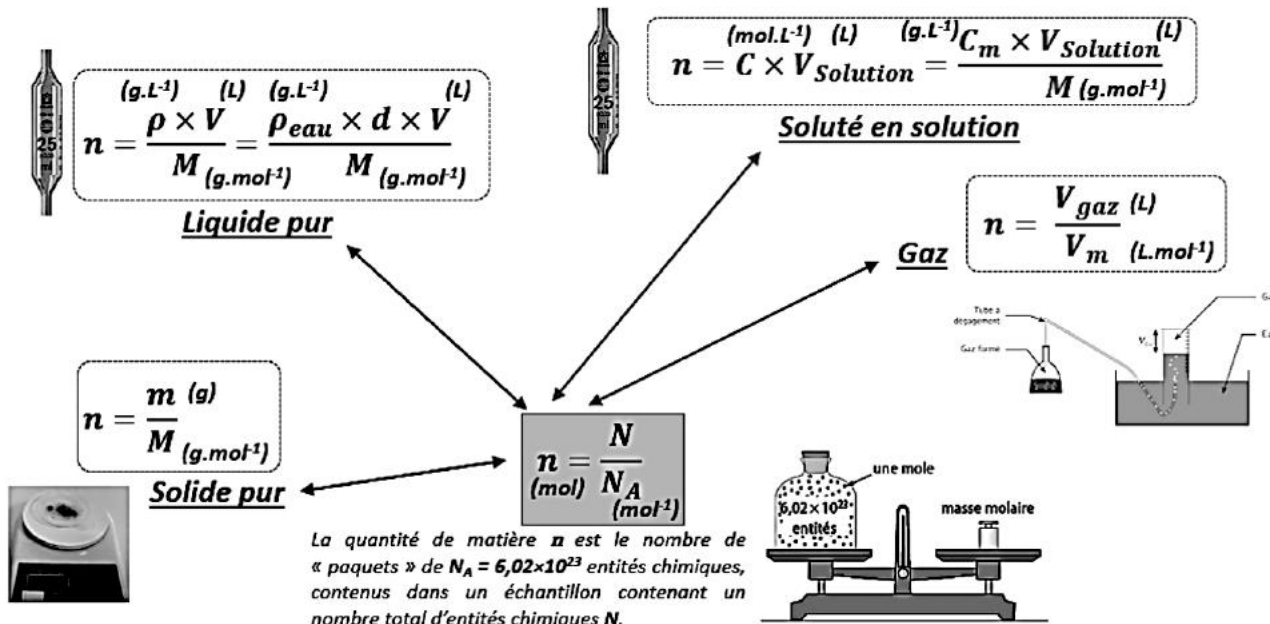


Dosages par titrage

« La précision est la politesse de la science. » — Gaston Bachelard

1 Déterminer des quantités de matière

Au laboratoire, on ne dispose pas d'appareil permettant de mesurer directement une quantité de matière. En pratique, comment peut-on alors déterminer une quantité de matière n ? (Voir fiche méthode 2)



2 Caractéristiques d'une solution

2.1 Titre massique

Le titre massique t d'une solution indique la proportion de soluté qu'elle contient en masse. Il est égal au rapport entre la masse de soluté et la masse totale de la solution. Le titre massique est sans unité et peut aussi s'exprimer en pourcentage.

$$t = \frac{m_{soluté}}{m_{solution}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} t \text{ le titre massique sans unité (ou } \times 100 \text{ en \%)} \\ m_{soluté} \text{ la masse de soluté dissout dans la solution (en g)} \\ m_{solution} \text{ la masse totale de solution (en g)} \end{cases}$$

2.2 Masse volumique et densité – Rappel de seconde

La masse volumique d'une solution est le rapport entre sa masse et son volume.

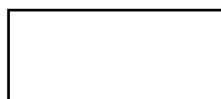
$$\rho = \frac{m_{solution}}{V_{solution}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \rho \text{ la masse volumique (eng. L}^{-1}\text{)} \\ m_{solution} \text{ la masse de la solution (eng)} \\ V_{solution} \text{ le volume de la solution (enL)} \end{cases}$$

La densité d'une solution compare sa masse volumique à celle de l'eau :

$$d = \frac{\rho_{solution}}{\rho_{eau}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} d \text{ la densité (sans unité)} \\ \rho_{solution} \text{ la masse volumique de la solution (eng. L}^{-1}\text{)} \\ \rho_{eau} \text{ la masse volumique de l'eau (eng. L}^{-1}\text{)} \end{cases}$$

2.3 Lien avec la concentration molaire en soluté d'une solution

Il existe une relation permettant de relier le titre massique t et la concentration molaire c d'une solution (exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).



$$c = \frac{t \times \rho_{\text{solution}}}{M_{\text{soluté}}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} t \text{ le titre massique (sans unité)} \\ \rho_{\text{solution}} \text{ la masse volumique de la solution (en g. L}^{-1}\text{)} \\ M_{\text{soluté}} \text{ la masse molaire du soluté (en g. mol}^{-1}\text{)} \\ c \text{ concentration molaire de la solution (en mol. L}^{-1}\text{)} \end{cases}$$

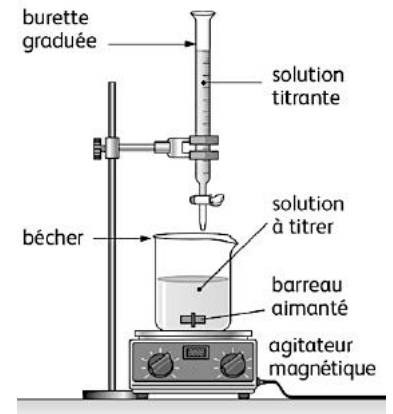
3 Définitions

Un **dosage par titrage** (ou simplement titrage) permet de déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution grâce à une réaction chimique.

La réaction utilisée doit être **rapide, totale et unique** : on l'appelle la **réaction support du titrage**.

Unique (ou sélective) signifie une seule réaction a lieu entre l'espèce titrée et l'espèce titrante. → Il n'y a pas de réactions parasites.

Lors d'un titrage, une espèce chimique à doser, de concentration **inconnue** (appelée **espèce à titrer A**), réagit avec une espèce chimique de concentration **connue**, appelée **espèce titrante B**.



4 Équivalence lors du titrage

Lors d'un titrage, on ajoute progressivement, à l'aide d'une burette, une solution titrante B dans un volume V_A de solution contenant l'espèce à titrer A, placée dans un bécher.

Au fur et à mesure de l'ajout, l'espèce A réagit avec l'espèce B.

L'**équivalence** est atteinte lorsque l'espèce à titrer et l'espèce titrante ont été introduites dans les **proportions stœchiométriques** de la réaction : les deux réactifs sont alors entièrement consommés et sont limitants.

Il reste dans le bécher à l'équivalence **le solvant** (souvent l'eau), **les produits de la réaction** (ions ou molécules formées) et éventuellement des **ions spectateurs** (ex. Na^+ , Cl^-).

4.1 Écriture chimique :

On considère la réaction support du titrage : $a A + b B \rightarrow c C + d D$

Quantités de matière à l'équivalence :

- $n_0(A)$: quantité initiale de l'espèce à titrer A
- $n_E(B)$: quantité de l'espèce titrante B ajoutée à l'équivalence
- x_E l'avancement de la réaction à l'équivalence.

A l'équivalence, les réactifs A et B sont intégralement consommés :

$$n_0(A) - a \cdot x_E = 0$$

$$n_E(B) - b \cdot x_E = 0$$

$$\Rightarrow x_E = \frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b}$$

👉 Cette relation permet de relier la quantité initiale d'espèce à titrer à la quantité de titrant versée à l'équivalence.

	a A	+ b B	→ c C	+ d D
Initial	$n_0(A)$	0	0	0
Intermédiaire	$n_0(A) - a x$	$n(B) - b x = 0$	$c x$	$d x$
Equivalence	$n_0(A) - a x_E = 0$	$n_E(B) - b x_E = 0$	$c x_E$	$d x_E$

Grâce à cette relation, on peut déterminer la concentration $C(A)$ de l'espèce A dans la solution à titrer à partir de la concentration $C(B)$ de la solution titrante et du volume de titrant versé à l'équivalence $V_E(B)$.

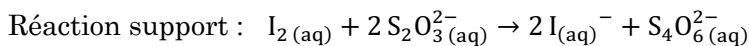
On obtient alors :

$$\frac{C(A) \times V_O(A)}{a} = \frac{C(B) \times V_E(B)}{b} \quad \text{et donc} \quad C(A) = \frac{a \times C(B) \times V_E(B)}{b \times V_O(A)}$$

Application 1 : titrage de diiode

On dose une solution de diiode $I_{2(aq)}$ de volume $V_0(I_2) = 10,0$ mL et de concentration inconnue $C(I_2)$.

On réalise le titrage avec une solution de thiosulfate $S_2O_3^{2-(aq)}$ de concentration $C(S_2O_3^{2-}) = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



La solution de I_2 est jaune/brune. Les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$, tétrathionate $S_4O_6^{2-}$ et iodure I^- sont incolores.

On observe que la couleur jaune/brune disparaît brusquement à : $V_E(S_2O_3^{2-}) = 12,6$ mL. (volume de thiosulfate versé).

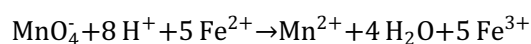
1. Pourquoi la solution est-elle colorée au départ ?
2. Que signifie "disparition de la couleur" pendant le titrage ?
3. Expliquer comment le changement de couleur permet de repérer l'équivalence.
4. Quelle est la concentration de I_2 ?

Application 2 : titrage maganimétrique

Pour titrer les ions Fe^{2+} (de couleur légèrement verdâtre), on utilise une solution contenant des ions permanganate MnO_4^- , de couleur violette (magenta).

1. Faire un schéma du montage de titrage en précisant clairement :
 - le réactif titré ;
 - le réactif titrant.
2. Quel est le réactif limitant avant l'équivalence ? Quel est le réactif limitant après l'équivalence ?

La réaction support du titrage est :



Les ions permanganate MnO_4^- sont violets, tandis que les ions Fe^{2+} donnent une coloration verdâtre en solution aqueuse. Les autres espèces chimiques intervenant dans cette réaction ne sont pas colorées.

3. Comment peut-on repérer l'équivalence lors de ce titrage ?
4. Répondre au QCM ci-dessous.

Pour chaque question, indiquer la (ou les) bonne(s) réponse(s).	A	B	C
1. Le réactif titrant est le réactif :	dont on connaît la concentration.	dont on cherche la concentration.	placé le plus souvent dans la burette graduée.
2. L'équation de la réaction support du titrage des ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ par les ions permanganate $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$ s'écrit : $5 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 5 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell)$ À l'équivalence de ce titrage :	$\frac{n_0(\text{Fe}^{2+})}{5} = \frac{n_E(\text{MnO}_4^-)}{1}$	$\frac{n_E(\text{Fe}^{2+})}{5} = \frac{n_0(\text{MnO}_4^-)}{1}$	$\frac{n_0(\text{Fe}^{2+})}{1} = \frac{n_E(\text{MnO}_4^-)}{5}$
3. Lors d'un titrage suivi par colorimétrie, à l'équivalence :	le réactif titré est limitant.	le réactif titrant est limitant.	un changement de couleur se produit dans le bécher.

5. Donner la relation permettant de déterminer la concentration de la solution titrée.

5 Titrage avec suivi d'une grandeur physique

Lors d'un titrage, on peut repérer l'équivalence en suivant l'évolution d'une grandeur physique du milieu réactionnel, par exemple :

- le pH 📈,
- la conductivité ⚡

5.1 Titrage pH-métrique

Lorsque la réaction support du titrage est une réaction acido-basique, on peut suivre l'évolution du pH de la solution au cours du titrage : on parle alors de titrage pH-métrique. Au fur et à mesure que l'on ajoute la solution titrante, le pH varie progressivement.

➡ À l'équivalence, on observe une variation brutale du pH, appelée **saut de pH**.

🇫🇷 Détermination de l'équivalence

On trace la courbe : $\text{pH} = f(V)$ où V est le volume de solution titrante versé.

💠 Méthode des tangentes parallèles

Cette méthode graphique permet de déterminer :

- le volume à l'équivalence V_E ,
- le pH à l'équivalence pH_E .

📖 Remarque (méthode avancée)

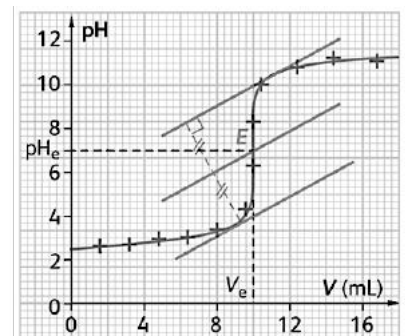
Une autre méthode consiste à exploiter la courbe dérivée : $\frac{d(\text{pH})}{dV} = f(V)$

📌 Le volume équivalent V_E correspond alors à l'abscisse du maximum (pic) de cette courbe.

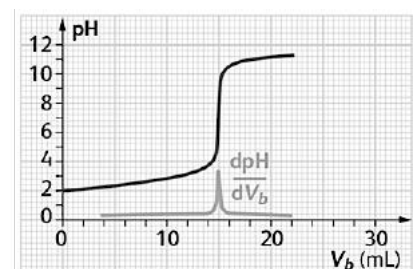
⚠ Cette méthode n'est fiable que si l'on a mesuré un grand nombre de valeurs de pH, en particulier au voisinage de l'équivalence.

🌀 Phrase-clé à retenir (Terminale)

Dans un titrage pH-métrique, l'équivalence est repérée par un saut de pH sur la courbe $\text{pH}=f(V)$.

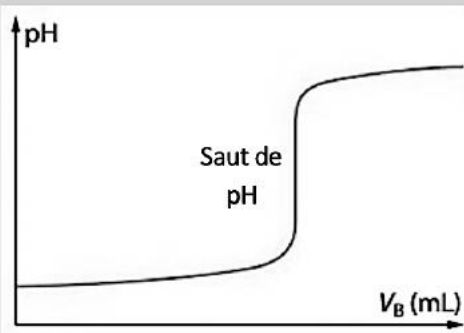
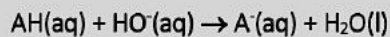


Courbe de titrage pH-métrique de l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$) par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}), \text{HO}^-(\text{aq})$) et construction des tangentes parallèles.

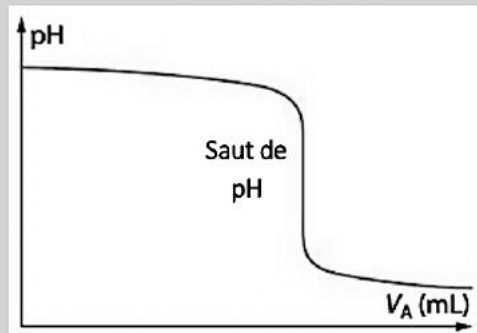
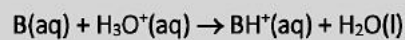


Courbe de titrage pH-métrique de l'acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{NO}_3^-(\text{aq})$) par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}), \text{HO}^-(\text{aq})$) et tracé de la courbe dérivée.

Titration pH-métrique d'une espèce **acide** notée **AH** par une **base forte** (ex. ion hydroxyde HO^- provenant de la soude NaOH) :



Titration pH-métrique d'une **base** notée **B** par une **acide fort** (ex. ion oxonium H_3O^+ provenant de l'acide chlorhydrique HCl) :

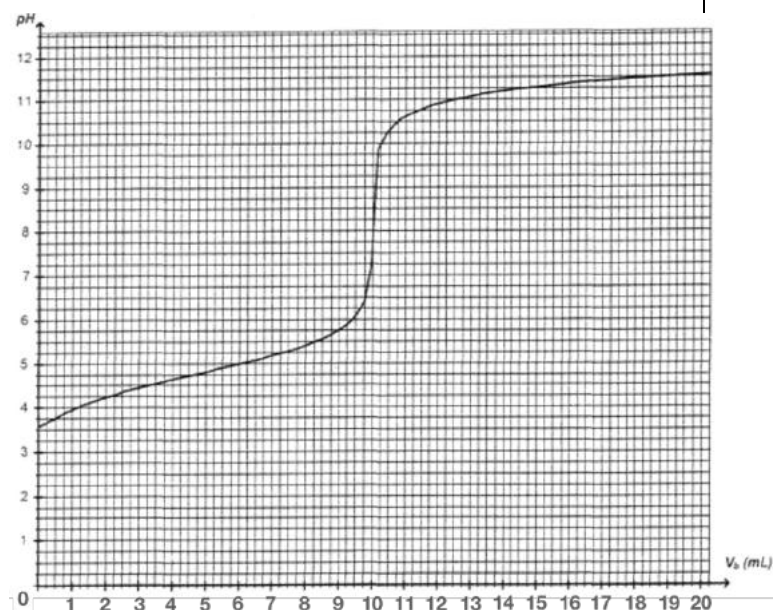


Application 3 : titrage pH-métrique d'un acide par une base

On titre un volume $V_0(\text{A}) = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide carboxylique R-COOH , de concentration molaire $C(\text{A})$, par une solution aqueuse S_B d'hydroxyde de sodium, contenant les ions $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{HO}^-(\text{aq})$, de concentration molaire $C(\text{B}) = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On note $V_E(\text{B})$ le volume de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.

1. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.
2. Déterminer graphiquement le volume $V_E(\text{B})$ de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence. (Les traits de construction devront apparaître sur la courbe ci-contre.)
3. En déduire la valeur de la concentration molaire $C(\text{A})$ de l'acide carboxylique titré.



Application 4 : pH à demi-équivalence

Exprimer les quantités de matière d'un mono-acide AH et de sa base conjuguée A^- dans le mélange réactionnel lorsque le volume de soude versé est égal à $\frac{V_E}{2}$. En déduire la relation entre les concentrations $[\text{AH}]$ et $[\text{A}^-]$ à la demi-équivalence.

Montrer que, lors du titrage de cet acide faible AH par une base forte (par exemple par l'hydroxyde de sodium), le pH au demi-équivalence est égal au $\text{p}K_a$ de l'acide. On rappelle la relation d'Henderson :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right).$$

5.2 Titration conductimétrique ⚡

Lorsque l'on suit l'évolution de la conductivité σ d'une solution au cours d'un titrage, on réalise un titrage conductimétrique.

👉 La conductivité dépend de la présence d'ions dans la solution et de leur capacité à conduire le courant électrique.

🧑‍🔬 Quand utilise-t-on un titrage conductimétrique ?

Un titrage conductimétrique est utilisé lorsque la réaction support du titrage :

- met en jeu des espèces ioniques 🧪,
- dont les conductivités molaires ioniques λ_i sont différentes.

📌 Ces différences permettent d'observer une variation nette de la conductivité au cours du titrage.

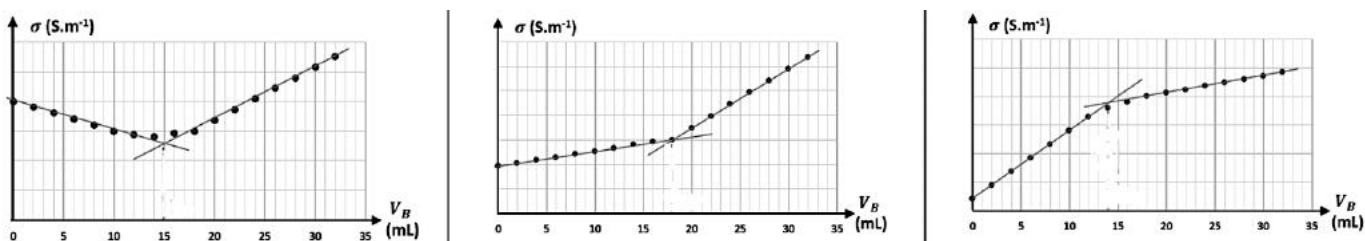
📌 Repérage de l'équivalence

On trace la courbe : $\sigma = f(V)$ où V est le volume de solution titrante versé.

👉 À l'équivalence, on observe un changement de pente de la courbe de conductivité :

- une pente avant l'équivalence,
- une pente différente après l'équivalence.

📌 L'intersection de ces deux portions de droite permet de repérer le volume équivalent V_E . Exemples :



🗨️ Phrase-clé à retenir

En titrage conductimétrique, l'équivalence est déterminée par l'intersection des deux droites modélisant la courbe avant et après l'équivalence.

🧑‍🔬 Interprétation qualitative d'une courbe de titrage conductimétrique

Le changement de pente observé sur la courbe s'explique par la nature des ions présents dans la solution et par leur conductivité ionique molaire. Pour comprendre l'allure de la courbe, il faut procéder en trois étapes :

1 Inventaire des ions présents

Lister toutes les espèces ioniques présentes dans le milieu réactionnel :

- ions qui réagissent,
- ions spectateurs (qui ne participent pas à la réaction mais conduisent le courant).
- ions produits par la réaction

2 Évolution des concentrations

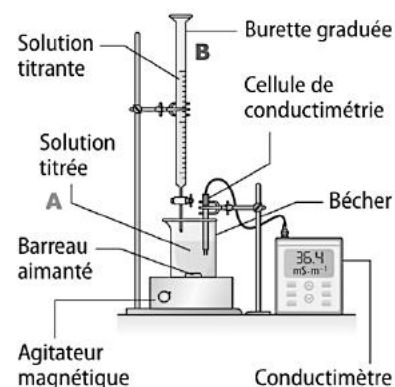
Décrire qualitativement comment évoluent les concentrations des ions :

- avant l'équivalence,
- après l'équivalence.

📌 Cette étape peut être résumée efficacement à l'aide d'un tableau.

3 Prédiction de l'évolution de la conductivité

On utilise la loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum \lambda_i [\text{ion}_i]$ et notamment les conductivités molaires ioniques, pour prévoir l'évolution de la conductivité σ avant et après l'équivalence, et ainsi expliquer le changement de pente de la courbe. On ne considère que les ions dont la quantité varie avant ou après l'équivalence.



Les seuls ions très conducteurs sont les ions hydroxyde HO^- et oxonium H_3O^+ , dont les conductivités molaires ioniques sont 4 à 5 fois plus élevées que celles des autres ions.

Cette particularité s'explique par leur mode de déplacement dans l'eau : contrairement aux autres ions, qui se déplacent par diffusion classique, les ions HO^- et H_3O^+ se déplacent par un mécanisme de "saut de proton". Le proton est ainsi transféré rapidement d'une molécule d'eau à l'autre au sein du réseau de liaisons hydrogène, ce qui rend leur mobilité exceptionnellement élevée et explique leur forte conductivité.

Exemple : dosage du chlorure de sodium (Cl^- ; Na^+) par du nitrate d'argent (NO_3^- ; Ag^+).

Réaction de support de titrage : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$

1 Inventaire des ions présents

Les ions présents dans le milieu réactionnel sont : Ag^+ et Cl^- (réactifs), ainsi que Na^+ et NO_3^- (ions spectateurs).

2 Évolution des concentrations

Ion	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
Na^+	= (stable)	= (stable)
Cl^-	Diminue ↘	= 0
NO_3^-	Augmente ↗	Augmente ↗
Ag^+	= 0	Augmente ↗

3 Prédiction de l'évolution de la conductivité

Avant équivalence

- apparition d'un ion NO_3^- peu conducteur : $\lambda(\text{NO}_3^-) = 7,2 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

- disparition d'un ion Cl^- peu conducteur : $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

👉 pente négative modérée car $\lambda(\text{Cl}^-) > \lambda(\text{NO}_3^-)$

Après équivalence

- apparition d'un ion NO_3^- peu conducteur : $\lambda(\text{NO}_3^-) = 7,2 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

- apparition d'un ion Ag^+ peu conducteur : $\lambda(\text{Ag}^+) = 6,2 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

👉 pente positive forte

📌 Application 5 Titrage conductimétrique de l'acide éthanoïque

On titre une solution d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ par une solution d'hydroxyde de sodium ou soude ($\text{Na}^+(\text{aq}), \text{HO}^-(\text{aq})$).

Réaction support : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Données : $\lambda(\text{Na}^+) = 5,0 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{HO}^-) = 20,0 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,0 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

Volume de solution d'acide éthanoïque : $V_0(\text{A}) = 20,0 \text{ mL}$

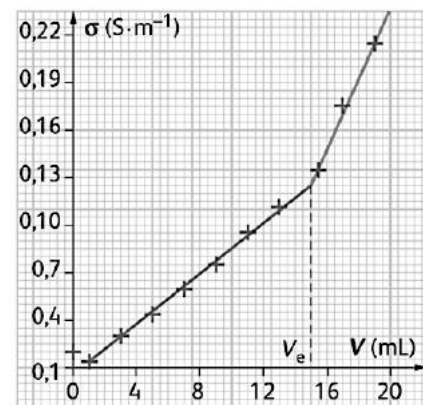
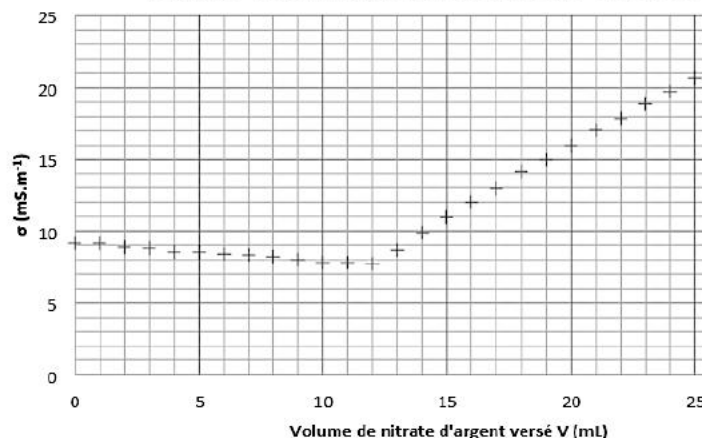
Concentration de la solution de soude : $C(\text{B}) = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Le graphe expérimental $\sigma = f(V)$ (conductivité en fonction du volume V de soude versé) ci-contre montre un « coude » pour un volume de 15 mL.

1. Allure : expliquer pourquoi les deux droites sont croissantes, et pourquoi la pente est plus forte après l'équivalence.

2. Déterminer $C(\text{A})$ (concentration de l'acide éthanoïque).

Dosage conductimétrique des ions chlorure



Courbe de titrage conductimétrique d'une solution d'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium.

✓ Application 6 Interprétations des courbes de titrage conductimétrique

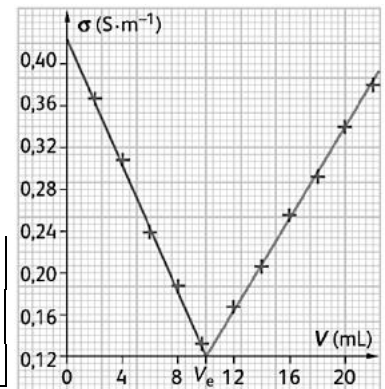
Interpréter qualitativement la courbe de titrage conductimétrique d'une solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-) par une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+ , HO^-) (courbe ci-contre).

Données :

$$\lambda(\text{Na}^+) = 5,0 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda(\text{HO}^-) = 20,0 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$



Plan de travail

QCM interactif : <http://www.hatier-clic.fr/pct099>

Exigences et capacités exigibles du Chapitre 8 : Dosages par titrage	Exercices + TP	Exercices Hatier (1)
Titrage colorimétrique (Rappel)	A0	
Savoir utiliser le lien entre titre massique et concentration d'une solution.	TP1 TP2	28 p.104
Pouvoir donner la composition d'une solution après ajout d'une solution titrante. Savoir exploiter un titrage pour déterminer une concentration ou une quantité de matière.	Application 1 Application 2 Application 3 Application 4	26 p.103 29, 31 et 32 p.104 34 et 38 p.105 40 p.106 41 p.106 47 p.108 49 p.109
Être capable de justifier qualitativement l'évolution de la pente dans un titrage conductimétrique.	Application 4 Application 5 TP2 Exercice 3	32 p.104 50 p.109
Représenter, à l'aide d'un langage de programmation, l'évolution des quantités de matière des espèces en fonction du volume de solution titrante versé.	Exercice 1 Exercice 2	
Résolution de problème		51 p.110

¹ Les exercices ne seront pas tous corrigés, mais les corrections de ceux non corrigés en classe seront mises sur Google Classroom.

Exercice 1 : Additif alimentaire pour les agneaux

Amérique Nord 2021

D'après le site *des partenaires de la production ovine en France (inn-ovin.fr)*, l'ajout quotidien de chlorure d'ammonium à l'alimentation des agneaux, à raison de 300 mg (à 10 % près) par kilogramme de masse corporelle, est une solution efficace pour prévenir de la maladie lithiase urinaire ou gravelle. Le chlorure d'ammonium est en effet un acide qui permet d'abaisser le pH des urines pour le bien-être des animaux.

Un éleveur administre chaque jour, à un agneau de 24 kg, un litre de solution de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) qu'il a préparé lui-même.

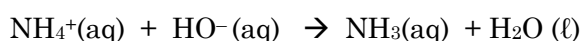
On souhaite vérifier que la préparation de l'éleveur est conforme à la préconisation du site *des partenaires de la production ovine en France*.

Donnée : masse molaire du chlorure d'ammonium solide $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$: $M = 53,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

A. Réalisation du titrage

On réalise le titrage conductimétrique d'un volume $V_A = 10,00 \text{ mL}$ de la solution préparée par l'éleveur, diluée avec $V_{\text{eau}} = 200 \text{ mL}$ d'eau distillée, par une solution titrante d'hydroxyde de sodium de concentration apportée en quantité de matière $C_B = (0,100 \pm 0,002) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'équation de la réaction modélisant la transformation chimique mise en jeu lors du titrage est la suivante :



On obtient la courbe suivante :

- Exprimer, en fonction des données, la concentration C_A en quantité de matière apportée de chlorure d'ammonium de la solution préparée par l'éleveur, puis calculer sa valeur.

L'incertitude type sur la valeur de la concentration obtenue satisfait à la relation :

$$U(C_A) = C_A \times \sqrt{\left(\frac{U(C_B)}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{\text{eq}})}{V_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_A)}{V_A}\right)^2}$$

L'incertitude type sur le volume à l'équivalence est estimée à $U(V_{\text{eq}}) = 0,1 \text{ mL}$.

Les incertitudes notées sur la verrerie sont : burette de 25 mL : $\pm 0,05 \text{ mL}$;

pipette jaugée de 10 mL : $\pm 0,02 \text{ mL}$ et éprouvette graduée de 250 mL : $\pm 1 \text{ mL}$

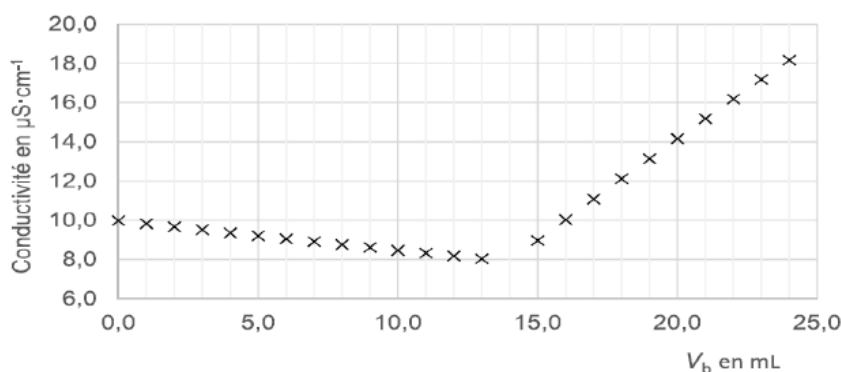
- Proposer un encadrement de la concentration de la solution préparée par l'éleveur.
- Déterminer la masse de chlorure d'ammonium apportée par l'éleveur quotidiennement à l'agneau et comparer ce résultat à la valeur préconisée par le site *des partenaires de la production ovine en France*.

B. Simulation du titrage.

Pour simuler l'évolution des quantités de matières de cinq espèces chimiques présentes en solution lors du titrage précédent : NH_4^+ ; HO^- ; Cl^- ; Na^+ et NH_3 on utilise un programme en langage Python.

Dans ce programme, les quantités de matière sont notées n_A , n_B , n_C , nS_A et nS_B .

Titrage conductimétrique de la solution de chlorure d'ammonium par la solution d'hydroxyde de sodium



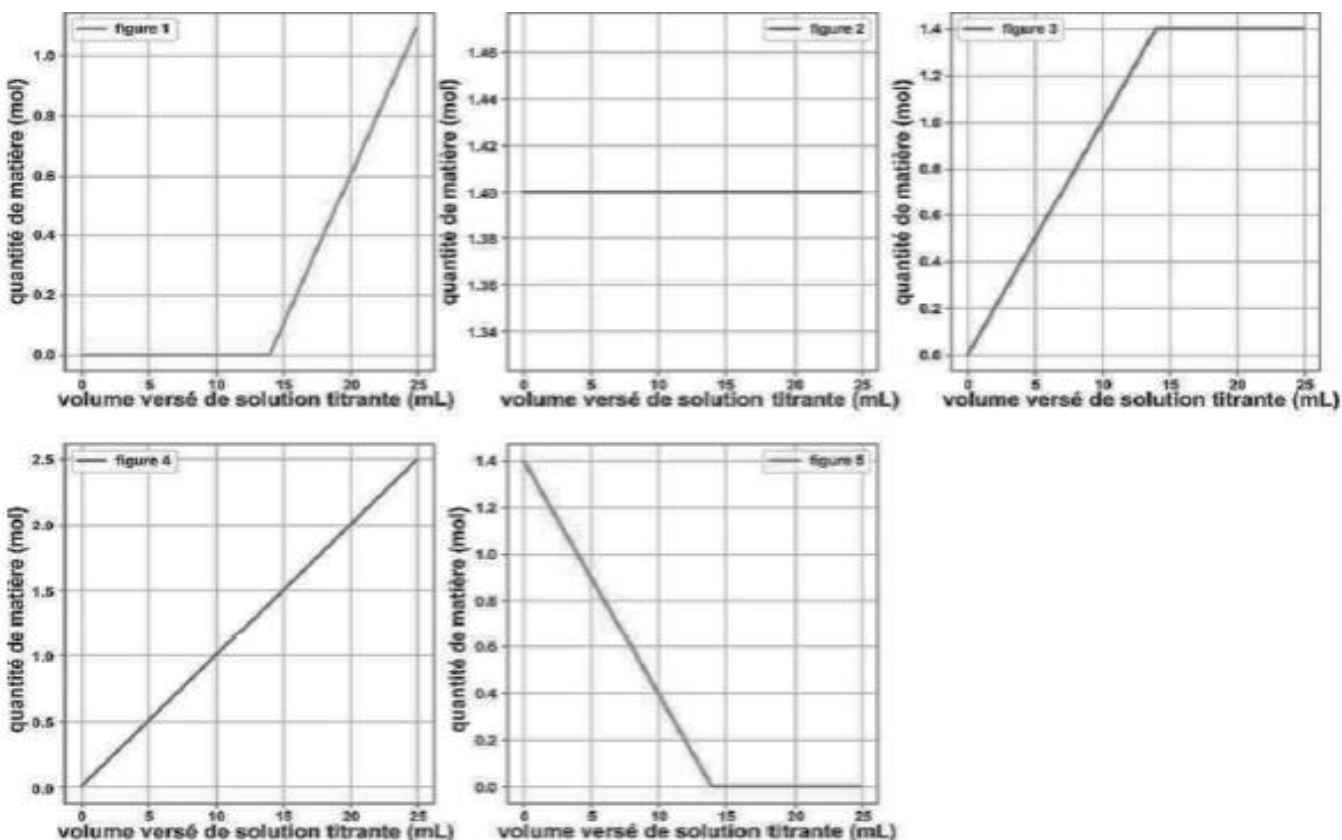
4. Compléter le code à écrire aux lignes 6, 7 et 8.
5. Identifier les espèces qui correspondent aux variables nS_A et nS_B.
6. Repérer le ou les instructions du programme qui correspondent aux calculs des quantités de matière de chaque espèce chimique (HO⁻, NH₄⁺, NH₃, Cl⁻ et Na⁺) avant et après l'équivalence.

Chacun des cinq graphiques suivants, obtenus à l'aide du programme en langage Python représente l'évolution de la quantité de matière d'une des espèces chimiques en fonction du volume versé de solution titrante.

```

1 # Simulation du titrage dont la réaction support est de la forme
2 # a A + b B -> c C + H2O
3 # a, b, c et d sont les coefficients stoechiométriques
4 from matplotlib import pyplot as plt
5
6 a=      # nombre stoechiométrique de l'espèce à titrer A COMPLETER
7 b=      # nombre stoechiométrique de l'espèce titrante A COMPLETER
8 c=      # nombre stoechiométrique du produit de la réaction A COMPLETER
9 Ca=0.14 # concentration de la solution à titrer (mol/L)
10 Va=10.0 # volume de la solution à titrer (mL)
11 Cb=0.10 # concentration de la solution titrante (mol/L)
12 Veq=    # Calcul du volume à l'équivalence (mL) A COMPLETER
13 pasVb=0.1
14 nA,nB,nC,nS_A,nS_B=[],[],[],[],[]
15 v=[i/10 for i in range(250)]
16 for Vb in v:
17     if Vb<Veq:
18         nA.append(Ca*Va-Cb*Vb*a/b)
19         # A COMPLETER AVEC LE CALCUL DE nB
20         nC.append(c/b*Cb*Vb)
21         nS_A.append(Ca*Va)
22         nS_B.append(Cb*Vb)
23     else:
24         nA.append(0)
25         nB.append(Cb*Vb-Cb*Veq)
26         nC.append(c/b*Cb*Veq)
27         nS_A.append(Ca*Va)
28         nS_B.append(Cb*Vb)
    
```

7. En justifiant explicitement le raisonnement, indiquer pour chaque graphe l'espèce chimique correspondante.



8. Compléter le code des lignes 12 et 19.
9. Comment modifier le programme Python précédent pour simuler la courbe de titrage conductimétrique $\sigma = f(V_B)$ en connaissant les conductivités molaires ioniques des ions présents λ_i ?

Les eaux souterraines du littoral contenues dans les nappes phréatiques sont essentielles tant pour les activités humaines que pour l'environnement, mais les intrusions d'eau de mer dans ces nappes peuvent engendrer des pollutions irréversibles. Ce risque d'intrusion saline augmente en raison d'une exploitation excessive par pompage des eaux souterraines afin de faire face à une population qui ne cesse d'augmenter sur le littoral.

Ainsi, une surveillance de la qualité des eaux souterraines sur la bordure du littoral est nécessaire afin d'éviter ce risque d'intrusion d'eau saline dans la nappe phréatique.

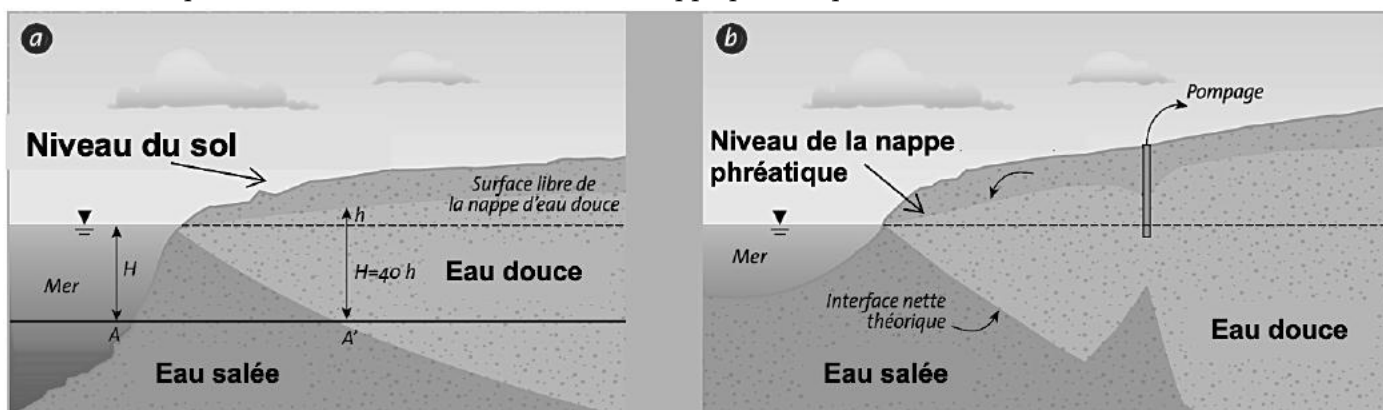


Figure 1 : Lors de l'exploitation d'un forage dans une nappe phréatique côtière, un cône de rabattement se forme au niveau de la surface de la nappe, qui modifie l'interface entre l'eau douce et l'eau salée.

L'objectif de cet exercice est de déterminer la concentration en masse en ion chlorure d'un prélèvement d'eau afin de prévenir une éventuelle intrusion d'eau marine dans la nappe souterraine.

A. L'eau salée de la mer Méditerranée

Des classes de concentrations peuvent être définies en fonction des teneurs en ions chlorure :

Concentration en masse d'ions chlorure (mg.L ⁻¹)	Inférieure à 50	Entre 50 et 200	Entre 200 et 500	Supérieure à 500
Observations	Absence de contamination	Concentration dite « naturelle », l'eau est potable	L'eau ne peut pas être utilisée pour la production d'eau potable. Sauf cas exceptionnel, de telles concentrations ne sont pas naturelles	Importante contamination de l'ouvrage par les ions chlorure

A.1. Citer la valeur de la concentration minimale en masse c_m en ion chlorure $Cl_{(aq)}$ à partir de laquelle on peut considérer que l'eau souterraine est contaminée par une intrusion d'eau de mer la rendant non potable.

A.2. Données : Masses molaires atomiques (en g.mol⁻¹)

$Cl_{(aq)}$	$Na_{(aq)}^+$	$Mg_{(aq)}^{2+}$
35,5	23,0	24,3

Nous allons, dans un premier temps, déterminer la concentration en masse en ion chlorure de l'eau de la mer Méditerranée. La présence des ions chlorure Cl^- est principalement due à la dissolution du chlorure de sodium $NaCl_{(s)}$ dans l'eau mais le chlorure de magnésium participe aussi à la salinité de l'eau de mer.

L'équation de la réaction modélisant la dissolution du chlorure de magnésium $MgCl_{2(s)}$ dans l'eau est : $MgCl_{2(s)} \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 2 Cl_{(aq)}$

A.2.1. Sachant que la concentration en quantité de matière de chlorure de magnésium $MgCl_{2(s)}$ dans l'eau de mer vaut $c = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, déterminer la concentration en quantité de matière en ions chlorure $Cl_{(aq)}$ apportés par $MgCl_{2(s)}$, notée $[Cl_{(aq)}]$.

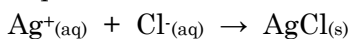
A.2.2. La concentration en masse en ions chlorure $\text{Cl}^-_{(aq)}$ apportés par le chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(s)}$ dans l'eau a pour valeur $c_m = 16,5 \text{ g.L}^{-1}$. Déterminer alors la concentration totale en masse en ions chlorure dans la mer Méditerranée.

B. Titrage des ions chlorure de l'eau douce des eaux souterraines

La concentration en masse en ions chlorure de l'eau douce qui se trouve proche de la zone de pompage doit être surveillée. Pour cela, un prélèvement d'eau de 50,0 mL est effectué au niveau du pompage.

On titre ensuite les ions chlorure de cette solution d'eau par une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$) de concentration en quantité de matière $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le titrage est suivi par conductimétrie. L'équation de la réaction support du titrage est :



Données : Conductivités molaires ioniques à 25°C ($\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$)

$\lambda_{\text{Cl}^-_{(aq)}}$	$\lambda_{\text{Ag}^+_{(aq)}}$	$\lambda_{\text{NO}_3^-_{(aq)}}$
$76,3 \times 10^{-4}$	$71,4 \times 10^{-4}$	$61,9 \times 10^{-4}$

B.1. Identifier, parmi les trois courbes I, II et III proposées sur le graphique de la **figure 2** suivante, celle qui représente l'évolution simulée de la conductivité σ du mélange en fonction du volume V de solution de nitrate d'argent versé. Justifier votre réponse.

B.2. Le volume versé à l'équivalence est $V_E = 13,0 \text{ mL}$. En déduire si l'eau du prélèvement peut être utilisée pour l'alimentation en eau potable.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

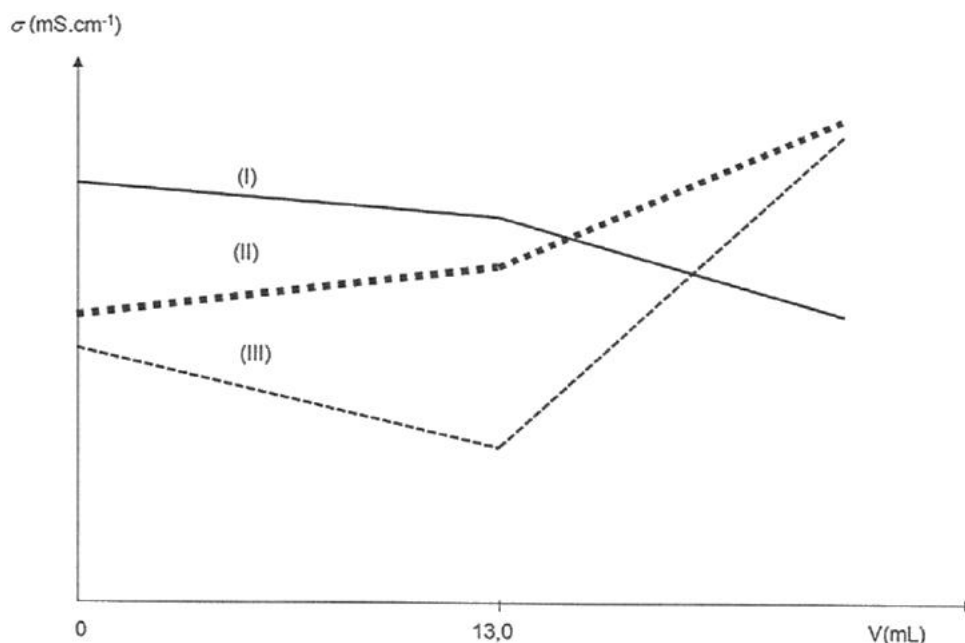


Figure 2 : Evolution simulée de la conductivité σ du mélange en fonction du volume V de solution de nitrate d'argent versé

C. Modélisation d'un titrage

Ce titrage peut être modélisé en utilisant le langage de programmation Python (extrait en **figure 3**). L'objectif est de visualiser l'évolution des quantités de matière des ions $\text{Ag}^+_{(aq)}$, des ions $\text{Cl}^-_{(aq)}$, et du produit $\text{AgCl}_{(s)}$ au cours du titrage (**figure 4**).

C.1. Les quantités de matière nA, nB et nC, mentionnées et calculées aux lignes 21, 22, 23, 28, 29 et 30 du programme Python (**figure 3**) sont représentées sur la **figure 4**. Grâce à cette dernière et avec justification, identifier les espèces chimiques A, B et C.

C.2. Compléter la ligne 15 du programme Python de la **figure 3** afin qu'il calcule la concentration en quantité de matière en ions chlorure.

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 # Définition des quantités de matière de A, B et C
5 nA=[]
6 nB=[]
7 nC=[]
8
9 # Conditions expérimentales
10 cB = 0.01 # Saisie de la concentration de la solution titrante (mol/L)
11 vA = 50 # Saisie du volume initial de solution titrée (mL)
12 VE = 13 # Saisie du volume équivalent (mL)
13
14 # Calcul de la concentration en quantité de matière en ions chlorure
15 cA = ?
16 print("Concentration en quantité de matière en ions chlorure = ",cA, "mol/L")
17
18 # Calcul des quantités de matière en mmol avant et à l'équivalence
19 # en fonction du volume V de solution titrante versé
20 def avant_Eqv(V) :
21     nA.append(cA*VA - cB*V)
22     nB.append(0)
23     nC.append(cB*V)
24
25 # Calcul des quantités de matière en mmol après l'équivalence
26 # en fonction du volume V de solution titrante versé
27 def apres_Eqv(V) :
28     nA.append(0)
29     nB.append(cB*V - cA*VA)
30     nC.append(cA*VA)

```

Figure 3 : Extrait du programme écrit en langage Python

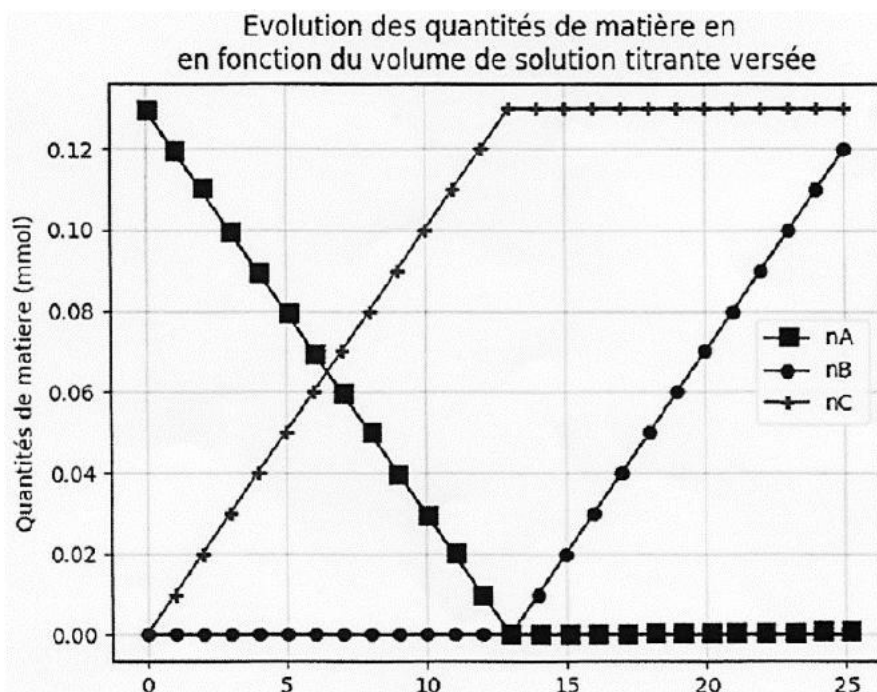


Figure 4 : Evolutions des quantités de matière des ions $\text{Ag}^+(\text{aq})$, des ions $\text{Cl}^-(\text{aq})$, et du produit $\text{AgCl}(\text{s})$ au cours du titrage obtenues à l'aide du programme écrit en langage Python

Exercice 3 : Arôme de vanille

2022 Centres étrangers 2 Jour 2

La vanilline est le constituant principal de l'essence de vanille. On se propose dans cet exercice de déterminer la masse de vanilline présente dans un arôme alimentaire de vanille Bourbon. Pour cela, on commence par préparer une solution de référence dont on détermine la concentration en vanilline par titrage suivi par conductimétrie. Cette solution de référence est ensuite utilisée pour réaliser un dosage par étalonnage utilisant la spectrophotométrie.

Données :

- masse molaire de la vanilline : 152 g mol^{-1} ;
- conductivités ioniques molaires :

Ion	H_3O^+	HO^-	Cl^-	Na^+	Vanillinate (V^-)
$\lambda \text{ (mS m}^2 \text{ mol}^{-1}\text{)}$	35	20	7,6	5,0	Inconnue

1. Préparation d'une solution de référence

On réalise la dissolution d'une faible quantité de vanilline commerciale, dans une solution aqueuse basique d'hydroxyde de sodium. On obtient une solution, notée S_1 . Dans cette solution S_1 , la vanilline, notée VH , a réagi avec les ions hydroxyde pour former l'ion vanillinate, noté V^- . L'équation de la réaction modélisant cette transformation chimique est la suivante :

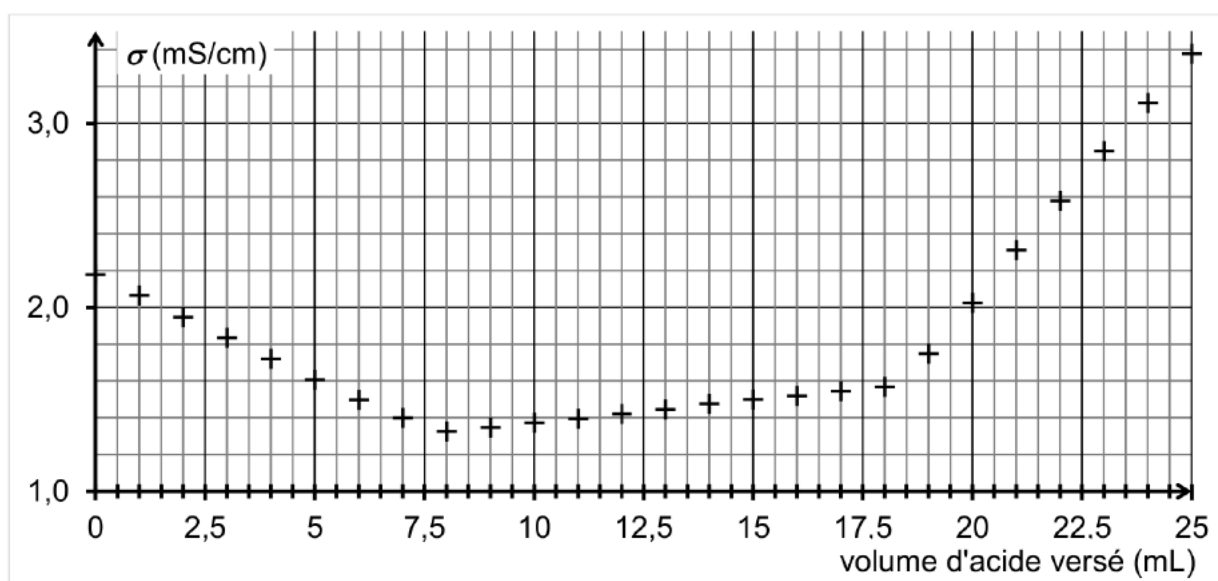


1. Identifier les deux couples acide/base mis en jeu lors de cette réaction.

Titrage de la solution de référence S_1

On réalise le titrage d'un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de solution S_1 , auquel on ajoute environ 150 mL d'eau distillée, par de l'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Le titrage est suivi par conductimétrie.

On obtient la courbe de suivi du titrage suivante :



Cette courbe fait apparaître trois phases distinctes :

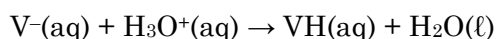
- première phase : titrage de l'excès des ions hydroxyde ;
- deuxième phase : titrage de la base conjuguée de la vanilline ;
- troisième phase : ajout d'acide en excès dans le milieu.

Première phase du titrage

2. Écrire l'équation de la réaction support du titrage qui a lieu lors de la première phase.
3. Déterminer graphiquement le volume d'acide nécessaire au titrage des ions hydroxyde.
4. Justifier la pente de la courbe lors de cette première phase.

Deuxième phase du titrage

L'équation de la réaction support du deuxième titrage peut s'écrire :



5. D'après l'allure de la courbe dans cette deuxième phase du titrage, indiquer si la conductivité ionique molaire de l'ion vanillinate (V^{-}) est inférieure, supérieure ou égale à celle des ions chlorure. Justifier.
6. Déterminer le volume d'acide nécessaire au seul titrage de l'ion vanillinate, en explicitant votre démarche.
7. En déduire la valeur de la concentration C_V en ions vanillinate dans la solution S_1 .

Dosage de la vanilline dans l'arôme alimentaire de vanille Bourbon

Protocole utilisé

- Placer 1,0 mL d'arôme alimentaire de vanille Bourbon dans une ampoule à décanter avec un peu d'eau.
- Extraire la vanilline présente dans la phase aqueuse à l'aide d'éthanoate d'éthyle et conserver la phase organique obtenue dans l'ampoule à décanter.
- Extraire la vanilline présente précédente avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.
- Transvaser la phase aqueuse obtenue dans une fiole jaugée de 250,0 mL et compléter au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium. On appelle S_2 cette solution.

On réalise alors les spectres d'absorption UV-visible :

- de la solution S_2 obtenue à l'aide du protocole ci-dessus ;
- d'une solution S_3 obtenue en diluant 1000 fois la solution de référence S_1 étudiée dans la deuxième partie.

La concentration en vanilline dans la solution S_3 est $C_{\text{val}} = 5,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On obtient les spectres ci-contre.

8. Les solutions S_2 et S_3 sont-elles colorées ? Justifier.
9. Estimer la masse de vanilline présente dans 1 litre d'arôme alimentaire, en supposant la loi de Beer-Lambert vérifiée par les solutions dans les conditions de l'expérience.

