

3. Dosages par titrage

Activités

p. 88 à 93

① Pourcentage massique et concentration

1. a. Pour mesurer la masse volumique de l'acide lactique, on pèse une fiole jaugée de 50,0 mL vide de masse m_1 . On introduit la solution commerciale dans la fiole jaugée jusqu'au trait de jauge. Puis on pèse la fiole jaugée contenant la solution de masse m_2 . On en déduit la masse m de la solution : $m = m_2 - m_1$ (on peut également obtenir cette masse m en mesurant la masse de la fiole jaugée contenant la solution à l'aide d'une balance préalablement tarée). On peut alors calculer la masse volumique ρ de la solution en effectuant le quotient de la masse m des 50,0 mL de solution par le volume V de 50,0 mL.

b. Valeurs obtenues :

$m_1 = 104,28 \text{ g}$, $m_2 = 43,84 \text{ g}$ d'où $m = 60,44 \text{ g}$.

c. On en déduit la valeur de la masse volumique :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{60,44}{50,0} = 1,21 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

D'où la valeur de la densité :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} = 1,2 \text{ car } \rho_{\text{eau}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}.$$

2. a. $n = c_1 V_1 = 0,60 \times 100,0 \times 10^{-3} = 6,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$
La masse d'acide lactique m à apporter vaut $m = nM$ (où $M = 90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la masse molaire de l'acide lactique). D'où $m = 6,0 \times 10^{-2} \times 90 = 5,4 \text{ g}$.

b. Par définition, le pourcentage massique $P = \frac{m}{m_0} = 0,9$

(lecture sur l'étiquette du doc. 2), d'où $m_0 = \frac{m}{P} = 6 \text{ g}$.

Comme $\rho = \frac{m_0}{V_0} = d\rho_{\text{eau}}$, on en déduit :

$$V_0 = \frac{m_0}{d\rho_{\text{eau}}} = \frac{6}{1,2 \times 1} = 5 \text{ mL}$$

c. Matériel à utiliser : pipette graduée de 5,0 mL (ou 10 mL) avec propipette pour le prélèvement et fiole jaugée de 100,0 mL pour la préparation de la solution.

Protocole de dilution :  Fiche 13 p. 611 (manuel de l'élève)

Bilan

- Pour lier pourcentage massique P et concentration en quantité de matière c d'une solution, il faut connaître la masse molaire M du soluté et la masse volumique ρ de la solution ou sa densité d .
- Le pourcentage massique P peut s'écrire comme le quotient $P = \frac{m}{m_0}$ de la masse m de soluté contenue dans une masse m_0 de solution.

On calcule la quantité de matière n de soluté dans la masse m par $n = \frac{m}{M}$.

On calcule le volume V_0 correspondant à la masse m_0 de solution par $V_0 = \frac{m_0}{\rho}$ (ou on utilise la densité d qui vérifie $d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}$, avec ρ_{eau} masse volumique de l'eau).

La concentration en quantité de matière de la solution est alors $c = \frac{n}{V_0} = \frac{m\rho}{Mm_0} = \frac{P\rho}{M}$.

Réciproquement, on a $P = \frac{cM}{\rho}$.

② Titrage pH-métrique

1. a. Réactif titrant : ion hydroxyde

Réactif titré : acide lactique

Couples acide base mis en jeu : acide lactique/ion lactate AH/A^- et eau/ion hydroxyde $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

Réaction support du titrage : $\text{AH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

b. La quantité de matière d'ions hydroxyde apportée à l'équivalence est $n = cV_E$ et est égale à la quantité de matière en acide lactique initialement présente dans le prélèvement de solution titrée d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage. D'où $c_1 V_1 = cV_E$ avec $c_1 = 0,60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_1 = 20,0 \text{ mL}$. On en déduit le volume équivalent

attendu $V_E = \frac{c_1 V_1}{c} = 12,0 \text{ mL}$.

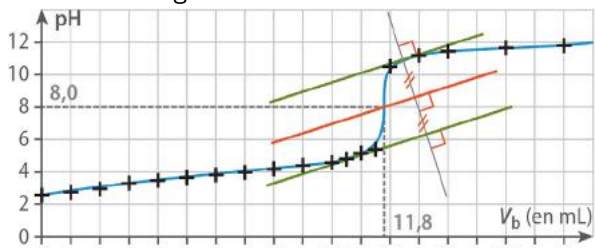
2. On note V_b le volume versé de solution titrante.

V_b (en mL)	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
pH	2,56	2,75	2,95	3,30	3,48	3,64	3,82

V_b (en mL)	7,0	8,0	9,0	10,0	10,5	11,0	11,5
pH	3,97	4,18	4,40	4,57	4,79	5,16	5,39

V_b (en mL)	12,0	13,0	14,0	16,0	18,0
pH	10,5	11,19	11,45	11,67	11,8

Courbe de titrage :



Par la méthode des tangentes, on trouve $V_E = 11,8 \text{ mL}$.

3. a. $c_{1\text{exp}} = \frac{1,00 \times 11,8}{20,0} = 5,90 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b. Dans l'activité 1, on a dilué un volume $V_0 = 5,0 \text{ mL}$ de solution commerciale S_0 pour obtenir un volume $V_1 = 100,0 \text{ mL}$ de solution S_1 de concentration c_1 (dilution au vingtième). On peut en déduire la concentration de la solution commerciale $c_{0\text{exp}}$ telle que : $c_{0\text{exp}} = 20 \times c_{1\text{exp}} = 11,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Dans un litre de solution, la masse d'acide lactique vaut $m = nM = 11,8 \times 90 = 1\,060 \text{ g}$.

Un litre de solution a également une masse m_0 de 1 200 g (la densité vaut 1,2) d'où le pourcentage massique $P = \frac{m}{m_0} = \frac{1\,060}{1\,200} = 0,88 = 88 \%$

(On retrouve $P = \frac{Mc_{0\text{exp}}}{\rho} = \frac{90 \times 20 \times c_{1\text{exp}}}{1\,200} = 1,5 \times c_{1\text{exp}}$)

Le pourcentage massique trouvé expérimentalement est proche de celui indiqué sur l'étiquette du doc. 2 de l'activité 1 (90 %).

Bilan

- Sources d'erreur : lors de la dilution de la solution commerciale, lors du prélèvement, de la lecture du volume équivalent et de la détermination graphique du volume équivalent, et erreur possible sur la concentration de la solution titrante.

- Amélioration : bien rincer la verrerie avec les solutions, resserrer les mesures autour du volume équivalent attendu. On peut réaliser un dosage de la solution titrante avant de réaliser le titrage.

③ Titrage conductimétrique

1. Soit V_a le volume versé de solution titrante.

V_a (en mL)	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
σ (en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1 951	1 869	1 736	1 624	1 479	1 368

V_a (en mL)	6,0	7,0	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
σ (en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1 253	1 147	1 039	1 012	953	953	951

V_a (en mL)	10,5	11	11,5	12	13	14
σ (en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1 078	1 157	1 263	1 568	1 901	2 160

V_a (en mL)	15	16	17	18	19	20
σ (en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	2 480	2 830	3 100	3 400	3 700	3 980

2. a. Réactif titré : $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ Réactif titrant : $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

Équation de la réaction : $\text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

b. Avant l'équivalence, le mélange réactionnel contient les ions Na^+ , HO^- et Cl^- .

À l'équivalence, le mélange réactionnel contient les ions Na^+ et Cl^- (on néglige l'autoprotolyse de l'eau).

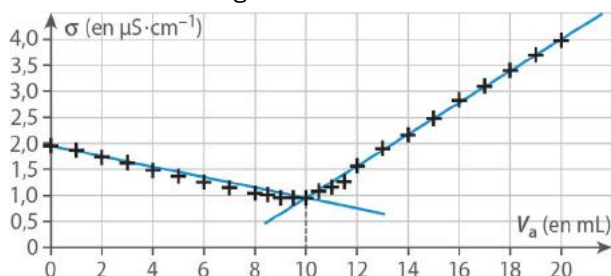
Après l'équivalence, le mélange réactionnel contient les ions Na^+ , H_3O^+ et Cl^- .

c. Avant l'équivalence, chaque ajout d'un ion H_3O^+ consomme un ion HO^- et apporte un ion Cl^- .

Comme $\lambda_{\text{Cl}^-} < \lambda_{\text{HO}^-}$, la conductivité de la solution diminue (droite décroissante).

Après l'équivalence, on ajoute dans la solution des ions H_3O^+ et Cl^- , la conductivité de la solution augmente (droite croissante).

3. a. Courbe de titrage :



Par lecture graphique, on trouve $V_E = 10,0$ mL (abscisse de l'intersection des 2 droites modélisées).

b. La quantité de matière d'ions oxonium apportée à l'équivalence est $n = cV_E$ et est égale à la quantité de matière en ions hydroxyde initialement présente dans le prélèvement de solution titrée d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage.

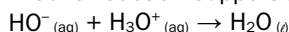
D'où $c_1V_1 = cV_E$ avec $V_E = 10,0$ mL, $c = 0,100$ mol·L⁻¹ et $V_1 = 10,0$ mL. Soit $c_1 = 1,00 \times 10^{-1}$ mol·L⁻¹.

Bilan

- On peut utiliser un suivi conductimétrique car la réaction support du titrage met en jeu des ions.
- On ajoute de l'eau pour pouvoir négliger la dilution lors de l'ajout de la solution titrante et obtenir des points de mesure proches de droites.

④ Évolutions des quantités de matière lors d'un titrage

1. a. Réactif titré : $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ Réactif titrant : $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
D'où la réaction support du titrage :



La quantité de matière d'ions oxonium apportée à l'équivalence est $n = cV_E$ et est égale à la quantité de matière d'ions hydroxyde initialement présente dans le prélèvement de solution titrée d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage.

D'où $c_1V_1 = cV_E$ et $V_E = \frac{c_1V_1}{c}$.

b. Avant l'équivalence, le mélange réactionnel ne contient pas d'ions oxonium (réactif limitant).

$\text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$				
Av.	Quantité de matière...	...de HO^-	...de H_3O^+	...de H_2O
	...apportée avant l'équivalence	c_1V_1	cV	solvant
$X_{\text{max}} = cV$...présente avant l'équivalence	$c_1V_1 - X_{\text{max}}$	$cV - X_{\text{max}} = 0$	solvant

Donc la quantité de matière en ions hydroxyde avant l'équivalence vaut $n = c_1V_1 - cV$.

Après l'équivalence, l'ion hydroxyde est le réactif limitant, sa quantité de matière dans le mélange réactionnel est nulle.

c. Après l'équivalence, le mélange réactionnel ne contient plus d'ions hydroxyde (réactif limitant).

$\text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$				
Av.	Quantité de matière...	...de HO^-	...de H_3O^+	...de H_2O
	...apportée avant l'équivalence	c_1V_1	$cV - cV_E$	solvant
$X_{\text{max}} = cV_E$...présente avant l'équivalence	$c_1V_1 - cV_E = 0$	$cV - cV_E$	solvant

d. La représentation de l'évolution de la quantité de matière n_{titrant} de réactif titrant (ion oxonium) en fonction du volume V est constituée de deux portions de droites :

- pour $0 \text{ mL} \leq V \leq V_E$, une droite constante d'ordonnée nulle (sa quantité de matière est nulle) ;
- pour $V_E \leq V \leq 25 \text{ mL}$, une droite d'équation $n_{\text{titrant}} = -cV_E + cV$ (pour tracer une droite, seuls deux points suffisent, que l'on obtient en calculant les quantités de matière de réactif titrant pour $V = V_E$ et $V = 25 \text{ mL}$).

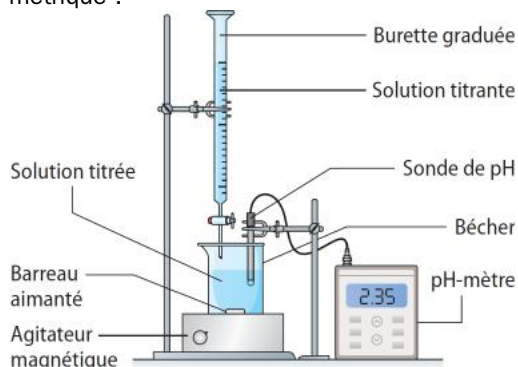
La représentation de l'évolution de la quantité de matière $n_{\text{titré}}$ de réactif titré (ion hydroxyde) en fonction du volume V est constituée de deux portions de droites :

- pour $0 \text{ mL} \leq V \leq V_E$, une droite d'équation $n_{\text{titré}} = c_1V_1 - cV$ (pour tracer une droite, seuls deux points suffisent, que l'on obtient en calculant les quantités de matière de réactif titrant pour $V = 0 \text{ mL}$ et $V = V_E$) ;
- pour $V_E < V \leq 25 \text{ mL}$, une droite constante d'ordonnée nulle (sa quantité de matière est nulle).

2. et 3. Voir les programmes Python modifiés, accessibles via le manuel numérique **enseignant**.

⑤ Titrage pH-métrique d'un produit ménager

1. a. Schéma légendé du montage du titrage pH-métrique :



a. Solution titrée : solution S_1 de lessive de soude commerciale diluée 100 fois.

Solution titrante : solution S d'acide chlorhydrique de concentration c .

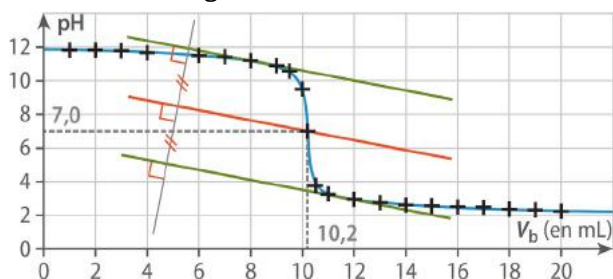
Réactif titré : $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ Réactif titrant : $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

Réaction support du titrage : $\text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

b. À l'aide du simulateur, on peut observer qu'en utilisant une solution titrante dix fois moins concentrée ou en prélevant un volume de solution titrée dix fois plus petit, le volume équivalent attendu n'est pas mesurable expérimentalement (il vaut 100 mL).

c. Il est préférable de diluer la solution d'hydroxyde de sodium pour éviter que la sonde pH-métrique ne trempe dans une solution de soude trop concentrée (doc. 2), ce qui peut donner des valeurs erronées de pH voire endommager l'électrode.

2. Courbe de titrage :



Par la méthode des tangentes, on détermine $V_E = 10,2 \text{ mL}$.

3. Soit c'_1 la concentration de la solution titrée de lessive de soude diluée cent fois et c_1 la concentration de la lessive de soude.

La quantité de matière d'ions oxonium apportée à l'équivalence est $n = cV_E$ et est égale à la quantité de matière en ions hydroxyde initialement présents dans le prélèvement de solution titrée d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage.

D'où $c'_1 V_1 = cV_E$ soit $c'_1 = 0,102 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On en déduit $c_1 = 100 \times c'_1 = 10,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Or $P = \frac{c_1 M}{\rho_{\text{eau}}}$ avec $M = 40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, la masse molaire de l'hydroxyde de sodium.

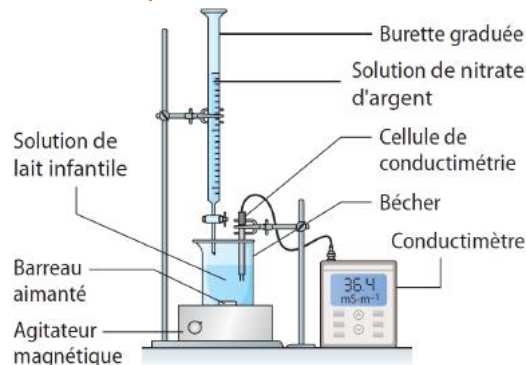
$P = \frac{10,2 \times 40}{1,3 \times 1\,000} = 31 \%$, ce qui est conforme à l'indication portée sur l'étiquette.

Bilan

- La réaction support du titrage est une réaction de type acide-base : le suivi pH-métrique est donc possible.
- On aurait pu utiliser un suivi conductimétrique car la réaction support du titrage met en jeu des ions.
- La sonde conductimétrique est moins fragile que la sonde de pH pour des solutions de soude concentrée. La détermination graphique du volume équivalent est plus simple en conductimétrie.

⑥ Ions chlorure présents dans un lait

1. a.



Remarque

Attention à ne pas ajouter trop d'acide nitrique concentré (2 ou 3 gouttes d'une solution d'acide nitrique à $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

b. $\text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{Ag}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})}$

c. La quantité de matière d'ions argent apportée à l'équivalence est $n = cV_E$ et est égale à la quantité de matière n_1 d'ions chlorure initialement présents dans le prélèvement de solution titrée d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage. Soit $n_1 = cV_E$.

Si $V_E = 12,0 \text{ mL} = 1,20 \times 10^{-2} \text{ L}$ et $c = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, alors : $n_1 = cV_E = 2,50 \times 10^{-2} \times 1,20 \times 10^{-2}$
 $n_1 = 3,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$

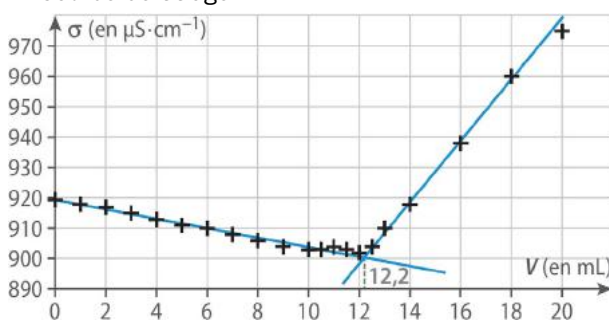
Comme la masse molaire du chlore vaut $M = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, on en déduit la masse d'ions chlorure correspondante $m_1 = n_1 M = 1,06 \times 10^{-2} \text{ g}$. Sur l'étiquette du lait étudié, il est noté 0,531 g de chlore pour 100 g de poudre d'où :

$m_p = \frac{1,06 \times 10^{-2} \times 100}{0,531} = 2,00 \text{ g}$ (en considérant que le chlore se trouve uniquement sous forme d'ions chlorure).

Remarque

Cette valeur dépend du lait utilisé et peut aller en moyenne de 2 à 5 g.

2. Courbe de titrage



On détermine $V_E = 12,2 \text{ mL}$.

3. a. Avec le même raisonnement qu'en 2c, on déduit :
 $n_1 = cV_E = 2,50 \times 10^{-2} \times 12,2 \times 10^{-3} = 3,05 \times 10^{-4} \text{ mol}$
On trouve alors la masse d'ions chlorure du prélèvement :
 $m_1 = n_1 M = 3,05 \times 10^{-4} \times 35,5 = 1,08 \times 10^{-2} \text{ g}$
dans 2,00 g de lait en poudre.

Par proportionnalité, on en déduit :

$$m' = \frac{1,08 \times 10^{-2} \times 100}{2,00} = 0,540 \text{ g}$$

b. Dans 100 mL d'un lait reconstitué à 12,9 %, il y a 12,9 g de lait en poudre dissous dans 100 mL de lait. Par proportionnalité, on trouve une masse m_L d'ions chlorure dans 100 mL de lait reconstitué :

$$m_L = \frac{12,9 \times 0,540}{100} = 69,7 \text{ mg, ce qui est bien dans les}$$

normes indiquées dans le doc. 1.

Ce lait est donc consommable.

c. Calcul d'incertitude-type :

$$u(m') = m' \sqrt{\left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u(m_p)}{m_p}\right)^2 + \left(\frac{u(c)}{c}\right)^2}$$

$$u(m') = 0,540 \sqrt{\left(\frac{0,04}{12,2}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{2,00}\right)^2 + \left(\frac{0,0008}{0,025}\right)^2}$$

$$u(m') = 2 \times 10^{-2} \text{ g}$$

$$\text{Calcul : } \frac{|m' - m'_{\text{réf}}|}{u(m')} = \frac{|0,540 - 0,531|}{0,02} = 0,4 < 2$$

La mesure est conforme à la valeur de référence.

> Fiche 6 p. 602 (manuel de l'élève)

Bilan

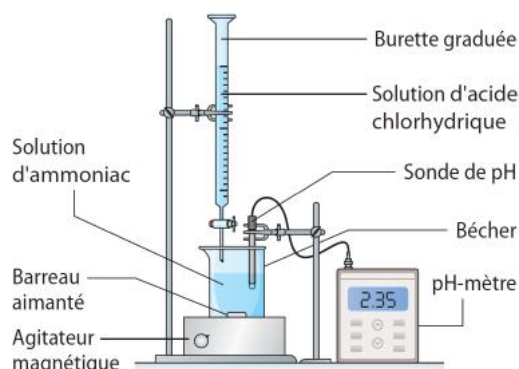
- À partir de l'étiquette, on peut anticiper la quantité de matière attendue en réactif titré et choisir la masse du prélèvement ou modifier la concentration de la solution titrante pour obtenir un volume équivalent mesurable. On réalise ensuite le titrage pour mesurer le volume équivalent expérimentalement et en déduire la masse ou la concentration expérimentale du réactif titré.
- On peut utiliser un titrage conductimétrique car la réaction support met en jeu des ions.

Exercices

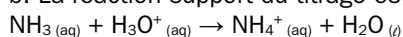
Exercices 1 à 22 corrigés à la fin du manuel de l'élève.

Exercices 23 à 25 corrigés dans le manuel de l'élève.

26 a.

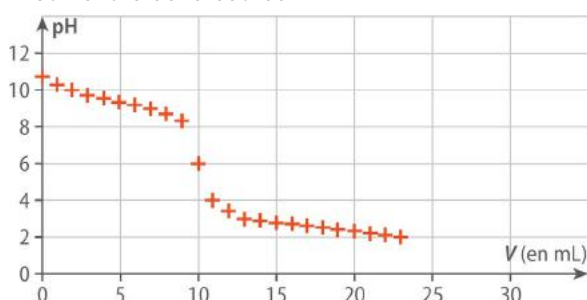


b. La réaction support du titrage est :



Cette réaction doit être totale, rapide et unique pour pouvoir réaliser le titrage.

c. Avant l'équivalence, l'ammoniac qui est une base est le seul réactif présent dans le mélange réactionnel : le mélange a donc un pH basique ($\text{pH} > 7$). Après l'équivalence, c'est l'ion H_3O^+ qui est ajouté en excès donnant un caractère acide au mélange ($\text{pH} < 7$). À l'équivalence, il y a ainsi un saut de pH (baisse de pH importante). D'où l'allure de la courbe :



d. La quantité de matière d'ions oxonium apportés à l'équivalence est $n = c_A V_E$ et est égale à la quantité de matière d'ammoniac n_B initialement présente dans le prélèvement de solution titrée d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage. Comme $n_B = c_B V_B$, on a la relation $c_A V_E = c_B V_B$

$$\text{d'où : } c_B = \frac{c_A V_E}{V_B} = 0,116 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Exercice 27 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

28 a. Soit c la concentration en acide sulfurique de la solution et M la masse molaire de l'acide sulfurique ($M = 2M_H + M_S + 4M_O = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Le pourcentage massique indique que $m_0 = 100 \text{ g}$ de solution contiennent $m = 36 \text{ g}$ de soluté, soit une quantité de matière de soluté $n = \frac{m}{M}$.

La masse volumique de la solution étant $\rho = 1,27 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, le volume de $m_0 = 100 \text{ g}$ de solution est $V = \frac{m_0}{\rho}$.

La concentration en quantité de matière de la solution est donc $c = \frac{n}{V} = \frac{mp}{m_0 M} = 4,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

b. La quantité de matière de soluté à introduire dans la solution fille est $n_1 = c_1 V_1$. Le volume de solution mère contenant cette quantité de matière est donc :

$$V_0 = \frac{c_1 V_1}{c} = \frac{0,010 \times 1,0}{4,7} = 2,1 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,1 \text{ mL}$$

29 a. Faux. Le suivi conductimétrique est possible lorsque la réaction support met en jeu des ions et le suivi pH-métrique est possible si elle met en jeu des acides et des bases.

b. Faux. Le volume d'eau distillée ne modifie pas le volume équivalent car il ne modifie pas la quantité de matière de réactif titré initialement présent.

c. Vrai.

- d. Faux. Cela dépend des coefficients stœchiométriques de la réaction support du titrage.
 e. Faux. On visualise la variation de la conductivité du mélange réactionnel σ en fonction du volume de solution titrante.
 f. Vrai (abscisse de l'intersection des deux droites modélisées).
 g. Faux. Avant l'équivalence la conductivité ne peut pas diminuer pour un tel titrage vu que le réactif titré n'est pas une espèce ionique.

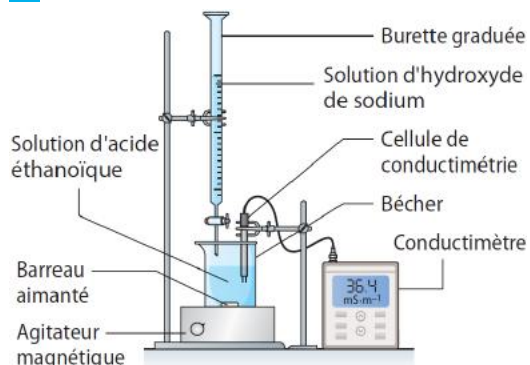
Exercice 30 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

- 31 a. Le réactif titrant est l'ion hydroxyde HO^- et le réactif titré est l'acide éthanóïque CH_3COOH .
 b. La réaction support est :

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$$

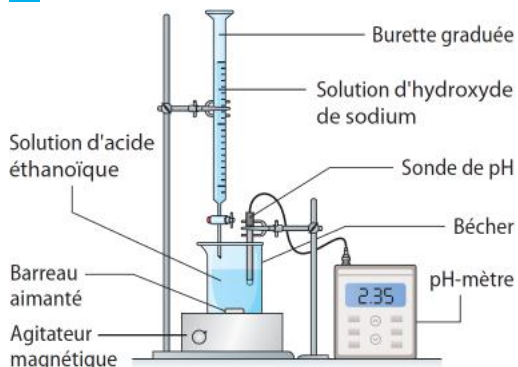
 c. D'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage, les quantités de matière de réactif titrant et de réactif titré apportées à l'équivalence sont égales, ce qui s'écrit : $c_A V_A = c_B V_E$
 d'où : $c_A = \frac{0,25 \times 20,0}{20,0} = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- 32 a. Schéma légendé du titrage conductimétrique :



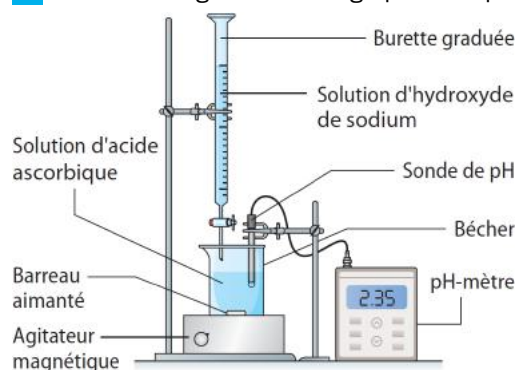
- b. La réaction support met en jeu des ions.
 c. Il est nécessaire d'ajouter de l'eau distillée, afin de négliger l'effet de dilution du mélange réactionnel lors de l'ajout de solution titrante et obtenir des points modélisables par des portions de droite sur la courbe de titrage.
 d. La courbe de titrage lors d'un titrage conductimétrique représente la variation de la conductivité (ou de la conductance) du mélange réactionnel en fonction du volume introduit de solution titrante.

- 33 a. Schéma légendé du titrage pH-métrique :



- b. C'est la courbe ① car le pH du mélange est acide au début du titrage, comme l'espèce titrée est un acide.

- 34 a. Schéma légendé du titrage pH-métrique :



- b. $\text{AH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$
 c. La quantité de matière d'ions hydroxyde apportée à l'équivalence est $n = c_B V_E$ et est égale à la quantité de matière n_A d'acide ascorbique initialement présente dans le prélèvement de solution titrée d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage.
 $n_A = c_B V_E = 2,50 \times 10^{-1} \times 11,3 \times 10^{-3} = 2,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$
 et $m_A = n_A M$ avec $M = 6M_C + 8M_H + 6M_O = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 d'où $m_A = 2,8 \times 10^{-3} \times 176 = 0,49 \text{ g}$.
 d. Par définition, le pourcentage massique d'acide ascorbique vaut : $P = \frac{m_A}{m_0} = \frac{0,49}{1,00} = 49 \%$

Exercice 35 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

- 36 1. a. $\text{HCOOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{HCOO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
 b. Lors de ce titrage, on obtient deux portions de droites croissantes. En effet, avant l'équivalence, la conductivité augmente à cause de la formation des ions HCOO^- et de l'accumulation des ions Na^+ dans le mélange réactionnel (la molécule d'acide méthanoïque a une conductivité molaire ionique nulle). Après l'équivalence, la conductivité augmente également mais avec un coefficient directeur plus grand car même si il ne se forme plus d'ions HCOO^- , les ions HO^- s'accumulent et leurs conductivités molaires ioniques est environ quatre fois plus élevée que celle des ions HCOO^- . Il y a, de plus, toujours accumulation des ions Na^+ .
 c. On modélise les points de mesure par deux portions de droite qui se croisent, l'abscisse de leur intersection correspond à la valeur du volume équivalent V_E .
 d. Il est nécessaire de connaître le volume de la solution titrée et la concentration de la solution titrante.
 2. a. Le volume équivalent ne serait pas modifié en remplaçant l'acide méthanoïque par l'acide éthanóïque et en conservant les mêmes données (concentration, volume de la solution titrée et concentration de la solution titrante) car la stœchiométrie de la réaction support du titrage n'est pas modifiée.
 b. Le volume équivalent ne serait pas modifié puisqu'il ne dépend que de la quantité de matière de réactif titré.

c. La quantité de matière d'ions hydroxyde apportée à l'équivalence est $n = c_B V_E$ et est égale à la quantité de matière n_A d'acide méthanoïque initialement présente dans le prélèvement de solution titrée d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage. D'où $n_A = c_B V_E$. Pour diminuer de moitié le volume équivalent, il faut utiliser une solution titrante de concentration c_B deux fois plus concentrée car

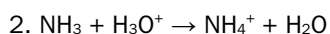
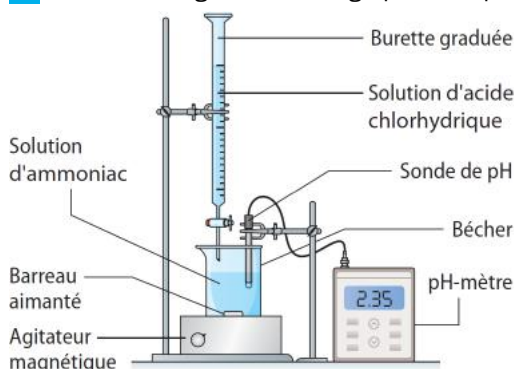
$$n_A = c_B V_E = \frac{2c_B V_E}{2} = c'_B V'_E \quad \text{avec } V'_E = \frac{V_E}{2} \text{ et } c'_B = 2 \times c_B.$$

d. Si la solution titrée est 10 fois plus concentrée, on obtient un volume équivalent 10 fois plus grand. Il faut alors réaliser une dilution au dixième de la solution titrée ou prélever un volume dix fois plus petit de solution titrée.

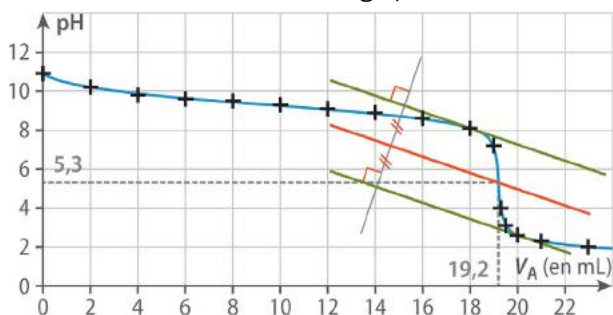
e. Si la solution titrante est 10 fois plus concentrée, on obtient un volume équivalent 10 fois plus petit.

Exercice 37 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

38 1. Schéma légendé du titrage pH-métrique :



3. a. Tracé de la courbe de titrage pH en fonction de V_A :

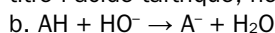


b. Par détermination graphique (méthodes des tangentes), on trouve $V_E = 19,2$ mL.

c. La quantité de matière d'ions oxonium apportée à l'équivalence est $n = c_A V_E$ et est égale à la quantité de matière n_B d'ammoniac initialement présente dans le prélèvement de solution titrée d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage. Comme $n_B = c_B V_B$, on a la relation $c_A V_E = c_B V_B$.

$$\text{D'où } c_B = \frac{c_A V_E}{V_B} = \frac{0,100 \times 19,2}{20,0} = 9,60 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

39 a. Le réactif titrant est l'ion hydroxyde, le réactif titré l'acide tartrique, noté AH.



c. On réalise un titrage pH-métrique en notant le pH pour chaque volume V de solution titrante versé.

L'équivalence est déterminée en utilisant la méthode des tangentes sur la courbe de titrage pH en fonction de V .

d. La quantité de matière d'ions hydroxyde apportée à l'équivalence est $n = c_V V_E$ et est égale à la quantité de matière n_A d'acide tartrique initialement présente dans le prélèvement de solution titrée d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage.

Ainsi, $n_A = c_V V_E$.

Soit c_m la concentration en masse en acide tartrique du vin étudié et M la masse molaire de l'acide tartrique $M = 4M_C + 6M_H + 6M_O = 150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\text{Par définition : } c_m = \frac{n_A M}{V_1}$$

$$\text{soit } n_A = \frac{c_m V_1}{M} \quad \text{d'où } \frac{c_m V_1}{M} = c_V V_E$$

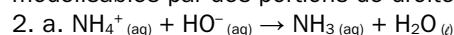
$$\text{soit } c_m = \frac{c_V V_E M}{V_1} = \frac{1,00 \times 10^{-1} \times 15,5 \times 150}{20,0} = 11,6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Cette valeur est en dessous de la norme autorisée, le vin est donc consommable.

40 1. a. La courbe de titrage représente la variation de la conductivité du mélange réactionnel en fonction du volume de solution titrante ajouté.

L'ordonnée est la conductivité σ du mélange réactionnel et l'abscisse le volume V de solution d'hydroxyde de sodium ajouté dans le mélange.

b. On ajoute de l'eau distillée dans le mélange réactionnel afin de négliger la dilution lors de l'ajout de solution titrante et obtenir des points de mesure modélisables par des portions de droite.



b. $V_E = 14$ mL par lecture graphique : on modélise les deux portions de droite et on prend l'abscisse de leur intersection.

c. La quantité de matière d'ions hydroxyde apportée à l'équivalence est $n = c_B V_E$ et est égale à la quantité de matière n_A d'ions ammonium initialement présente dans le prélèvement de solution titrée d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage. Ainsi,

$$n_A = c_B V_E. \quad \text{D'où } c_A = \frac{c_B V_E}{V_A} = \frac{0,100 \times 14}{10,0} = 0,14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

d. Soit m_A la masse de nitrate d'ammonium contenue dans V_A , m'_A la masse de nitrate d'ammonium dans la masse m_0 d'engrais et M la masse molaire du nitrate d'ammonium $M = 80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\text{D'où } m_A = n_A V_A M = 0,14 \times 0,0100 \times 80 = 0,11 \text{ g}.$$

On a prélevé 10,0 mL des 100,0 mL de solution d'engrais préparé, d'où $m'_A = 10 \times m_A = 1,1 \text{ g}$.

On peut en déduire le pourcentage massique :

$$P = \frac{m'_A}{m_0} = \frac{1,1}{1,50} = 0,73 = 73 \%$$

41 1. Il faut trouver le volume V_0 à prélever de la solution d'hydroxyde de sodium commerciale, de pourcentage massique $P = 0,200$ et de densité d , pour préparer $V = 500,0$ mL de solution d'hydroxyde de sodium de concentration c_B .

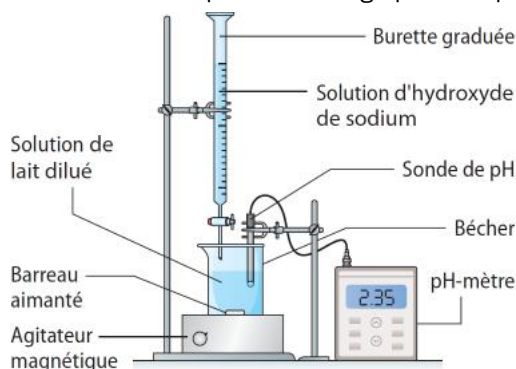
Soit M la masse molaire d'hydroxyde de sodium, $M = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Si la masse volumique est exprimée en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho = 1\,200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ car la masse volumique de l'eau vaut $1\,000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Soit m la masse d'hydroxyde de sodium à prélever.

Comme $P = \frac{m}{m_0}$, $\rho = \frac{m_0}{V_0} = \frac{m}{PV_0}$ avec m_0 la masse de la solution commerciale. D'où $m = \rho PV_0$. On en déduit la quantité de matière à prélever $n = \frac{m}{M} = \frac{\rho PV_0}{M}$. Lors d'une dilution, la quantité de matière est conservée, soit $n = \frac{\rho PV_0}{M} = c_B V$. Le volume V_0 à prélever de la solution d'hydroxyde de sodium commerciale est :

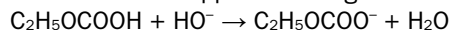
$$V_0 = \frac{c_B V M}{\rho P} = \frac{0,0300 \times 0,500 \times 40}{1\,200 \times 0,2} = 2,5 \text{ mL}$$

Il faut prélever 2,5 mL de solution commerciale à l'aide d'une pipette graduée, les placer dans une fiole jaugée de 500,0 mL contenant de l'eau distillée aux trois quarts. Agiter, puis compléter jusqu'au trait de jauge. Puis agiter pour homogénéiser.

2. Schéma du dispositif de titrage pH-métrique :



3. a. Réaction support du titrage :



b. À l'équivalence, les réactifs titrant et titré ont été apportés dans les proportions stœchiométriques.

c. À partir de la courbe (méthode des tangentes), on trouve $V_E = 12,0 \text{ mL}$.

d. La dilution ne modifie pas le volume équivalent car la quantité de matière en réactif titré n'est pas modifiée.

4. a. La quantité de matière d'ions hydroxyde apportée à l'équivalence est $n_1 = c_B V_E$ et est égale à celle des molécules d'acide lactique initialement présentes dans le prélèvement de solution titrée ($n = c'_A V'_L$), d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage, d'où $c'_A V'_L = c_B V_E$ et $c'_A = \frac{c_B V_E}{V'_L}$.

b. La concentration en acide lactique du lait étudié c_A est telle que :

$$c_A = 10 \times c'_A = 10 \times \frac{c_B V_E}{V'_L} = \frac{10 \times 0,030 \times 12,0}{200,0}$$

$$c_A = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

c. La masse molaire M' de l'acide lactique valant $90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, la concentration en masse en acide lactique du lait vaut :

$$c_{mA} = c_A M' = 1,8 \times 10^{-2} \times 90 = 1,6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} < 2,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

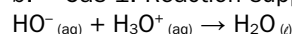
Ce lait est donc propre à la consommation et a été bien conservé.

Exercice 42 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

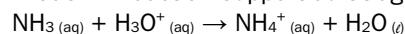
43 1. a. • Cas 1 : titrage d'une solution d'hydroxyde de sodium par la solution d'acide chlorhydrique. Le réactif titré est l'ion HO^- , placé dans le bécher, et le réactif titrant est l'ion H_3O^+ , placé dans la burette.

• Cas 2 : titrage de la solution d'ammoniac par une solution d'acide chlorhydrique. Le réactif titré est la molécule NH_3 placée dans le bécher et le réactif titrant est l'ion H_3O^+ (placé dans la burette).

b. • Cas 1. Réaction support du titrage :



• Cas 2. Réaction support du titrage :



2. a. σ est la conductivité du mélange réactionnel et V est le volume de solution titrante ajouté au mélange réactionnel.

b. • Cas 1. Avant l'équivalence, chaque ion H_3O^+ apporté par la solution titrante consomme un ion HO^- et est accompagné d'un ion Cl^- .

Comme $\lambda_{Cl^-} < \lambda_{HO^-}$, la conductivité de la solution diminue (droite décroissante).

Après l'équivalence, on ajoute dans la solution des ions H_3O^+ et Cl^- , la conductivité de la solution augmente (droite croissante).

La courbe 1 correspond donc au cas 1.

• Cas 2. Avant l'équivalence, les molécules NH_3 (espèces non ioniques) réagissent avec les ions H_3O^+ apportés par la solution titrante et forment les ions NH_4^+ , entres autres. L'apport de solution titrante ajoute des ions Cl^- qui accompagnent les ions H_3O^+ . La conductivité du mélange réactionnel augmente (droite croissante).

Après l'équivalence, les ions H_3O^+ et Cl^- de la solution titrante s'accumulent dans le mélange réactionnel, la conductivité du mélange réactionnel augmente (droite croissante avec une pente plus élevée car $\lambda_{NH_4^+} < \lambda_{H_3O^+}$).

La courbe 2 correspond donc au cas 2.

3. a. • Courbe 1 : $V_E = 10,0 \text{ mL}$

• Courbe 2 : $V'_E = 15,0 \text{ mL}$

b. • Cas 1. À l'équivalence :

$$c_A V_E = c_B V_B \text{ soit } c_B = 0,375 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

• Cas 2. À l'équivalence :

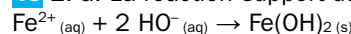
$$c_A V'_E = c'_B V'_B \text{ soit } c'_B = 0,250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4. Vérification des courbes par le simulateur en rentrant les valeurs des concentrations.

5. Sans ajout d'eau, les points de mesures de la courbe de titrage sont plus dispersés, il est plus difficile de modéliser la courbe par deux portions de droite et donc de déterminer le volume équivalent.

Exercice 44 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

45 1. a. La réaction support du titrage est :



Avant l'équivalence, le mélange réactionnel ne contient pas d'ions hydroxyde (réactif limitant).

Av.	Quantité de matière...	2 $HO^-_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_2(s)$	
		...de HO^-	...de Fe^{2+}
	...apportée avant l'équivalence	cV	$c_1 V_1$
$x_{\max} = \frac{cV}{2}$...présente avant l'équivalence	$cV - 2x_{\max} = 0$	$c_1 V_1 - x_{\max} = c_1 V_1 - \frac{cV}{2}$
			$x_{\max} = \frac{cV}{2}$

Donc la quantité de matière en ions fer (II) avant l'équivalence vaut $n = cV_1 - cV$.

Après l'équivalence, l'ion fer (II) est le réactif limitant, sa quantité de matière dans le mélange réactionnel est nulle.

Après l'équivalence, le mélange réactionnel ne contient plus d'ions fer II (réactif limitant).

$2\text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$				
Av.	Quantité de matière...	...de HO^-	...de Fe^{2+}	...de $\text{Fe}(\text{OH})_2$
	...apportée avant l'équivalence	$cV - cV_E$	c_1V_1	0
$x_{\text{max}} = \frac{cV_E}{2}$...présente avant l'équivalence	$cV - cV_E$	$c_1V_1 - \frac{cV_E}{2} = 0$	$x_{\text{max}} = \frac{cV_E}{2} = c_1V_1$

La représentation de l'évolution de la quantité de matière de réactif titrant (ion hydroxyde) en fonction du volume V est constituée de deux portions de droites :

- pour $0 \text{ mL} \leq V \leq V_E$, une droite constante d'ordonnée nulle (sa quantité de matière est nulle) ;
- pour $V_E \leq V \leq 25 \text{ mL}$, une droite d'équation $n = -cV_E + cV$ (fonction affine).

La représentation de l'évolution de la quantité de matière de réactif titré (ion fer (II)) en fonction du volume V est constituée de deux portions de droites :

- pour $0 \text{ mL} \leq V \leq V_E$, une droite d'équation

$$n_1 = c_1V_1 - \frac{cV}{2} \text{ (fonction affine) ;}$$

- pour $V_E \leq V \leq 25 \text{ mL}$, une droite constante d'ordonnée nulle (sa quantité de matière est nulle).

Un ion sodium Na^+ accompagne chaque ion HO^- de la solution titrante donc la quantité de matière n_2 des ions Na^+ est $n_2 = cV$ (fonction linéaire).

La quantité de matière n_0 des ions sulfate SO_4^{2-} initialement présents dans la solution titrante ne varie pas au cours du titrage $n_0 = c_1V_1$ (fonction constante).

La représentation de l'évolution de la quantité de matière de produit ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) en fonction du volume V est constituée de deux portions de droites :

- pour $0 \text{ mL} \leq V \leq V_E$, une droite croissante

$$\text{d'équation } n = \frac{cV}{2} \text{ (fonction linéaire) ;}$$

- pour $V_E \leq V \leq 25 \text{ mL}$, une droite constante à la valeur $\frac{cV_E}{2} = c_1V_1$.

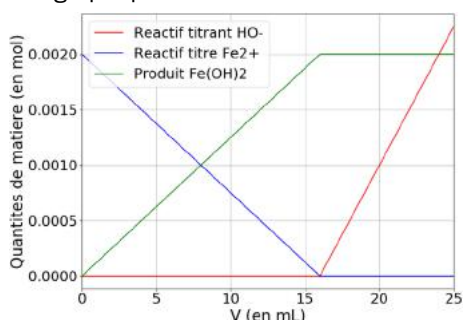
On l'a vu, toutes les quantités de matière sont des fonctions affines du volume de solution titrante versé.

b. Pour le calcul du volume équivalent, il faut compléter le programme ainsi : $V_E = 2 * c_1 * V_1 / c$

c. D'après la réponse à la question 1a, on complète le programme ainsi :

```
nhydroxyde=[0,0,c*(Vmax-Ve)/1000]
nfer=[c1*V1/1000,0,0]
nproduit=[0,c1*V1/1000,c1*V1/1000]
```

d. Voici le graphique :



2. Les ions spectateurs sont les ions sulfate, en quantité de matière c_1V_1 constante, et les ions sodium apportés en même temps que les ions hydroxyde, en quantité de matière cV . Il faut ajouter les listes suivantes :

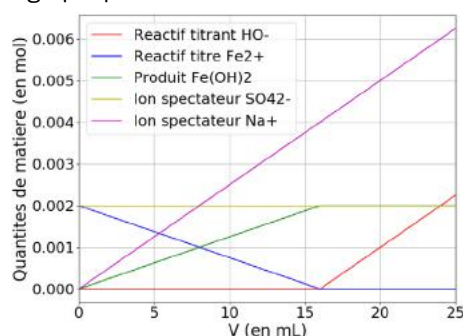
```
nsulfate=[c1*V1/1000,c1*V1/1000,c1*V1/1000]
nsodium=[0,c*Ve/1000,c*Vmax/1000]
```

Et ajouter les tracés suivants :

```
plot(V,nsulfate,"y",label="Ion spectateur SO42-")
```

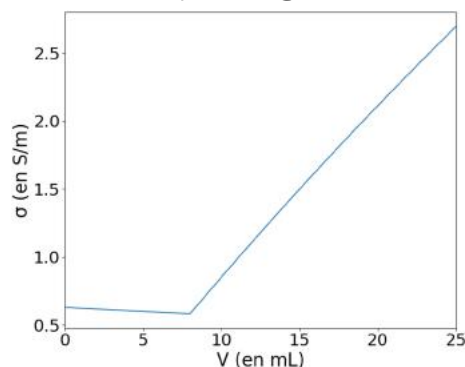
```
plot(V,nsodium,"m",label="Ion spectateur Na+")
```

Voici le graphique obtenu :

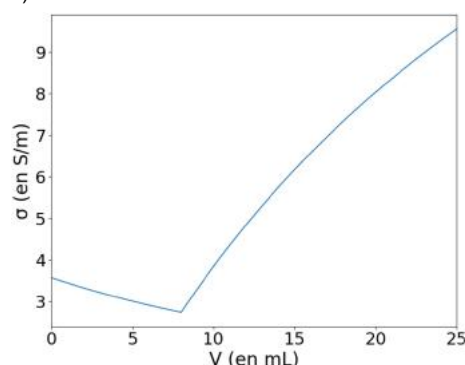


46 a. Voir le programme Python complété, accessible via le manuel numérique **enseignant**.

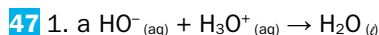
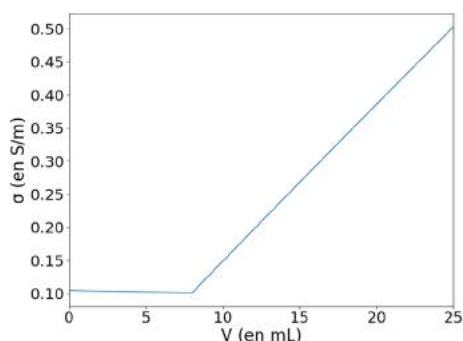
b.



c. Quand le volume d'eau ajouté est très faible, les points de mesure ne peuvent pas être modélisés par deux portions de droite (ci-dessous, 10 mL d'eau ajoutés).



Si le volume d'eau est très grand, la conductivité du mélange est très faible mais on peut facilement modéliser deux portions de droite sur la courbe de titrage (ci-après, 1 L d'eau ajouté).



b. On peut réaliser un suivi pH-métrique du titrage puisque la base HO^- est titrée par un acide H_3O^+ .

2. a. À l'équivalence, les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Le volume équivalent est le volume de solution titrante versé à l'équivalence.

b. La quantité de matière d'ions oxonium apportée à l'équivalence est $n_A = c_A V_E$ et est égale à celle des ions hydroxyde initialement présents dans le prélèvement de solution titrée ($n = c_B V_B$), d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage. D'où $c_B V_B = c_A V_E$

$$\text{et } c = \frac{c_A V_E}{V_B} = \frac{5,00 \times 10^{-2} \times 10,8}{100,0} = 5,40 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3. a. Les sources d'incertitudes du titrage sont la mesure du volume équivalent, le prélèvement de la solution titrée et la concentration de la solution titrante.

$$b. u(c) = 5,40 \times 10^{-3} \times \sqrt{\left(\frac{0,2}{10,8}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{0,05}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2}$$

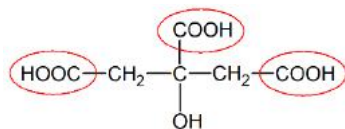
$$u(c) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\frac{|c - c_{\text{réf}}|}{u(c)} = 0,2 < 2$, la mesure est conforme à la valeur de référence. > Fiche 6 p. 602 (manuel de l'élève)

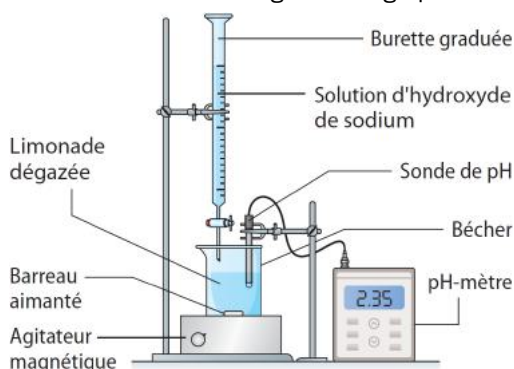
48 1. a. Le dioxyde de carbone dissous dans l'eau a des propriétés acides, il peut réagir avec la solution titrante qui est une base. Il est donc nécessaire de dégazer la limonade avant le titrage.

b. Le réactif titré est l'acide citrique de la limonade et le réactif titrant, l'ion HO^- d'hydroxyde de sodium.

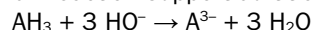
c. L'acide citrique présente trois fonctions acides carboxyliques, il se comporte comme trois acides distincts.



2. a. Schéma du montage du titrage pH-métrique :



b. Réaction support du titrage :



c. On peut trouver le volume équivalent à l'aide de la méthode de la dérivée : $V_E = 16,5 \text{ mL}$.

d. Soit c la concentration de l'acide citrique et c_m sa concentration en masse.

La quantité de matière d'ions hydroxyde apportée à l'équivalence est $c_B V_E$ et est égale à trois fois celle d'acide citrique initialement présent dans le prélèvement de solution titrée (cV), d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage.

$$\text{D'où } c_B V_E = 3cV$$

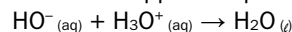
$$\text{soit } c = \frac{c_B V_E}{3V} = \frac{0,030 \times 16,5}{3 \times 10,0} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et } c_m = cM = 1,6 \times 10^{-2} \times 192 = 3,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

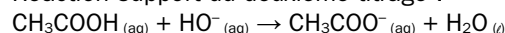
49 1. a. Les réactifs titrés sont les ions oxonium H_3O^+ et l'acide éthanóïque CH_3COOH .

Le réactif titrant est l'ion hydroxyde présent dans la solution d'hydroxyde de sodium.

Réaction support du premier titrage :



Réaction support du deuxième titrage :



b. À la première équivalence, le mélange réactionnel contient des ions chlorures $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et sodium $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, de l'eau et de l'acide éthanóïque (on néglige la dissociation de l'acide éthanóïque dans l'eau).

À la deuxième équivalence, le mélange réactionnel contient des ions chlorures $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, des ions sodium $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ et éthanóate $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ et de l'eau.

2. a. À l'aide de la méthode des tangentes, on trouve $V_{E1} = 10,0 \text{ mL}$ et $V = 27,6 \text{ mL}$ pour le volume total de solution titrante ajouté pour obtenir la deuxième équivalence : on en déduit $V_{E2} = V - V_{E1} = 17,6 \text{ mL}$.

b. La quantité de matière d'ions hydroxyde apportés à la première équivalence est $n_1 = c_B V_{E1}$ est égale à celle des ions oxonium initialement présents dans le volume prélevé de solution titrée ($n_{A1} = c_{A1} V_1$), d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage, d'où $c_B V_{E1} = c_{A1} V_1$

$$\text{soit } c_{A1} = \frac{c_B V_{E1}}{V_1} = \frac{0,100 \times 10,0}{25,0} = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La quantité de matière d'ions hydroxyde apportée en plus pour atteindre l'équivalence est $n_2 = c_B V_{E2}$ et est égale à celle de l'acide éthanóïque initialement présent dans le prélèvement de solution titrée ($n_{A2} = c_{A2} V_1$), d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage, d'où $c_B V_{E2} = c_{A2} V_1$

$$\text{soit } c_{A2} = \frac{c_B V_{E2}}{V_1} = \frac{0,100 \times 17,6}{25,0} = 7,04 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3. a. On ajoute de l'eau distillée dans la solution à titrer pour obtenir une solution plus diluée et pouvoir négliger la dilution lors de l'ajout de solution titrante. Il faut un volume total d'au moins 150 mL.

b. Dans la première partie de la courbe, chaque ion HO^- apporté par la solution titrante est accompagné d'un ion Na^+ et consomme un ion H_3O^+ .

Comme $\lambda_{\text{Na}^+} < \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$, la conductivité de la solution diminue (droite décroissante) jusqu'à la première équivalence.

Les ions H_3O^+ ayant été tous consommés, lorsqu'on ajoute de la solution titrante (HO^- , Na^+), les ions HO^- réagissent avec les molécules CH_3COOH (espèces non ioniques) et forment les ions CH_3COO^- . La conductivité du mélange réactionnel augmente (droite croissante).

Après la deuxième équivalence, les ions HO^- et Na^+ de la solution titrante s'accumulent dans le mélange réactionnel, la conductivité du mélange réactionnel augmente (droite croissante avec une pente plus élevée car $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} < \lambda_{\text{HO}^-}$).

c. On trace au plus près des points de mesure des portions de droites, l'abscisse du point d'intersection des deux premières droites donne $V_{E1} = 11,0 \text{ mL}$. L'abscisse du point d'intersection de deux droites suivantes donne V : le volume total de solution titrante pour atteindre la deuxième équivalence vaut $28,0 \text{ mL}$. $V_{E2} = V - V_{E1} = 17,0 \text{ mL}$

d. De la même façon qu'en question 2a, on trouve :

• première équivalence, $c_B V_{E1} = c_{A1} V_1$

$$\text{soit } c_{A1} = \frac{c_B V_{E1}}{V_1} = \frac{0,100 \times 11,0}{25,0} = 4,40 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

• deuxième équivalence, $c_B V_{E2} = c_{A2} V_1$

$$\text{soit } c_{A2} = \frac{c_B V_{E2}}{V_1} = \frac{0,100 \times 18,0}{25,0} = 7,20 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

4. Le suivi conductimétrique est une méthode plus précise car on obtient des portions de droites bien marquées (au contraire du saut de pH lors du titrage pH-métrique qui est peu marqué) et plus simple à mettre en œuvre (on a juste à prolonger des droites).

50 • Pour la courbe ①, la conductivité du mélange diminue avant l'équivalence, c'est donc que soit le produit formé est non ionique, soit il a une conductivité molaire ionique plus faible que le réactif titré.

La solution titrée est forcément une solution ionique. Comme la conductivité du mélange augmente après l'équivalence, on peut en déduire que la solution titrante est également ionique et que la conductivité molaire ionique de l'ion spectateur de cette solution est plus faible que celle du réactif titré.

C'est donc le titrage de l'acide chlorhydrique par la solution d'hydroxyde de sodium, dont la réaction support du titrage est : $\text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

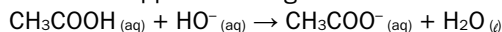
• Pour la courbe ②, la conductivité du mélange augmente avant l'équivalence, c'est donc que le produit formé a une conductivité molaire ionique plus grande que la solution titrée.

La solution titrée peut être non ionique ou composée d'ions de faible conductivité molaire ionique.

Comme la conductivité du mélange augmente après l'équivalence, on peut en déduire que la solution titrante est également ionique et que la conductivité molaire ionique de l'ion spectateur de cette solution est plus élevée que celle du réactif titré.

C'est donc le titrage de l'acide éthanoïque par la solution d'hydroxyde de sodium.

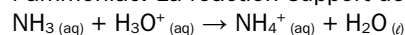
Réaction support du titrage :



• Pour la courbe ③ : la conductivité du mélange ne change pas après l'équivalence malgré l'ajout de solution titrante, on en déduit que la solution titrante est non ionique.

Si la conductivité du mélange diminue avant l'équivalence, c'est que la solution titrée est ionique et que le ou les produits sont non ioniques ou de conductivités molaires ioniques plus faibles que celles des ions constituant la solution titrée.

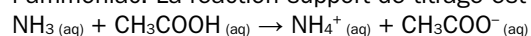
C'est donc le titrage de l'acide chlorhydrique par l'ammoniac. La réaction support de titrage est :



• Pour la courbe ④ : la conductivité du mélange ne change pas après l'équivalence malgré l'ajout de solution titrante, on en déduit que la solution titrante est non ionique.

Si la conductivité du mélange augmente avant l'équivalence, c'est que la solution titrée est non ionique ou que le ou les produits sont de conductivités molaires ioniques plus faibles que celles des ions constituant la solution titrée.

C'est donc le titrage de l'acide éthanoïque par l'ammoniac. La réaction support de titrage est :



Exercice 51 corrigé à l'adresse hatier-clc.fr/pct110

52 1.1. Un volume $V_A = 100,0 \text{ mL}$ de Synthol a une masse $m_S = \rho V_A = 0,950 \times 100,0 = 95,0 \text{ g}$.

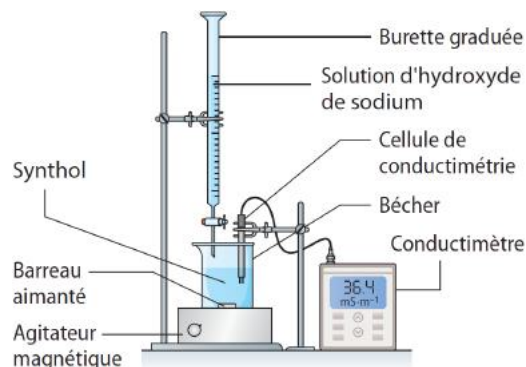
Par proportionnalité, on trouve la masse d'acide salicylique m_A dans ces $95,0 \text{ g}$ de solution de Synthol, soit $m_A = \frac{95,0 \times 0,0105}{100} = 9,97 \times 10^{-3} \text{ g}$.

On en déduit la quantité de matière n_A correspondante :

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{9,97 \times 10^{-3}}{138} = 7,23 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$1.2. c_A = \frac{n_A}{V_A} = \frac{7,23 \times 10^{-5}}{0,1000} = 7,23 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.1. Schéma légendé du dispositif :



2.2. À l'équivalence, les réactifs titrant et titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage.

2.3. La conductivité du mélange augmente après l'équivalence car les ions de la solution titrante ajoutée s'accumulent dans le mélange.

2.4. À l'aide de la courbe de titrage, on détermine $V_E = 7,0 \text{ mL}$. On note c la concentration en acide salicylique de la solution titrée de Synthol.

La quantité de matière d'ions hydroxyde apportée à l'équivalence est $n = c_B V_E$ et est égale à celle de l'acide salicylique initialement présent dans le prélèvement de solution titrée ($n = c V_A$), d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage.

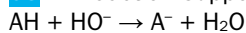
D'où $c_B V_E = c V_A$

$$\text{soit } c = \frac{c_B V_E}{V_A} = \frac{0,0100 \times 7,0}{100,0} = 7,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

valeur proche de celle trouvée à la question 1.2.

2.5. On ne peut pas utiliser un titrage pH métrique car le Synthol est une solution alcoolique et les électrodes pH-métriques ne peuvent être utilisées qu'en solution aqueuse.

53 1. Réaction support du titrage :



La quantité de matière d'ions hydroxyde apportée à l'équivalence est $n_b = c_B V_E$ et est égale à la quantité de matière n d'ibuprofène initialement présente dans le prélèvement de solution titrée d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage.

D'où $n = c_B V_E$ et $m = nM = c_B V_E M$ avec M , la masse molaire de l'ibuprofène $M = 206 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Par la méthode de la dérivée, on trouve $V_E = 9,7 \text{ mL}$ d'où $m = 0,20 \times 9,7 \times 10^{-3} \times 206 = 0,40 \text{ g} = 400 \text{ mg}$.

$$2. u(m) = 4,0 \times 10^{-1} \times \sqrt{\left(\frac{0,16}{9,7}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,2}\right)^2} = 2 \times 10^{-2} \text{ g}$$

$\frac{|m - m_{\text{réf}}|}{u(m)} = 0 < 2$, la mesure est conforme à la valeur de référence. > Fiche 6 p. 602 (manuel de l'élève)

54 1. La réaction support du titrage est acido-basique car il y a transfert d'un proton H^+ de l'acide NH_4^+ vers la base HO^- .

2. Pour trouver le pourcentage massique en chlorure d'ammonium, il est nécessaire de connaître sa concentration apportée. Cette concentration est déterminée à partir du volume équivalent. Or la courbe de titrage ne présente pas un saut de pH suffisamment visible pour que l'on trouve le volume équivalent par la méthode des tangentes ou de la dérivée.

3.1. Avant l'équivalence, chaque ion HO^- apporté consomme un ion NH_4^+ et apporte un ion Na^+ . Comme les ions sodium ont une conductivité molaire ionique plus faible que celle des ions ammonium et que les produits formés sont non ioniques, la conductivité du mélange diminue.

Après l'équivalence, les ions sodium et hydroxyde apportés par la solution titrante s'accumulent dans le mélange, la conductivité molaire augmente.

Le volume équivalent V_E est l'abscisse de l'intersections des deux portions de droites modélisées de la courbe de titrage.

On détermine $V_E = 11,5 \text{ mL}$.

3.2. La quantité de matière de réactif titrant (ion HO^-) apportée à l'équivalence est $n_B = c V_E$ (c étant la concentration en ions hydroxyde de la solution titrante) et est égale à la quantité de matière n d'ions ammonium initialement présente dans le prélèvement de solution titrée d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage.

On en déduit $n = c V_E$.

Or on a titré 40,0 mL des 250,0 mL de solution préparée, on peut donc en déduire que la quantité de matière n' d'ions ammonium présents dans la

$$\text{solution vaut } n' = \frac{250,0}{40,0} n.$$

D'après l'équation de dissolution du chlorure d'ammonium, on peut dire que $n' = n_0$, n_0 étant la quantité de matière de chlorure d'ammonium dans la solution. D'où :

$$m_0 = n_0 M = \frac{250,0}{40,0} \times n M = \frac{250,0}{40,0} \times c V_E M = 3,84 \times 10^{-2} \text{ g},$$

avec M la masse molaire du chlorure d'ammonium.

On peut en déduire le pourcentage massique P en chlorure d'ammonium dans le bonbon :

$$P = \frac{m_0}{\text{masse d'un bonbon}} = \frac{3,84 \times 10^{-2}}{1,0} = 0,038 = 3,8 \%,$$

ce qui est une valeur proche de celle indiquée sur l'étiquette.

3.3. Les principales sources d'erreurs sont :

- erreurs lors de la dissolution du bonbon (mauvaise dissolution) ;
- erreurs lors du prélèvement de S_0 ;
- erreurs lors de l'utilisation de la burette ;
- erreur sur la concentration de la solution titrante.