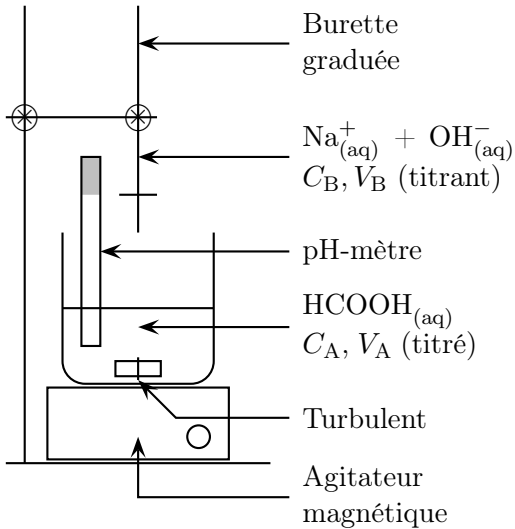
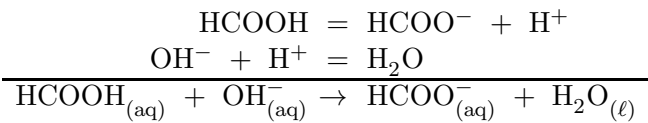


Exercice n°11 p. 479 – Dosage par titrage pH-métrique

1. Pour ce schéma légendé, il ne faut pas oublier le pH-mètre ni même l'agitateur magnétique et son barreau aimanté, par exemple d'oublis classiques dans les copies de Bac !

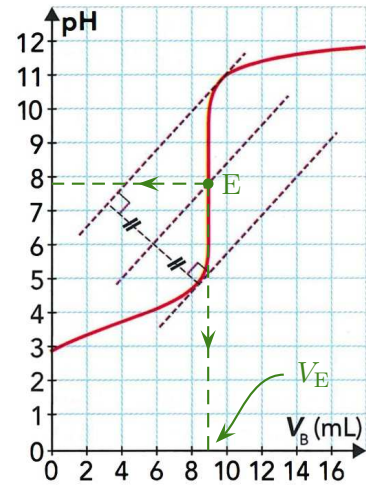


2. Couples acide/base donnés dans l'énoncé : (HCOOH/HCOO⁻) et (H₂O/OH⁻) :



Pour l'équation de la réaction de dosage, on utilise une simple flèche, car cette réaction se doit d'être totale.

3. La construction de la méthode des tangentes est déjà faite ! Les auteurs ont confondu le schéma de la correction avec celui de l'énoncé. Vous n'aurez pas ce genre d'erreur au Bac, dommage ! On effectue une simple lecture graphique de l'abscisse et de l'ordonnée du point de la courbe coupée par la parallèle du centre :



Le pH à l'équivalence n'est pas demandé, mais il vaut ici $\text{pH}_E = 7,8$ ($\text{pH}_E > 7$ pour le dosage d'un acide faible par une base forte). Le volume à l'équivalence est $V_E = 9,0$ mL.

4. À l'équivalence d'un titrage, les réactifs ont été introduits dans des proportions stœchiométriques ; ici, avec des coefficients stœchiométriques qui valent tous un :

$$n_{A,\text{titré}} = n_{B,\text{versé}} \Leftrightarrow C_A V_A = C_B V_E$$

5. Calculer de la concentration C_A :

$$C_A = \frac{C_B V_E}{V_A}$$

$$C_A = \frac{2,50 \times 10^{-2} \times 9,0}{20,0}$$

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

où on a laissé les volumes en millilitres, les unités des deux volumes se compensant dans la fraction.

Exercice n°12 p. 479 – Utiliser la courbe dérivée

1. Le volume équivalent V_E est l'abscisse de l'extremum de la courbe dérivée du pH :

$$V_E = 14,0 \text{ mL}$$

La lecture graphique est proposée sur la figure en fin de corrigé.

2. À l'équivalence, réactif titrant et réactif titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Comme les coefficients stœchiométriques valent tous un ici :

$$n_{A,\text{titré}} = n_{B,\text{versé}} \Leftrightarrow C_A V_A = C_B V_E$$

Ou encore, si l'on veut l'expression de la quantité de

matière inconnue n_A en acide ascorbique dans la prise d'essai :

$$n_A = C_B V_E$$

$$n_A = 4,00 \times 10^{-2} \times 14,0 \times 10^{-3}$$

$$n_A = 5,60 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

3. La prise d'essai V_A ne représente qu'une fraction du volume V_0 de la solution S_0 :

$$\frac{V_0}{V_A} = \frac{100,0}{10,0} = 10,0 \Rightarrow \frac{n_0}{n_A} = 10,0$$

C.-à-d., on n'a prélevé qu'un dixième de la solution S_0 pour la prise d'essai. Donc :

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow n_0 &= 10,0 \cdot n_A \\ \Rightarrow n_0 &= 10,0 \times 5,60 \times 10^{-4} \\ \Rightarrow n_0 &= 5,60 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

4. La formule brute de l'acide ascorbique ou vitamine C $C_6H_8O_6$ permet de calculer sa masse molaire :

$$\begin{aligned} M &= 6 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 6 \times 16,0 \\ M &= 176,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Ceci permet de calculer la masse d'acide ascorbique dissoute dans la solution S_0 :

$$\begin{aligned} m_0 &= n_0 \cdot M \\ m_0 &= 5,60 \times 10^{-3} \times 176,0 \\ m_0 &= 986 \times 10^{-3} \text{ g} = 986 \text{ mg} \end{aligned}$$

On peut calculer l'écart relatif par rapport à la valeur du fabricant :

$$\frac{1000 - 986}{986} = 0,0142 = 1,42\%$$

Cet écart n'est en rien une incertitude relative. L'incertitude relative sur m_0 est donnée par :

$$n_0 = m_0 \cdot M \Rightarrow \frac{\Delta m_0}{m_0} = \frac{\Delta n_0}{n_0} + \frac{\Delta M}{M}$$

On peut détailler l'incertitude relative sur n_0 :

$$n_0 = \frac{V_0}{V_A} n_A \Rightarrow \frac{\Delta n_0}{n_0} = \frac{\Delta V_0}{V_0} + \frac{\Delta V_A}{V_A} + \frac{\Delta n_A}{n_A}$$

Et l'on peut détailler l'incertitude relative sur n_A :

$$n_A = C_B V_E \Rightarrow \frac{\Delta n_A}{n_A} = \frac{\Delta C_B}{C_B} + \frac{\Delta V_E}{V_E}$$

Tous les volumes sont mesurés avec de la verrerie jaugée, donc ils sont connus au dixième : $\Delta V = 0,1 \text{ mL}$; les masses molaires atomiques sont données

au dixième : $\Delta M = 0,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; quant à la concentration molaire en hydroxyde de sodium, elle est supposée être connue à l'unité du dernier chiffre significatif donné : $\Delta C_B = 0,01 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Application numérique :

$$\frac{\Delta m_0}{m_0} = \frac{0,01}{4,00} + \frac{0,1}{14,0} + \frac{0,1}{10,0} + \frac{0,1}{100,0} + \frac{0,1}{176,0}$$

$$\frac{\Delta m_0}{m_0} = 0,0212 = 2,12\%$$

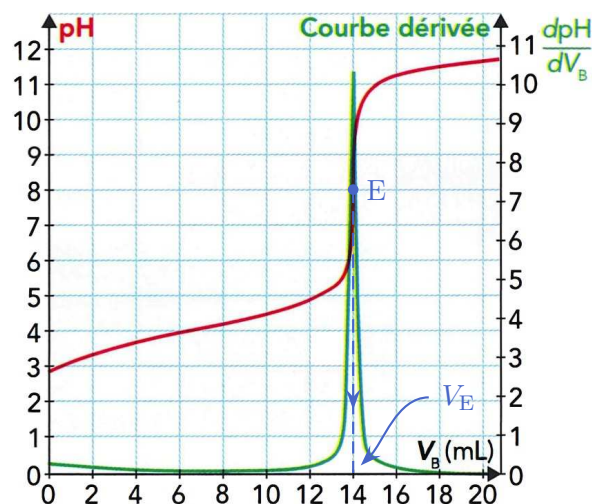
On en déduit l'incertitude Δm_0 :

$$\Delta m_0 = 0,0212 \times 986 = 20,9 \text{ mg}$$

En conclusion, on peut se permettre de noter le résultat sous la forme :

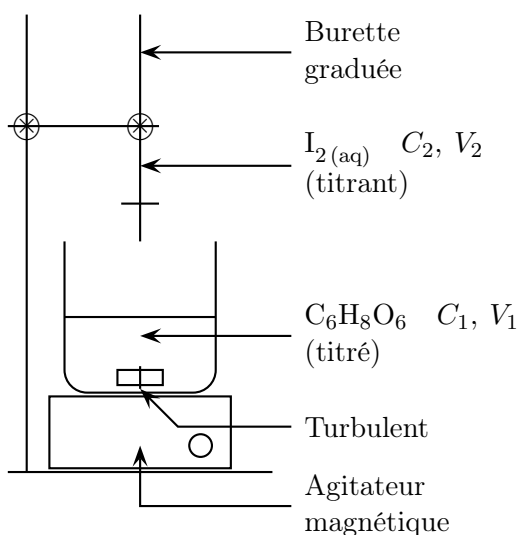
$$m_0 = 986 \pm 21 \text{ mg}$$

Et l'on constate que la valeur indiquée par le fabricant entre dans l'intervalle de confiance du résultat. Il y a donc accord entre la valeur du fabricant et le résultat du titrage.



Exercice n°13 p. 480 – Utiliser un indicateur de fin de réaction

1. Schéma du dispositif de titrage :



2. La fin de la réaction correspond à la disparition complète du diiode $I_{2(aq)}$, de couleur jaune-brune. Tous les autres produits sont incolores, on devrait donc pouvoir repérer l'équivalence sans problème. Cependant, d'une part, s'il est facile de repérer l'apparition d'une teinte d'un mélange, sa disparition est plus difficile à évaluer; et d'autre part, le jus de fruit est jaune, la disparition de la coloration due au diiode pourrait être cachée.

Pour ces raisons, on utilise un indicateur de fin de réaction, le thiodène© (nom commercial pour l'amidon), qui forme une espèce colorée violet sombre avec le diiode. Lorsque ce dernier est totalement consommé, la coloration violet sombre disparaît, à la goutte près.

3. L'équivalence est ici repérée par la disparition de la coloration violet sombre, à la goutte près.

4. À l'équivalence du titrage, les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques, c'est-à-dire :

$$n(I_2)_{\text{versé}} = n(C_6H_8O_6)_{\text{dosé}}$$

Ou encore, avec les notations de l'énoncé :

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow n_1 &= n_{2E} = C_2 V_E \\ \Rightarrow n_1 &= 2,0 \times 10^{-3} \times 15,1 \times 10^{-3} \\ n_1 &= 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned}$$

5. La formule brute de l'acide ascorbique ou vitamine C $C_6H_8O_6$ permet de calculer sa masse molaire :

$$\begin{aligned} M &= 6 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 6 \times 16,0 \\ M &= 176,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Ceci permet de calculer la masse d'acide ascorbique dissoute dans l'ampoule :

$$\begin{aligned} m &= n_1 \cdot M \\ m &= 3,0 \times 10^{-5} \times 176,0 \\ m &= 5,3 \times 10^{-3} \text{ g} = 5,3 \text{ mg} \end{aligned}$$

On peut calculer l'écart relatif par rapport à la valeur du fabricant :

$$\frac{5,3 - 5,0}{5,0} = 0,060 = 6,0\%$$

Le résultat est légèrement supérieur à l'indication du fabricant.

Exercice n°14 p. 480 – Choisir un indicateur coloré

1. Si l'on ne souhaite pas utiliser d'indicateur coloré, on peut par exemple relever le pH à chaque millilitre de solution titrante d'hydroxyde de sodium ajouté.

On peut alors tracer la courbe donnant le pH en fonction du volume $\text{pH} = f(V)$. Cette courbe va présenter un saut de pH très marqué, et la méthode des tangentes va permettre de déterminer le point équivalent E sur la courbe.

On peut aussi tracer la courbe dérivée du pH en fonction du volume $\frac{d\text{pH}}{dV} = g(V)$. Cette courbe présentera un extremum très marqué à l'équivalence, pour lequel $dV = V_E$.

2. Le pH à l'équivalence est indiqué comme valant 7 ;

il faut choisir un indicateur coloré tel que le pH à l'équivalence appartient à sa zone de virage, afin que le passage par ce pH soit repéré par le passage de l'indicateur coloré par sa teinte sensible. Ici, le bleu de bromothymol est l'indicateur coloré qui convient.

3. L'équivalence du titrage est repérée à la goutte près, par le changement de teinte de l'indicateur coloré. Si les concentrations des réactifs utilisés sont fortes, le saut de pH sera assez brutal, et il sera difficile d'obtenir la teinte sensible.

Ici avec le choix du bleu de bromothymol, la solution est basique donc initialement de teinte bleue. Lors de l'équivalence, la teinte va virer du bleu au jaune.

Exercice n°15 p. 480 – À chacun son rythme

Choix : niveau 2 (énoncé compact)

1. Le graphe $\sigma = f(C)$ est une droite d'étalonnage passant par l'origine, ce qui correspond à la relation de Beer-Lambert $\sigma = k \cdot C$. En mesurant la pente de la droite d'interpolation moyenne, on trouve k . Les points sont (comme dans 99% des sujets de Bac...) parfaitement alignés, on peut prendre le dernier point et effectuer une division :

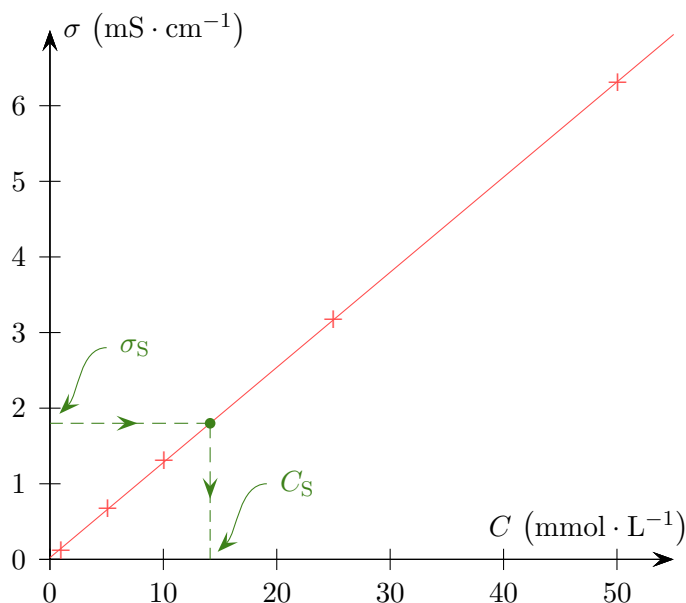
$$k = \frac{6,3 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}}{50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$\Rightarrow k = 0,126 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L}$$

Ou encore faire une interpolation linéaire à la calculatrice :

$$\sigma = 0,126 \cdot k + 0,0229 \quad \text{avec} \quad R^2 = 0,9999$$

où R^2 désigne le coefficient de corrélation, proche de l'unité quand l'interpolation linéaire est de bonne qualité.



Pour trouver la concentration molaire de la solution S, on effectue une lecture graphique de C_S sur la droite d'étalonnage pour σ_S — voir construction ci-dessus, ou l'on calcule la valeur de C_S à l'aide de la loi de Beer-Lambert :

$$C_S = \frac{\sigma_S}{k}$$

$$\Rightarrow C_S = \frac{1,8}{0,126}$$

$$\Rightarrow C_S = 14 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Masse molaire du chlorure de sodium ($\text{Na}^+; \text{Cl}^-$) :

$$M = 23,0 + 35,5 = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On en déduit le titre ou la concentration massique t_S de la solution S :

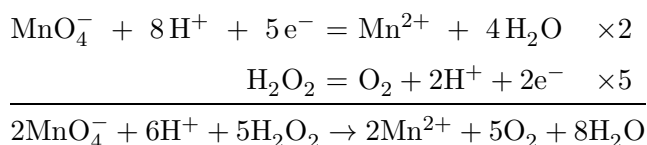
$$t_S = C_S \cdot M$$

$$t_S = 14 \times 10^{-3} \times 58,5$$

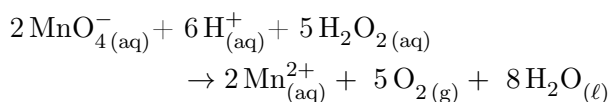
$$t_S = 0,82 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Exercice n°16 p. 481 – Titrage colorimétrique d'une eau oxygénée

1. Équation de la réaction support de titrage : couples d'oxydoréduction ($\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$) et ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$), tels que :



On remarquera que l'on a simplifié 10H^+ de chaque côté de l'équation. Cette simplification est exigée. De plus, on utilise une simple flèche pour la réaction de dosage, attendue comme totale. On s'attend aussi que vous indiquiez les états physiques des espèces :



2. L'ion permanganate $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ violet en solution aqueuse est le réactif titrant, et la seule espèce colorée. Avant l'équivalence, il est en défaut, totalement consommé par le réactif titré, en excès : la solution reste incolore. À l'équivalence, les deux réactifs titrant et titrés sont dans les proportions stœchiométriques, l'ion permanganate est toujours totalement consommé : la solution est toujours incolore. Après l'équivalence, l'ion permanganate est ajouté en excès et n'est pas consommé : la solution se teinte en violet. Par conséquent, l'équivalence du titrage est repérée visuellement par l'apparition de la teinte violette, à la goutte près.
3. À l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques, par conséquent :

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)_{\text{versé}}}{2} = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{titrée}}}{5}$$

La solution commerciale S_0 a été diluée dix fois pour obtenir la solution testée S, donc :

$$t_0 = 10 \cdot t_S = 8,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. Le fabricant indique $m'_0 = 0,85 \text{ g}$ de chlorure de sodium pour $V = 100 \text{ mL}$ de solution, donc un titre massique :

$$t'_0 = \frac{m'_0}{V} = \frac{0,85}{100 \times 10^{-3}} = 8,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Calculons l'écart en pourcentage avec le résultat du dosage conductimétrique :

$$\frac{|t_0 - t'_0|}{t'_0} = \frac{|8,2 - 8,5|}{8,5} = 0,036 = 3,6\%$$

Cet écart est inférieur au « critère de qualité » de 10%, la solution commerciale n'est pas frelatée.

Avec les notations de l'énoncé :

$$\frac{n_2}{2} = \frac{n_1}{5} \Leftrightarrow \frac{C_2 V_E}{2} = \frac{C_1 V_1}{5}$$

$$\Leftrightarrow C_1 = \frac{5 C_2 V_E}{2 V_1}$$

4. Application numérique :

$$C_1 = \frac{5 \times 0,020 \times 17,6}{2 \times 10,0}$$

$$C_1 = 0,088 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 88 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solution S_1 a été obtenue par une dilution par dix de la solution S_0 , par conséquent :

$$C_0 = 10 \cdot C_1 = 0,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5. Pour un volume $V = 1,0 \text{ L}$, par définition d'une concentration molaire :

$$n_0 = C_0 V = 0,88 \text{ mol}$$

6. La stœchiométrie de l'équation de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée, supposée totale, indique :

$$\frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{2} = \frac{n_{\text{max}}(\text{O}_2)}{1}$$

Par conséquent, la quantité de dioxygène susceptible d'être libérée au maximum vaut :

$$n_{\text{max}}(\text{O}_2) = \frac{0,88}{2} = 0,44 \text{ mol}$$

7. Par définition du volume molaire, selon une formule de Seconde à connaître par cœur (et facile à retrouver avec les unités) :

$$n = \frac{V}{V_m}$$

n quantité de matière de gaz, supposé parfait, en mole (symbole mol) ;

V volume occupé par ce gaz, en litre (symbole L) ;
 V_m volume occupé par une mole de n'importe quel gaz, pourvu qu'il puisse être considéré comme parfait (ce qui est en pratique une excellente approximation pour les gaz aux pressions usuelles), en litre par mole (symbole $L \cdot mol^{-1}$).

$$\begin{aligned} \Rightarrow n_{\max}(O_2) &= \frac{V_{\max}(O_2)}{V_m} \\ \Leftrightarrow V_{\max}(O_2) &= n_{\max}(O_2) \cdot V_m \\ \Leftrightarrow V_{\max}(O_2) &= 0,44 \times 22,4 \\ \Leftrightarrow V_{\max}(O_2) &= 9,9 \text{ L} \end{aligned}$$

8. Pour une introduction aux calculs des incertitudes relatives, voyez la séance d'Accompagnement Personnalisé n°3. Une mise en œuvre détaillée est proposée dans l'exercice n°12 p. 479. L'incertitude relative sur $V_{\max}(O_2)$ est donnée par :

$$\frac{\Delta V_{\max}}{V_{\max}} = \frac{\Delta V_m}{V_m} + \frac{\Delta V_1}{V_1} + \frac{\Delta V_E}{V_E}$$

Où l'on n'a pas d'incertitude liée à la dilution de la solution S_0 en S_1 , aucun mode opératoire n'étant précisé. Tous les volumes sont mesurés avec une verrerie jaugée, ils sont donc entachés au maximum d'une incertitude d'un dixième de millilitre. Pour le volume molaire, on considère une incertitude égale à un dixième de litre. Application numérique :

$$\frac{\Delta V_{\max}}{V_{\max}} = \frac{0,1}{22,4} + \frac{0,1}{10,0} + \frac{0,1}{17,6}$$

$$\frac{\Delta V_{\max}}{V_{\max}} = 0,0201 = 2,01 \%$$

$$\Rightarrow \Delta V_{\max} = 0,0201 \times 9,9 = 0,2 \text{ L}$$

$$\Rightarrow V_{\max} = 9,9 \pm 0,2 \text{ L}$$

La valeur indiquée par le fabricant (10 L) appartient à l'intervalle de confiance du résultat du dosage. L'eau oxygénée dosée n'est donc pas frelatée.

Exercice n°17 p. 481 – Titrage par la méthode de Mohr

- L'équation de la réaction support de titrage montre que le précipité blanc de chlorure d'argent $AgCl_{(s)}$ se forme dès les premiers millilitres de la descente de burette, et cessent de se former une fois l'équivalence atteinte. L'équivalence serait donc repérée par le maximum d'opacité d'une solution hétérogène, dont l'opacité n'augmenterait plus avec l'ajout de solution titrante en excès. Repérer l'équivalence de cette manière va être très difficile.
- En présence d'ions chromate comme indicateur de fin de réaction, l'équivalence est repérée par l'apparition de la teinte rouge très vif du précipité de chromate d'argent $Ag_2CrO_{4(s)}$, à la goutte près. Il s'agit d'une compétition entre les ions chlorure Cl^- et chromate CrO_4^{2-} pour précipiter avec les ions argent Ag^+ , compétition que les ions chlorure « gagnent » toujours, jusqu'à laisser la première place aux ions chromate une fois que l'équipe de chlorure s'est retirée de la compétition...
- À l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques :

$$n(Ag^+)_{\text{versé}} = n(Cl^-)_{\text{dosé}}$$

Avec les notations de l'énoncé :

$$n_1 = n_2 \Leftrightarrow C_1 V_E = [Cl^-] V_S$$

$$\Leftrightarrow [Cl^-] = \frac{C_1 V_E}{V_S}$$

Application numérique :

$$[Cl^-] = \frac{2,5 \times 10^{-2} \times 7,7}{20,0}$$

$$[Cl^-] = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

4. Concentration ou titre massique en ions chlorure :

$$t(Cl^-) = [Cl^-] \cdot M(Cl)$$

$$t(Cl^-) = 9,6 \times 10^{-3} \times 35,5$$

$$t(Cl^-) = 0,34 \text{ g} \cdot L^{-1}$$

5. Le titre massique de l'eau *minérale* de Vichy St-Yorre est largement au-dessus du seuil de potabilité pour une eau dite « du robinet ». Il n'est pas conseillé de la boire sans avis médical.

Exercice n°18 p. 481 – Retrouver la loi de Kohlrausch

- $MgCl_{2(s)} \rightarrow Mg_{(aq)}^{2+} + 2Cl_{(aq)}^-$.
- $[Mg^{2+}] = C$ et $[Cl^-] = 2C$.
- Application de la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = 2\lambda_{Mg^{2+}}[Mg^{2+}] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-]$$

Attention, quand un ion porte une charge électrique

double ou triple, sa contribution dans la loi est doublée ou triplée ! En remplaçant par les expressions des concentrations :

$$\sigma = 2\lambda_{Mg^{2+}}C + 2\lambda_{Cl^-}C = 2(\lambda_{Mg^{2+}} + \lambda_{Cl^-})C$$

4. $\sigma = k \cdot C$, la loi de Kohlrausch est bien vérifiée.