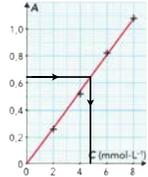


Chimie 6
Contrôles de qualité

N°6 p. 478 Utiliser la loi de Beer-Lambert

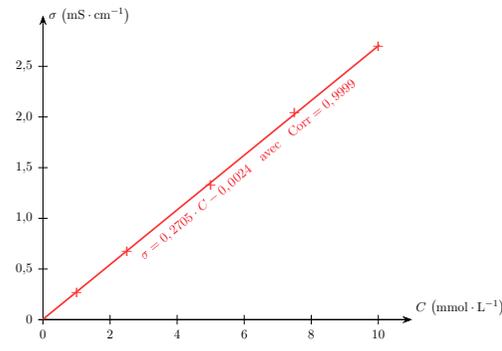
- Le graphe $A = f(C)$ est appelé courbe d'étalonnage.
- La courbe d'interpolation est une droite passant par l'origine : il s'agit donc bien d'une relation de proportionnalité ou relation linéaire, de la forme :
 $A = k \cdot C$

- Lecture graphique :
 $C_S = 4,8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$



N°7 p. 478 Utiliser la loi de Kohlrausch

- Courbe $\sigma = f(C)$:



- La courbe d'étalonnage est une droite passant par l'origine : relation linéaire de la forme $\sigma = k \cdot C$, la loi de Kohlrausch $\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot C_i$ est donc vérifiée.

- Mesure de la pente de la droite d'étalonnage :

$$k = \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = \frac{2,70}{10,0} = 0,27 \text{ mS} \cdot \text{L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

D'où l'équation de la droite : $\sigma = 0,27 \cdot C$

On peut aussi convertir en unités S. l. :

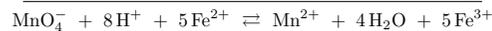
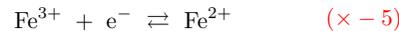
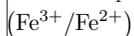
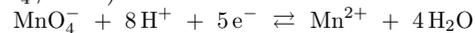
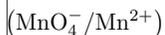
$$k = \frac{2,70 \cdot 10^{-3} \cdot 10^2}{10,0 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3} = 0,027 \text{ S} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} = 0,027 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

- $C_S = \frac{\sigma_S}{k} = \frac{1,23}{0,27} = 4,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$C_0 = 100 \cdot C_S = 0,46 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

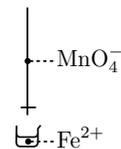
N°8 p. 478 Établir une relation à l'équivalence

À faire en plus pour cet exercice : retrouver l'équation de dosage à partir des demi-couples rédox :



Remarque : l'équation de dosage est écrite avec une simple flèche dans l'énoncé parce qu'elle est totale (une des trois conditions nécessaires pour un dosage).

- Fe^{2+} est le réactif titré, MnO_4^- est le réactif titrant.



- Une réaction support de titrage doit être totale, rapide et univoque, avec une équivalence facile à repérer.

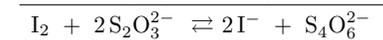
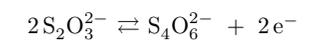
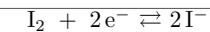
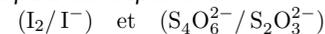
3.a. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans des proportions stœchiométriques.

3.b.

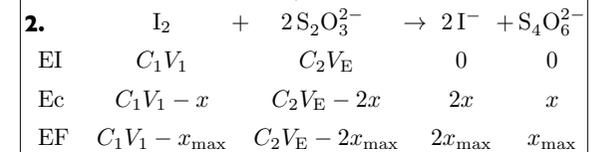
$$\frac{n_0(\text{Fe}^{2+})}{5} = \frac{n_E(\text{MnO}_4^-)}{1}$$

N°9 p. 478 Doser une espèce par titrage direct

Même chose ici, on retrouve l'équation de dosage en écrivant les demi-équations à partir des couples rédox :



- burette...
 $\text{--- S}_2\text{O}_3^{2-}$ $\begin{cases} C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ V_E = 7,8 \text{ mL} \end{cases}$
 bêcher...
 --- I_2 (lugol) $\begin{cases} C_1 = \text{inconnue} \\ V_1 = 10,0 \text{ mL} \end{cases}$



- Changement de réactif limitant à l'équivalence, ou proportions stœchiométriques pour les deux réactifs :

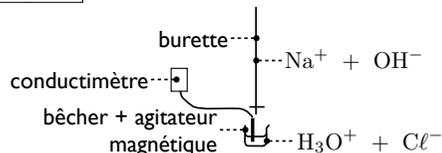
$$\begin{cases} C_1V_1 - x_{\text{max}} = 0 \\ C_2V_E - 2x_{\text{max}} = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow C_1V_1 = \frac{C_2V_E}{2}$$

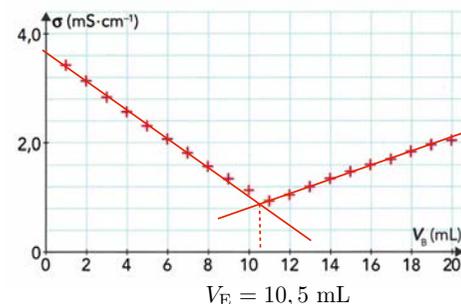
- $C_1 = \frac{C_2V_E}{2V_1} = \frac{0,100 \times 7,8}{2 \times 10,0} = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

N°10 p. 479 Justifier de l'évolution de la conductivité

1.



- On trace deux segments de droite et on repère l'abscisse de leur intersection :



- 3.a. Avant l'équivalence, le réactif limitant est l'ion hydroxyde.

- 3.b. La quantité d'ions chlorure ne change pas au cours du titrage (ions spectateurs, non consommés). Si on néglige l'effet de dilution par ajout du titrant, la concentration en ions chlorure ne varie donc pas.

- 3.c. Pour chaque ion oxonium consommé par la réaction de titrage, on apporte un ion sodium. La conductivité partielle des ions sodium étant plus faible, la conductivité totale de la solution diminue.

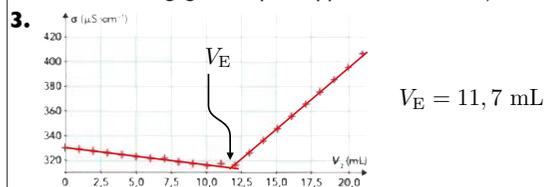
- 4.a. Après l'équivalence, le réactif limitant est l'ion oxonium : il a disparu. L'ion hydroxyde est en excès.

- 4.b. $\sigma = \lambda(\text{OH}^-) [\text{OH}^-] + \lambda(\text{Na}^+) [\text{Na}^+] + \lambda(\text{Cl}^-) [\text{Cl}^-]$

- 4.c. On ajoute des ions hydroxyde et sodium, donc la conductivité augmente.

N°19 p. 482 Dosage des ions chlorures dans un lait

- La conductivité initiale est non-nulle car le lait contient de nombreux ions, y inclus des ions sodium et chlorure.
- L'ajout de 250 mL d'eau distillée permet d'une part une bonne immersion de l'électrode de mesure conductimétrique, et d'autre part de négliger la dilution provoquée par la descente de burette (ajout de 25 mL à la solution, négligeables par rapport aux 250 mL).



10

4.a.

$$\begin{cases} \text{---} \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- & \left\{ \begin{array}{l} C_2 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ V_E = 11,7 \text{ mL} \end{array} \right. \\ \text{---} \text{Cl}^- (\text{lait}) & \left\{ \begin{array}{l} C_1 = \text{inconnue} \\ V_1 = 10,0 \text{ mL} \end{array} \right. \end{cases}$$

Initialement, la conductivité est due aux ions spectateurs et aux ions chlorure, qui vont être dosés.

Quantité d'ions chlorure qui vont être dosés :
 $n(\text{Cl}^-) = C_1 V_1$

Concentration correspondante : $[\text{Cl}^-] = \frac{C_1 V_1}{V_{\text{tot}}}$

D'où la conductivité initiale :
 $\sigma = \sigma_0 + \lambda_1 [\text{Cl}^-] = \sigma_0 + \lambda_1 \frac{C_1 V_1}{V_{\text{tot}}}$

11

Avant l'équivalence, les ions argent versés, en défaut, sont totalement consommés par la réaction avec les ions chlorure, en excès. Et les ions nitrate versés ne réagissent pas (ions spectateurs).

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

EI	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	0
Ec	$C_1 V_1 - x$	$C_2 V_2 - x$	x
EF	$C_1 V_1 - x_{\text{max}}$	$C_2 V_2 - x_{\text{max}}$	x_{max}
	$= C_1 V_1 - C_2 V_2$	$= 0$	$= C_2 V_2$

La conductivité est donc due aux ions nitrate et au reste d'ions chlorure, en plus de tous les ions spectateurs initialement présents.

Quantité d'ions nitrate versée : $n(\text{NO}_3^-) = C_2 V_2$

12

Donc concentration en ions nitrate : $[\text{NO}_3^-] = \frac{C_2 V_2}{V_{\text{tot}}}$

D'où la conductivité avant l'équivalence :
 $\sigma = \sigma_0 + \lambda_1 [\text{Cl}^-] + \lambda_2 [\text{NO}_3^-]$

$$\Rightarrow \sigma = \sigma_0 + \lambda_1 \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_{\text{tot}}} + \lambda_2 \frac{C_2 V_2}{V_{\text{tot}}}$$

$$\Leftrightarrow \sigma = \sigma_0 + \lambda_1 \frac{C_1 V_1}{V_{\text{tot}}} + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{C_2 V_2}{V_{\text{tot}}} \quad \text{cqfd}$$

4.a. $\lambda_2 < \lambda_1$ donc $\lambda_2 - \lambda_1 < 0$ et par conséquent, le troisième terme de la formule précédente est négatif. Comme $V_2 \nearrow$ au cours du titrage, ce terme négatif est de plus en plus grand en valeur absolue, et provoque une baisse de la conductivité : $\sigma \searrow$.

13

5. Après l'équivalence, les ions argent sont versés en excès et ne réagissent pas, pas plus que les ions nitrate, qui sont quant à eux toujours spectateurs ; la conductivité est due à ces seuls ions, si on excepte les ions spectateurs du début du dosage, toujours fidèles au poste :

$$\sigma = \sigma_0 + \lambda_2 [\text{NO}_3^-] + \lambda_3 [\text{Ag}^+]$$

Quantité d'ions nitrate versée : $n(\text{NO}_3^-) = C_2 V_2$

Donc concentration en ions nitrate : $[\text{NO}_3^-] = \frac{C_2 V_2}{V_{\text{tot}}}$

Quantité d'ions argent versée depuis l'équivalence :
 $n(\text{Ag}^+) = C_2 (V_2 - V_E)$

Donc concentration en ions argent :
 $[\text{Ag}^+] = \frac{C_2 (V_2 - V_E)}{V_{\text{tot}}}$

14

D'où la conductivité après l'équivalence :

$$\sigma = \sigma_0 + \lambda_2 \frac{C_2 V_2}{V_{\text{tot}}} + \lambda_3 \frac{C_2 (V_2 - V_E)}{V_{\text{tot}}}$$

Les deux derniers termes augmentent quand V_2 augmente, donc la conductivité σ augmente.

6. Proportions stœchiométriques à l'équivalence :

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

$$\Rightarrow C_1 = \frac{5,00 \cdot 10^{-3} \times 11,7}{10,0} = 5,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Lait frais dilué cinq fois pour le titrage :
 $C_0 = 5 C_1 = 5 \times 5,85 \cdot 10^{-3} = 2,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

7. Concentration massique ou titre massique en ions chlorure :

15

$t(\text{Cl}^-) = C_0 M(\text{Cl})$
 $t(\text{Cl}^-) = 2,93 \cdot 10^{-2} \times 35,5 = 1,04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

Pour le lait frais, valeurs extrêmes de référence :
 $0,8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} < t(\text{Cl}^-) < 1,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

Le lait analysé est donc consommable.

16

N°32 p. 345 Point isoélectrique de la glycine (suite et fin)

7. $K_{A1} = \frac{[\text{AH}^\pm]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}_2^+]_{\text{éq}}}$ et $K_{A2} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}^\pm]_{\text{éq}}}$

$$\Rightarrow K_{A1} K_{A2} = \frac{[\text{AH}^\pm]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{A}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}_2^+]_{\text{éq}} [\text{AH}^\pm]_{\text{éq}}}$$

$$\Rightarrow K_{A1} K_{A2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2 [\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}_2^+]_{\text{éq}}}$$

8. Logarithme des deux termes de l'équation précédente :

$$\Rightarrow \log K_{A1} + \log K_{A2} = 2 \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}_2^+]}$$

$$\Rightarrow -\text{p}K_{A1} - \text{p}K_{A2} = -2\text{pH} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}_2^+]}$$

10

$$\Leftrightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}) + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}_2^+]}$$

On aura $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2})$ si $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}_2^+]} = 0$

$$\Leftrightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}_2^+]} = 1$$

$$\Leftrightarrow [\text{A}^-] = [\text{AH}_2^+]$$

Cette égalité correspond au « point isoélectrique ».

9. $\text{pH} = \frac{1}{2} (2,4 + 9,8) = 6,1$

11