

## Thème 1 : Constitution et transformation de la matière

### Partie 1C. Méthodes chimiques d'analyse

#### CHAP 03-EXOS Dosage pH-métrique et conductimétrique **CORRIGE**

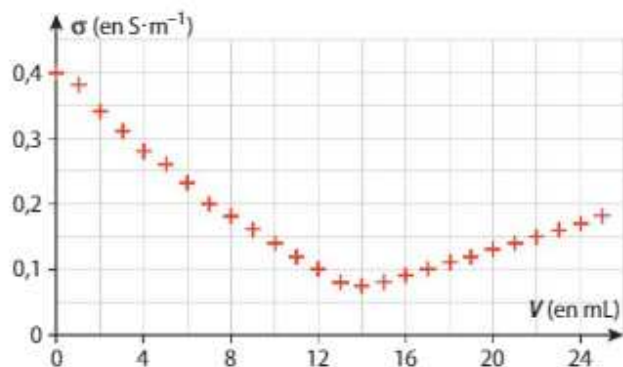
Exercices en autonomie : QCM p.99/ER p100 à 103/EC n° 27\*-30\*-35\*-42\*-44\*

Exercices p.104 et suiv. : n°29-34-38-40-41-45-48-(49)-50-type BAC n°52-53

#### 29 Chercher l'erreur **À l'oral**

Certaines des affirmations suivantes sont fausses. Trouver lesquelles et les corriger.

- a. On peut utiliser un suivi pH-métrique ou conductimétrique pour tous types de réactions.
- b. Il ne faut pas ajouter trop d'eau distillée dans la solution titrée pour ne pas avoir un volume équivalent trop grand.
- c. À l'équivalence, les réactifs titrant et titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.
- d. À l'équivalence les quantités de matière apportées de réactif titré et de réactif titrant sont égales.
- e. Sur la courbe de titrage ci-dessous, on visualise la variation de la conductance en fonction du volume de solution titrante introduit.
- f. Sur la courbe de titrage ci-dessous, on peut déterminer un volume équivalent voisin de 13 mL.
- g. La courbe ci-dessous peut être celle du titrage du diiode  $I_2$  par les ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$ .



- 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  $\sigma$  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.

### 34 Contrôle d'un comprimé

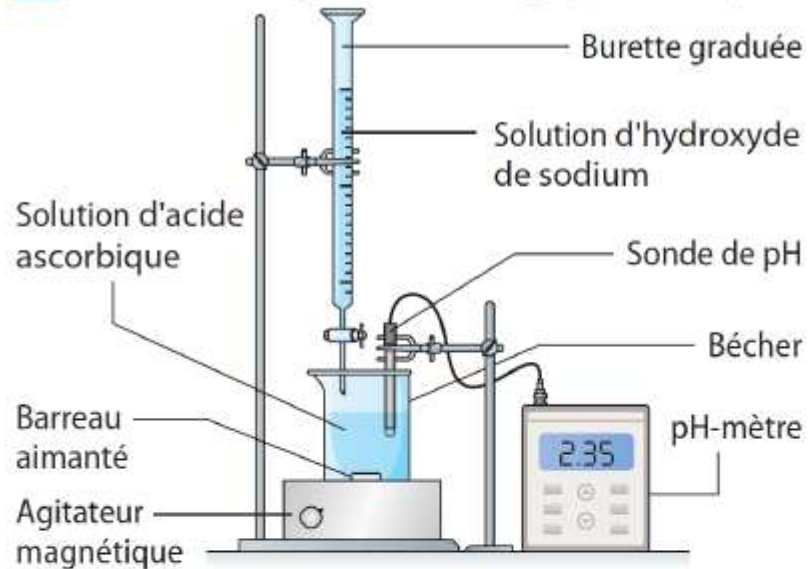
Effectuer un calcul • Utiliser un modèle

Un comprimé de vitamine C, de masse  $m_0 = 1,00$  g, est dissous dans l'eau distillée pour obtenir une solution de volume  $V_A = 100,0$  mL. On réalise le titrage pH-métrique de l'acide ascorbique  $C_6H_8O_6$ , noté AH, contenu dans la totalité de cette solution, par une solution d'hydroxyde de sodium ( $Na^+_{(aq)}, HO^-_{(aq)}$ ) à  $c_B = 2,50 \times 10^{-1}$  mol·L<sup>-1</sup>.



- Réaliser un schéma légendé du montage.
- Écrire l'équation de la réaction support du titrage.
- Sachant que le volume équivalent est  $V_E = 11,3$  mL, calculer la quantité de matière  $n_A$ , puis la masse  $m_A$  d'acide ascorbique dans le comprimé.
- En déduire le pourcentage massique d'acide ascorbique du comprimé.

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



- $AH + HO^- \rightarrow A^- + H_2O$
- 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.  
 $n_A = c_B V_E = 2,50 \times 10^{-1} \times 11,3 \times 10^{-3} = 2,8 \times 10^{-3}$  mol  
et  $m_A = n_A M$  avec  $M = 6M_C + 8M_H + 6M_O = 176$  g·mol<sup>-1</sup>  
d'où  $m_A = 2,8 \times 10^{-3} \times 176 = 0,49$  g.
- Par définition, le pourcentage massique d'acide ascorbique vaut :  
$$P = \frac{m_A}{m_0} = \frac{0,49}{1,00} = 49 \%$$

### 38 Titrage de l'ammoniac

Schématiser une situation - Tracer et exploiter un graphique



Lors d'un TP de chimie, Salima et Quentin réalisent un titrage pH-métrique d'un volume  $V_B = 20,0$  mL d'une solution d'ammoniac  $\text{NH}_3(\text{aq})$  par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$ ) de concentration  $c_A = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

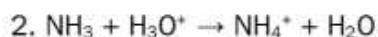
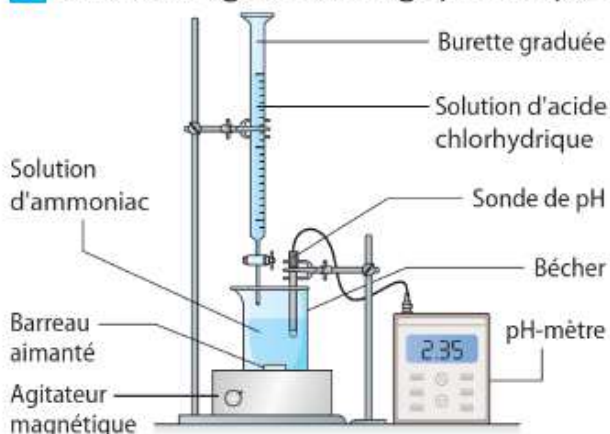
1. Schématiser et légender le dispositif de titrage.
2. Écrire la réaction support du titrage sachant que l'ammoniac est une base.
3. Pour chaque volume  $V_A$  de solution titrante versé, ils mesurent le pH du mélange réactionnel.

$V_A$ (en mL)	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0
pH	10,9	10,2	9,8	9,6	9,5	9,3	9,1	8,9

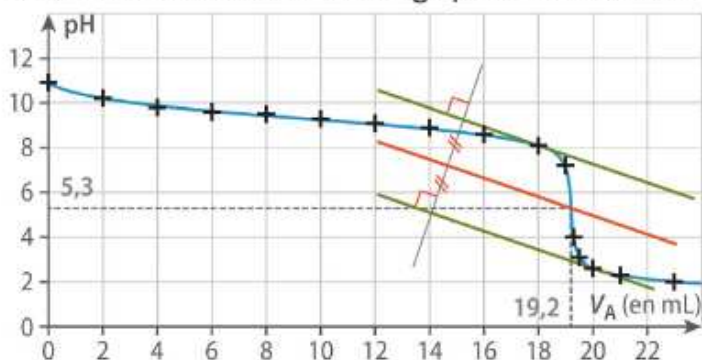
$V_A$ (en mL)	16,0	18,0	19,0	19,3	19,5	20,0	21,0	23,0
pH	8,6	8,1	7,2	4,0	3,1	2,6	2,3	2,0

- a. Tracer la courbe de titrage.
- b. Déterminer le point d'équivalence.
- c. En déduire la concentration  $c_B$  de la solution titrée.

### 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  $c_A V_E = c_B V_B$ .

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



#### 40 Titrage des ions ammonium d'un engrais

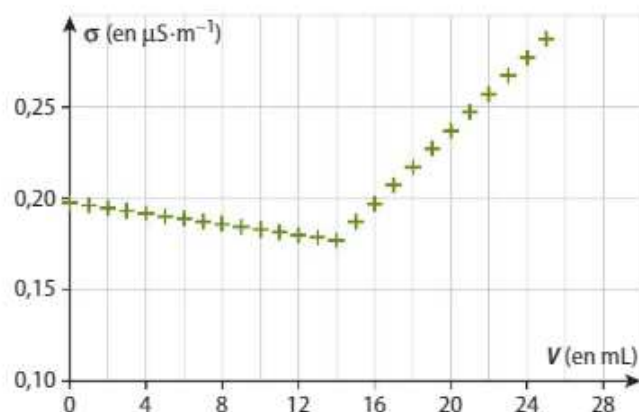
Exploiter un graphique • Effectuer un calcul

Lors d'un contrôle qualité, un technicien souhaite vérifier le pourcentage massique de nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  indiqué sur l'étiquette d'un engrais.

Il dissout une masse  $m_0 = 1,50$  g d'engrais dans de l'eau distillée afin d'obtenir 100,0 mL de solution dont il prélève un volume  $V_A = 10,0$  mL.

Il réalise ensuite le titrage de ce volume, après ajout de 200 mL d'eau distillée, par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(aq)}$ ,  $\text{HO}^-_{(aq)}$ ) de concentration  $c_B = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Il obtient la courbe de titrage ci-dessous (fournie à l'adresse suivante : [hatier-clic.fr/pct106a](http://hatier-clic.fr/pct106a))



##### Données

\* Couples acide-base mis en jeu :

$\text{NH}_4^+_{(aq)}/\text{NH}_3_{(aq)}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{HO}^-_{(aq)}$

\* Masse molaire du nitrate d'ammonium :

$M = 80,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1. a. Que représente la courbe de titrage obtenue ? Préciser la signification de la légende des axes.

b. Justifier la nécessité de l'ajout d'eau distillée.

2. a. La réaction support de titrage, supposée totale, est une réaction acide-base. Écrire son équation.

b. Déterminer graphiquement le volume équivalent  $V_E$ .

c. En déduire la concentration en ion ammonium  $c_A$ .

d. Calculer le pourcentage massique en nitrate d'ammonium de l'engrais étudié.

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  $\sigma$  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.

2. a.  $\text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)} \rightarrow \text{NH}_3_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

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,

$n_A = c_B V_E$ . 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  $M = 80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

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 Titrage de l'acide lactique dans le lait

Élaborer un protocole • Exploiter un graphique



L'acidité du lait augmente par fermentation lactique suite à une augmentation de la concentration d'acide lactique due à une mauvaise conservation.

On titre un lait afin d'apprécier son état de conservation. On prélève  $V_L = 20,0$  mL de lait auquel on ajoute de l'eau distillée pour obtenir  $V'_L = 200,0$  mL de solution diluée  $S'_L$ . Ce volume  $V'_L$  est utilisé pour réaliser un titrage pH-métrique par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(aq)}$ ,  $\text{HO}^-_{(aq)}$ ) de concentration  $c_B = 3,00 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>.

1. Proposer un protocole pour préparer 500,0 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à  $c_B = 3,00 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup> à partir d'une solution à 20,0 % en masse et de densité  $d = 1,20$ .

2. Schématiser et légender le dispositif.

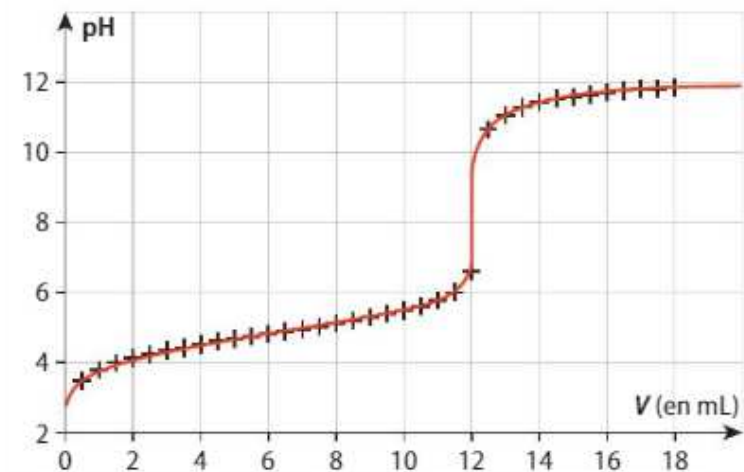
3. a. La formule de l'acide lactique est  $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ .

Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

b. Définir l'équivalence d'un titrage.

c. À partir de la courbe de titrage ci-dessous et fournie à l'adresse [hatier-clic.fr/pct106b](http://hatier-clic.fr/pct106b), déterminer le volume équivalent  $V_E$  de solution d'hydroxyde de sodium versée à l'équivalence du titrage.

d. Expliquer pourquoi la dilution ne modifie pas la valeur du volume équivalent.



4. a. Établir la relation exprimant  $c'_A$ , concentration en acide lactique de la solution diluée  $S'_L$ , en fonction de  $V_E$  et  $c_B$ .

b. En déduire la concentration en acide lactique du lait étudié.

c. Pour être propre à la consommation, le lait ne doit pas contenir plus de  $2,0$  g·L<sup>-1</sup> d'acide lactique.

Le lait étudié a-t-il été convenablement conservé ?



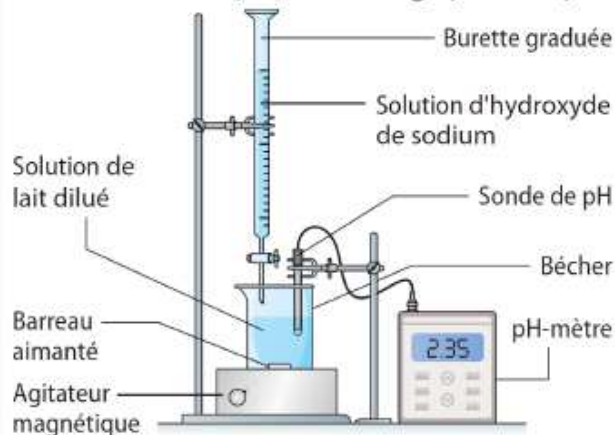
41 1. Il faut trouver le volume  $V_0$  à prélever de la solution d'hydroxyde de sodium commerciale, de pourcentage massique  $P = 0,200$  et de densité  $d$ , pour préparer  $V = 500,0$  mL de solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_B$ .  
Soit  $M$  la masse molaire d'hydroxyde de sodium,  $M = 40$  g·mol<sup>-1</sup>. Si la masse volumique est exprimée en g·L<sup>-1</sup>,  $\rho = 1\,200$  g·L<sup>-1</sup> car la masse volumique de l'eau vaut 1 000 g·L<sup>-1</sup>. 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 :

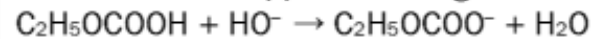
$$V_0 = \frac{c_B V M}{\rho P} = \frac{0,0300 \times 0,500 \times 40}{1\,200 \times 0,2} = 2,5 \text{ mL}$$

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  $V_E = 12,0$  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 g·mol<sup>-1</sup>, 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.

## 45 Tracer des courbes d'évolution

Utiliser un langage de programmation

Pour visualiser l'évolution des quantités de matière des espèces chimiques impliquées dans le titrage de l'exercice 44, en fonction du volume  $V$  de solution titrante versé, on utilise un programme Python fourni ([hatier-clic.fr/pct107b](http://hatier-clic.fr/pct107b)) dont les parties du code à compléter sont surlignées en jaune ci-dessous.

```

c1=0.1 # Concentration de solution titree
en mol/L
V1=20.0 # Volume de solution titree en mL
c=0.25 # Concentration de solution
titrante en mol/L
Vmax=25.0 # Volume maximal affiche en mL
Ve=... # Calcul volume equivalent en mL
### Listes des quantites de matiere, en mol
### [initiale, a Ve, a Vmax]
### HO-
nhydroxyde=...
### Fe2+
nfer=...
### Fe(OH)2
nproduit=...
    
```

### Fichiers Python

Programme à compléter  
Fiche d'accompagnement

[hatier-clic.fr/pct107b](http://hatier-clic.fr/pct107b)

**1.a.** Justifier que l'on puisse tracer les évolutions des quantités de matière de chaque espèce comme des fonctions affines.

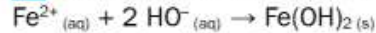
**b.** Compléter le programme afin qu'il calcule le volume équivalent du titrage  $V_E$ .

**c.** Compléter le programme pour qu'il fournisse les listes  $n_{\text{hydroxyde}}$ ,  $n_{\text{fer}}$ ,  $n_{\text{produit}}$ , contenant chacune trois valeurs de quantités de matière pour :  $V = 0$  mL,  $V = V_E$  et  $V = V_{\text{max}} = 25,0$  mL.

**d.** Exécuter le programme et imprimer le graphique.

**2.** Compléter le programme afin de visualiser aussi les quantités de matière des ions spectateurs.

**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 <sub>(aq)</sub> + Fe <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub> → Fe(OH) <sub>2(s)</sub>		
		...de HO	...de Fe <sup>2+</sup>	...de Fe(OH) <sub>2(s)</sub>
	...apportée avant l'équivalence	$cV$	$c_2V_1$	0
$x_{\text{max}} = \frac{cV}{2}$	...présente avant l'équivalence	$cV - 2x_{\text{max}} = 0$	$c_2V_1 - x_{\text{max}} = c_2V_1 - \frac{cV}{2}$	$x_{\text{max}} = \frac{cV}{2}$

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).

Av.	Quantité de matière...	2HO <sub>(aq)</sub> + Fe <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub> → Fe(OH) <sub>2(s)</sub>		
		...de HO	...de Fe <sup>2+</sup>	...de Fe(OH) <sub>2</sub>
	...apportée avant l'équivalence	$cV - cV_E$	$c_2V_1$	0
$x_{\text{max}} = \frac{cV_E}{2}$	...présente avant l'équivalence	$cV - cV_E$	$c_2V_1 - \frac{cV_E}{2} = 0$	$x_{\text{max}} = \frac{cV_E}{2} = c_2V_1$

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  $n_1 = c_2V_1 - \frac{cV}{2}$  (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  $\text{Na}^+$  accompagne chaque ion  $\text{HO}^-$  de la solution titrante donc la quantité de matière  $n_2$  des ions  $\text{Na}^+$  est  $n_2 = cV$  (fonction linéaire).

La quantité de matière  $n_0$  des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  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 ( $\text{Fe(OH)}_2$ ) en fonction du volume  $V$  est constituée de deux portions de droites :

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

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

- pour  $V_E \leq V \leq 25 \text{ mL}$ , une droite constante à la valeur  $\frac{cV_E}{2} = c_2V_1$ .

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

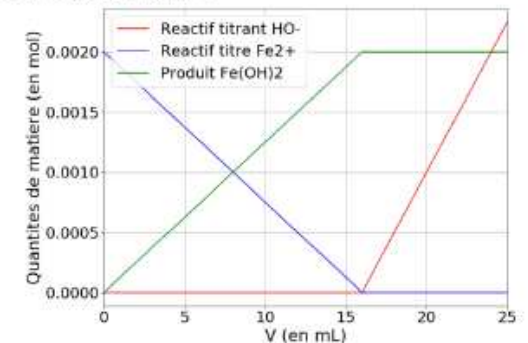
**b.** Pour le calcul du volume équivalent, il faut compléter le programme ainsi :  $V_E = 2 * c_1 * V_1 / c$

**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 :

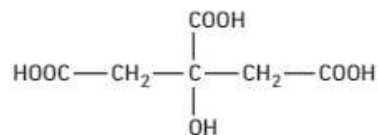




## 48 Titrage de l'acide citrique d'une limonade

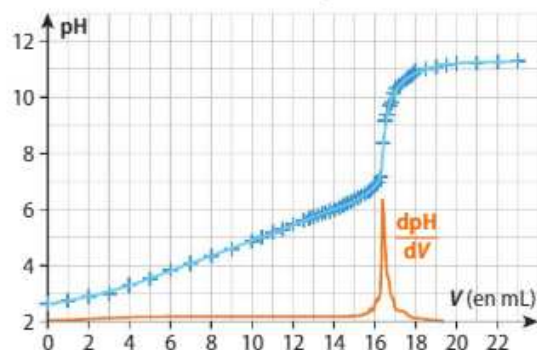
Justifier un protocole - Exploiter un graphique

Une limonade est une boisson gazeuse qui contient, entre autres, de l'acide citrique commercialisé sous le code E303. Sa formule met en évidence trois groupes carboxyle :



### Protocole de titrage

- Chauffer la limonade à reflux pendant environ 20 minutes afin de la dégazer.
- Remplir la burette d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_B = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Prélever  $V = 10,0 \text{ mL}$  de limonade dégazée, les verser dans un bécher et ajouter 50 mL d'eau distillée.
- Réaliser le titrage avec un suivi pH-métrique de la solution obtenue par la solution de soude. On obtient la courbe de titrage ci-dessous.



Donnée Masse molaire de l'acide citrique :  $M = 192 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1. a. Sachant que le gaz dissous est du dioxyde de carbone, pourquoi est-il nécessaire de dégazer la limonade avant le titrage ? Chapitre 1

b. Identifier le réactif titré et le réactif titrant.

c. Recopier la formule semi-développée de l'acide citrique et entourer les fonctions acides carboxyliques. Pourquoi est-il qualifié de triacide ?

2. a. Faire le schéma légendé du montage de titrage.

b. En notant l'acide citrique  $\text{AH}_3$ , écrire la réaction support du titrage sachant qu'il se forme l'ion  $\text{A}^{3-}$  correspondant.

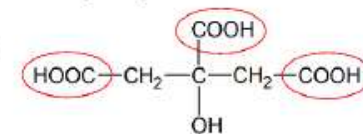
c. Déterminer le volume équivalent  $V_E$  du titrage en expliquant la méthode employée.

d. En déduire la concentration en quantité de matière et la concentration en masse en acide citrique de la limonade.

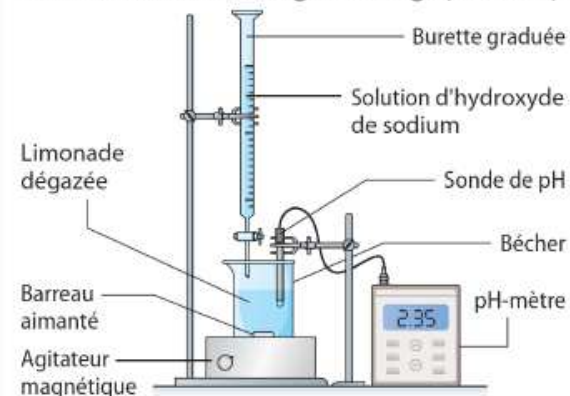
48 1. a. Le dioxyde de carbone dissous dans l'eau a des propriétés acides, il peut réagir avec la solution titrante qui est une base. Il est donc nécessaire de dégazer la limonade avant le titrage.

b. Le réactif titré est l'acide citrique de la limonade et le réactif titrant, l'ion  $\text{HO}^-$  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. D'où  $c_B V_E = 3cV$

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

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



## Titration d'un mélange d'acides

Exploiter un graphique • Exploiter un énoncé

L'estomac est un milieu biologique acide, dont l'acidité facilite l'action des enzymes responsables de la digestion.



Pour modéliser ce type de milieu, on réalise un mélange contenant de l'acide chlorhydrique

( $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ) et de l'acide éthanoïque ( $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ ).

On souhaite vérifier les concentrations de ces acides dans le mélange, notées  $c_{A1}$  et  $c_{A2}$ , par titrage à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration  $c_B = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On verse un volume  $V_1 = 25,0 \text{ mL}$  du mélange d'acides dans un bécher, auquel on ajoute 25 mL d'eau distillée.

### 1. Titration à deux équivalences

On considère que la solution titrante apportée réalise dans un premier temps le titrage des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  apportés par l'acide chlorhydrique, et que ce n'est qu'une fois qu'ils sont tous consommés que l'acide éthanoïque réagit.

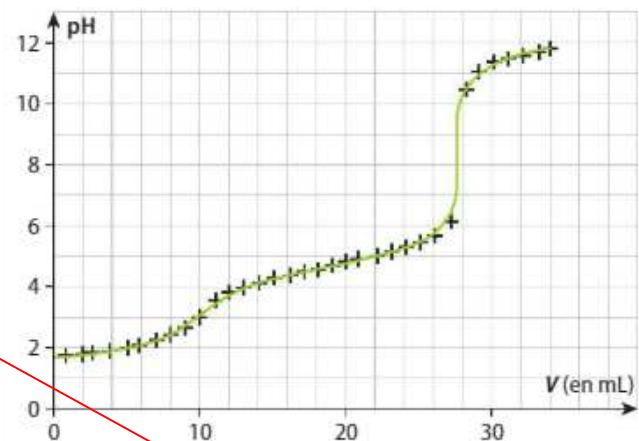
**a.** Identifier les réactifs titrés et titrant mis en jeu, puis écrire les équations des réactions supports de ce titrage.

**b.** On dit que ce titrage présente deux équivalences.

Indiquer la composition du mélange réactionnel à la première équivalence, puis à la deuxième.

### 2. Titration pH-métrique

On obtient la courbe de titrage pH-métrique ci-dessous.



**a.** Déterminer le volume de solution titrante  $V_{E1}$  apporté pour titrer les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  de l'acide chlorhydrique, puis le volume de solution titrante  $V_{E2}$  supplémentaire nécessaire pour consommer tout l'acide éthanoïque.

**b.** En déduire les valeurs des concentrations  $c_{A1}$  et  $c_{A2}$ .

### 3. Titration conductimétrique

On peut également réaliser ce titrage avec un suivi conductimétrique. On obtient la courbe ci-après.

**a.** Que doit-on ajouter dans le bécher contenant la solution à titrer ? Pourquoi ?

**b.** À l'aide des conductivités molaires ioniques indiquées en **rabat IV**, justifier l'allure de la courbe.

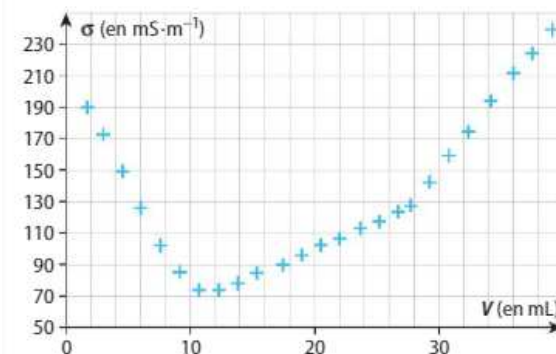
IER

APPROFONDIR

Doc. imprimables

Courbes de titrage Ex. 49

hatier-clic.fr/pct109



**c.** En expliquant la méthode utilisée, déterminer les deux volumes équivalents  $V_{E1}$  et  $V_{E2}$ .

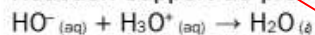
**d.** En déduire les valeurs de  $c_{A1}$  et  $c_{A2}$ .

### 4. Comparaison **À l'oral**

Entre le suivi pH-métrique et le suivi conductimétrique, quelle méthode vous paraît la plus précise et la plus simple à mettre en œuvre ?

49 1. a. Les réactifs titrés sont les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et l'acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .  
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  $\text{HO}^-$  apporté par la solution titrante est accompagné d'un ion  $\text{Na}^+$  et consomme un ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

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  $\text{H}_3\text{O}^+$  ayant été tous consommés, lorsqu'on ajoute de la solution titrante ( $\text{HO}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ), les ions  $\text{HO}^-$

réagissent avec les molécules  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (espèces non ioniques) et forment les ions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . La conductivité du mélange réactionnel augmente (droite croissante).

Après la deuxième équivalence, les ions  $\text{HO}^-$  et  $\text{Na}^+$  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 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,  $c_B V_{E2} = c_{A2} V_1$

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

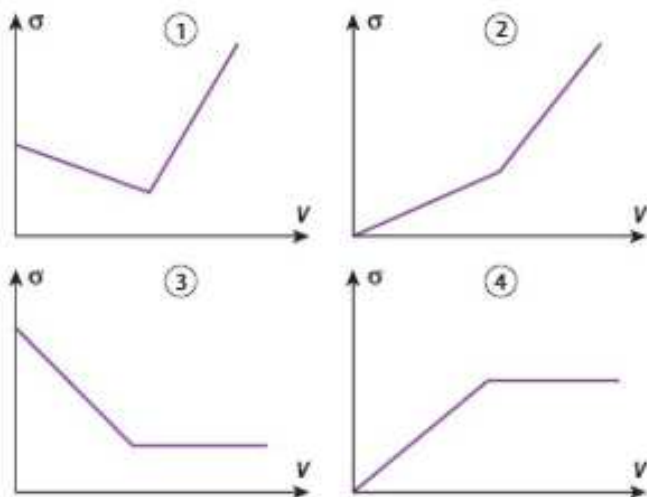
4. Le suivi conductimétrique est une méthode plus précise car on obtient des portions de droites bien marquées (au contraire du saut de pH lors du titrage pH-métrique qui est peu marqué) et plus simple à mettre en œuvre (on a juste à prolonger des droites).



## 50 À chaque courbe ses solutions

Exploiter un graphique - Utiliser un modèle

On considère le titrage conductimétrique d'une solution à laquelle on ajoute initialement un très grand volume d'eau distillée. Les courbes ci-dessous représentent l'évolution de la conductivité  $\sigma$  du mélange réactionnel en fonction du volume de solution titrante  $V$  versé.



Solutions titrantes et titrées disponibles :

- solution d'acide éthanóique ( $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$ ) ;
- solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ ,  $\text{Cl}^-_{(aq)}$ ) ;
- solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(aq)}$ ,  $\text{HO}^-_{(aq)}$ ) ;
- solution d'ammoniac ( $\text{NH}_3_{(aq)}$ ).

Données Couples acide-base mis en jeu :

- \* Couples de l'eau
- \*  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$
- \*  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

■ Attribuer à chacune des courbes sa solution titrante et sa solution titrée. Dans chaque cas, justifier en écrivant l'équation de la réaction support du titrage et interpréter l'allure de la courbe.

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

• 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 éthanóique par la solution d'hydroxyde de sodium.

Réaction support du titrage :



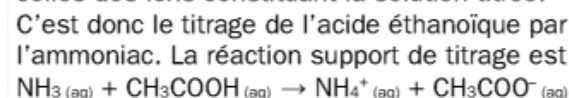
• Pour la courbe ③ : la conductivité du mélange ne change pas après l'équivalence malgré l'ajout de solution titrante, on en déduit que la solution titrante est non ionique.

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 éthanóique par l'ammoniac. La réaction support de titrage est :



## 52 Titrage de l'acide salicylique dans le Synthol®

Médicament créé en 1925 par M. Roger, pharmacien à Orléans, le Synthol® est une solution alcoolisée utilisée en application locale pour calmer les douleurs et désinfecter.

100 g de solution contiennent 0,0105 g d'acide salicylique.



### Données

- Formule brute de l'acide salicylique :  $C_7H_6O_3$
- Masse molaire de l'acide salicylique  $M_A = 138 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Masse volumique du Synthol® :  $\rho = 0,950 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

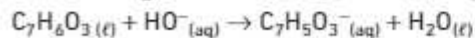
On admet que l'acide salicylique est le seul composé acide dans la solution pharmaceutique.

Les électrodes pH-métriques utilisées au lycée sont adaptées uniquement à des solutions aqueuses.

**1.1.** Calculer la quantité de matière d'acide salicylique contenu dans  $V_A = 100,0 \text{ mL}$  de Synthol®.

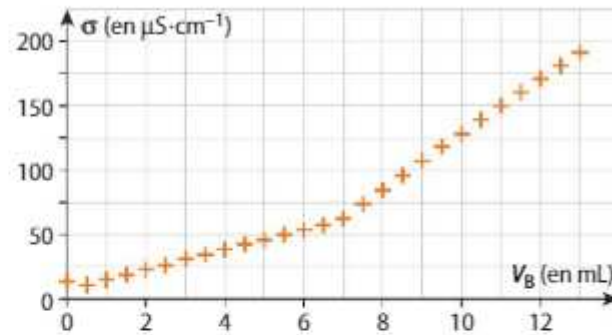
**1.2.** En déduire la concentration  $c_A$  de l'acide salicylique dans la solution pharmaceutique.

**2.** Pour vérifier cette valeur, on réalise un titrage conductimétrique de  $V_A = 100,0 \text{ mL}$  de Synthol par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(aq)}$ ,  $\text{HO}^-_{(aq)}$ ) de concentration  $c_B$ . La réaction support du titrage est :



On ajoute progressivement au volume  $V_A$  de Synthol®, à l'aide d'une burette graduée, une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(aq)}$ ,  $\text{HO}^-_{(aq)}$ ) de concentration  $c_B = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On mesure la conductivité et on obtient la courbe ci-après.

Le volume de solution dosée étant grand devant l'ajout de solution titrante, on peut considérer le volume de solution dans le bécher constant.



- 2.1.** Faire un schéma légendé du dispositif.
- 2.2.** Définir l'équivalence.
- 2.3.** Expliquer pourquoi la conductivité augmente après l'équivalence.
- 2.4.** Calculer la concentration en acide salicylique de la solution dosée. Comparer cette valeur à celle trouvée dans la question **1.2**.
- 2.5.** Serait-il possible de réaliser au lycée le titrage pH-métrique du Synthol® ? Justifier.

Adapté du sujet de Bac Métropole, 2009.

### DES CLÉS POUR RÉUSSIR

- 1.1.** Utiliser la masse volumique du Synthol®.
- 2.1.** Ne pas oublier les appareils de mesure et l'agitation. ➤ Cours 3 p. 96
- 2.c.** Faire le bilan des évolutions des concentrations en ions avant et après l'équivalence.



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

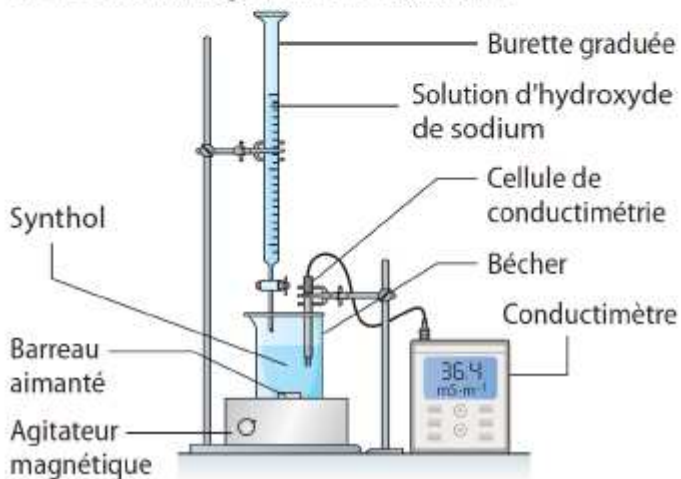
Par proportionnalité, on trouve la masse d'acide salicylique  $m_A$  dans ces 95,0 g de solution de Synthol, soit  $m_A = \frac{95,0 \times 0,0105}{100} = 9,97 \times 10^{-3}$  g.

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  $V_E = 7,0$  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  $c_B V_E = c V_A$

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 Titrage d'un comprimé d'ibuprofène

L'ibuprofène  $C_{13}H_{18}O_2$  (noté AH) est la substance active de nombreux médicaments de la classe des anti-inflammatoires non stéroïdiens.

On réalise le titrage de l'ibuprofène contenu dans un comprimé d'« ibuprofène 400 mg », contenant une masse attendue  $m_{\text{réf}} = 400$  mg d'ibuprofène. Pour cela :

- on réduit en poudre le comprimé dans un mortier ;
- on sépare la molécule active des excipients (espèces chimiques inactives contenues dans le médicament) par dissolution dans l'éthanol que l'on évapore ensuite (les excipients sont insolubles dans l'éthanol) ;
- on introduit la poudre obtenue dans un bécher et on ajoute environ 40 mL d'eau distillée.

#### DES CLÉS POUR RÉUSSIR

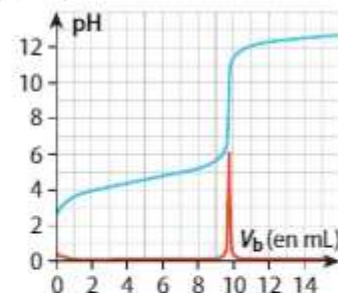
1. Il faut commencer par écrire l'équation de la réaction support du titrage et déterminer le volume équivalent (en précisant la méthode utilisée).

La quantité de matière d'ibuprofène dans le comprimé a été entièrement titrée.

2. > Fiche 6 p. 602

Le titrage pH-métrique est effectué à l'aide d'une burette graduée contenant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $Na^+_{(aq)}, HO^-_{(aq)}$ ) à  $c_b = (0,20 \pm 0,01) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

La courbe de titrage et sa dérivée sont présentées ci-contre.



1. Déterminer la masse  $m$  d'ibuprofène contenu dans le comprimé.

2. En notant  $V_E$  le volume équivalent du titrage, on estime son incertitude-type à  $u(V_E) = 0,16$  mL. On admettra que l'incertitude-type  $u(m)$  sur la masse d'ibuprofène vérifie :

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

Calculer  $u(m)$ , puis  $\frac{|m - m_{\text{réf}}|}{u(m)}$ . Commenter le résultat.

Adapté du sujet de Bac Antilles Guyane, septembre 2013.

### 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  $V_E = 9,7$  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)