

Partie Agir : Défis du XXI<sup>ème</sup> siècle

## CHAP 18-EXOS Contrôle de qualité par dosage

Exercices résolus p 475 à 477 N°01 à 05

Exercices p 478 à 485 N° 9-10-11-12-15 (niveau 1)-16-17-18-19-21

## 9 Doser une espèce par titrage direct

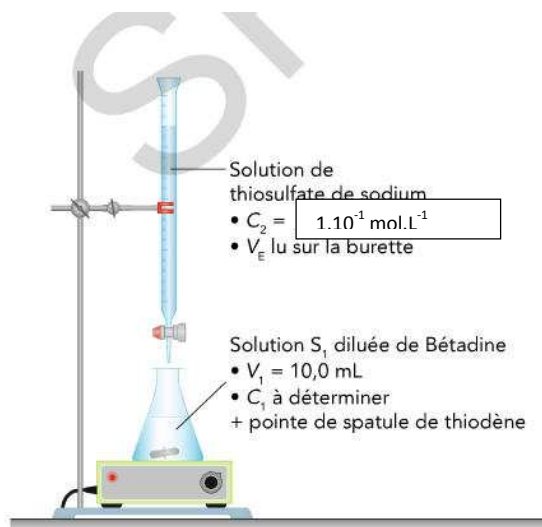
On souhaite déterminer la concentration molaire  $C_1$  en diiode  $I_2(aq)$  d'une solution pharmaceutique de Lugol<sup>®</sup>, par titrage direct avec les ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}(aq)$ . L'équation de la réaction du titrage, est :



On dose un volume  $V_1 = 10,0$  mL de solution de Lugol<sup>®</sup> par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C_2 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume versé à l'équivalence du titrage est  $V_E = 7,8$  mL.

1. Faire un schéma légendé du dispositif de titrage.
2. En utilisant les notations de l'énoncé, établir le tableau d'avancement à l'équivalence du titrage.
3. Quelle relation a-t-on à l'équivalence du titrage ?
4. En déduire l'expression, puis la valeur de la concentration  $C_1$ .

1.



Doc. 6 Schéma du dispositif de titrage.

## 2. Tableau d'avancement

	$I_2(aq)$	$+ 2S_2O_3^{2-}(aq)$	=	$2.I^-(aq)$	$+S_4O_6^{2-}(aq)$
El $x = 0$	$n_0(I_2(aq))$	$n_0(S_2O_3^{2-}(aq))$		$n_0(I^-(aq)) = 0$	$n_0(S_4O_6^{2-}(aq)) = 0$
EC $x$	$n(I_2(aq)) =$ $n_0(I_2(aq)) - x$	$n(S_2O_3^{2-}(aq)) =$ $n_0(S_2O_3^{2-}(aq)) - 2x$		$n(I^-(aq)) = 2x$	$n(S_4O_6^{2-}(aq)) = x$
Equivalence $x_{eq}$	$n(I_2(aq)) =$ $n_0(I_2(aq)) - x_{eq} = 0$	$n(S_2O_3^{2-}(aq)) =$ $n_0(S_2O_3^{2-}(aq)) -$ $2x_{eq} = 0$		$n(I^-(aq)) = 2x_{eq}$	$n(S_4O_6^{2-}(aq)) = x_{eq}$

## 3. relation à l'équivalence

$$\frac{n_0(I_2(aq))}{1} = \frac{n_{eq}(S_2O_3^{2-}(aq))}{2}$$

$$C_1 \cdot V_1 = \frac{C_2 V_E}{2}$$

#### 4. Calcul de $C_1$

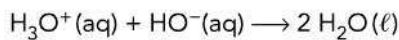
$$C_1 = \frac{C_2 V_E}{2 \cdot V_1}$$

A.N.

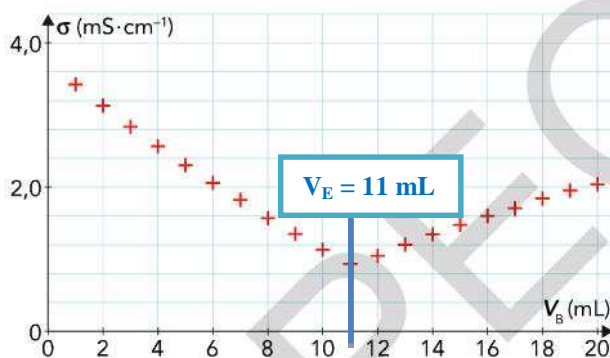
$$C_1 = \frac{0,100 \cdot 7,8}{2 \cdot 10,0} = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

#### 10 Justifier l'évolution de la conductivité

On dose, par titrage conductimétrique, une solution  $S_A$  d'acide chlorhydrique,  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ , par une solution  $S_B$  d'hydroxyde de sodium,  $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ . L'équation de la réaction de titrage est :



Le suivi du titrage par conductimétrie permet de tracer le graphe  $\sigma = f(V_B)$  ci-dessous :



1. Faire un schéma légendé du dispositif de titrage.
2. Déterminer le volume équivalent  $V_E$  du titrage. On néglige la dilution lors du titrage.

3. On se place avant l'équivalence.

a. Quel est le réactif limitant ?

b. La concentration en ions chlorure varie-t-elle au cours du titrage ?

c. L'expression de la conductivité  $\sigma$  de la solution contenue dans le bécher est :

$$\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda(\text{Na}^+) \cdot [\text{Na}^+] + \lambda(\text{Cl}^-) \cdot [\text{Cl}^-]$$

Sachant que  $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) > \lambda(\text{Na}^+)$ , justifier l'évolution de la conductivité  $\sigma$  avant l'équivalence.

4. On se place maintenant après l'équivalence.

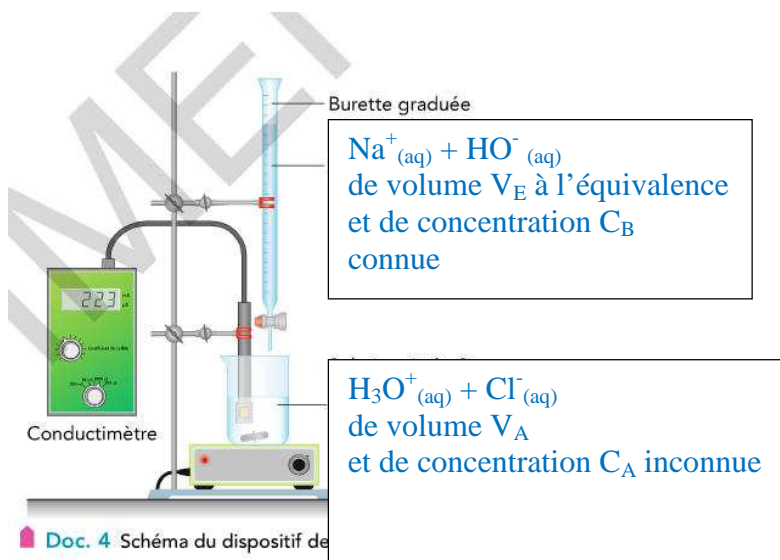
a. Quel est le réactif limitant ?

b. Établir l'expression de la conductivité  $\sigma$ .

c. Justifier l'évolution de la conductivité de la solution contenue dans le bécher après l'équivalence du titrage.

➤ Voir, si nécessaire, l'exercice résolu 4, p. 476.

1.

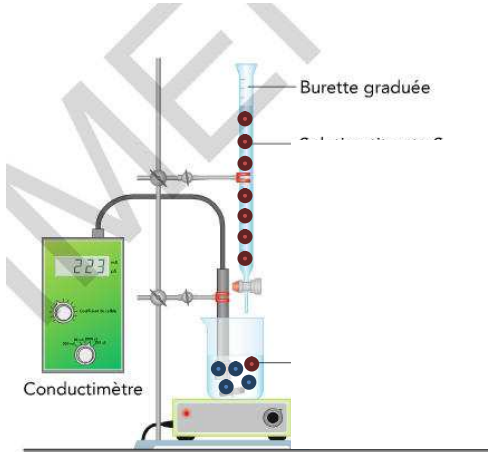


## 2. Volume à l'équivalence :

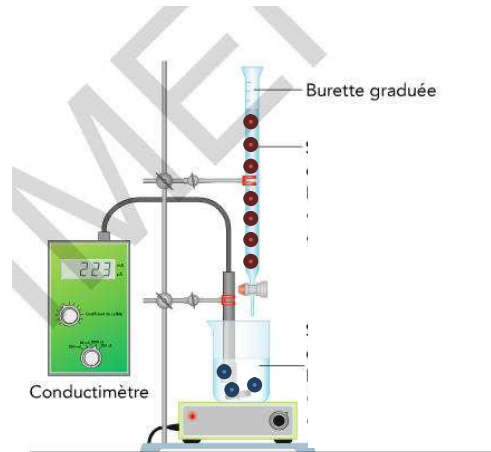
Après lecture graphique :  $V_E = 11 \text{ mL}$

### 3. a. Réactif limitant avant l'équivalence

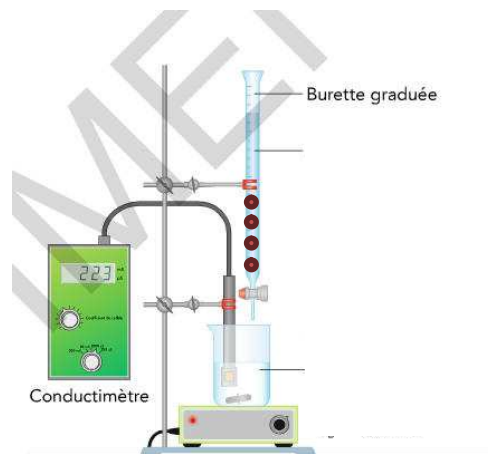
Avant l'équivalence, le réactif limitant est l'ion hydroxyde.



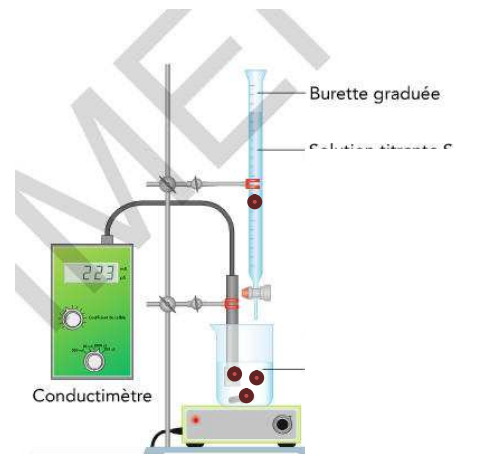
AVANT l'équivalence :  
Les « rouges annulent  
les bleus »



AVANT l'équivalence :  
Les « rouges annulent  
les bleus » réactif  
limitant rouge



A l'équivalence :  
il n'y a plus de réactifs



Après l'équivalence :  
Les rouges sont en  
excès

b. La concentration en ions chlorure ne varie pas au cours du dosage, car c'est un ion spectateur et on néglige l'effet de dilution.

c. Lors des ajouts successifs de solution d'hydroxyde de sodium, les ions  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  sont consommés et remplacés par des ions  $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$  moins conducteurs, apportés par le réactif titrant. La conductivité globale de solution diminue.

4.a. Après l'équivalence, le réactif limitant est l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ . En effet, celui-ci a été totalement consommé à l'équivalence

**b. relation :**

$$\sigma = \lambda_{(\text{HO}^-)} \cdot [\text{HO}^-_{(\text{aq})}] + \lambda_{(\text{Na}^+_{(\text{aq})})} \cdot [\text{Na}^+_{(\text{aq})}] + \lambda_{(\text{Cl}^-)} \cdot [\text{Cl}^-_{(\text{aq})}]$$

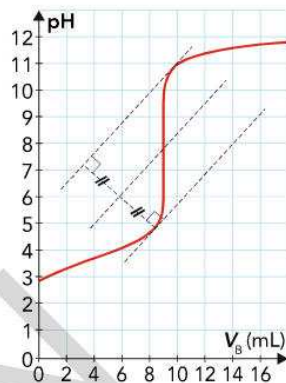
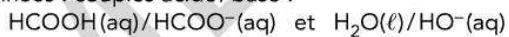
c. Comme on ajoute des ions  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$  et  $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ , après l'équivalence, la conductivité  $\sigma$  augmente.

### 11 Dosier par titrage pH-métrique

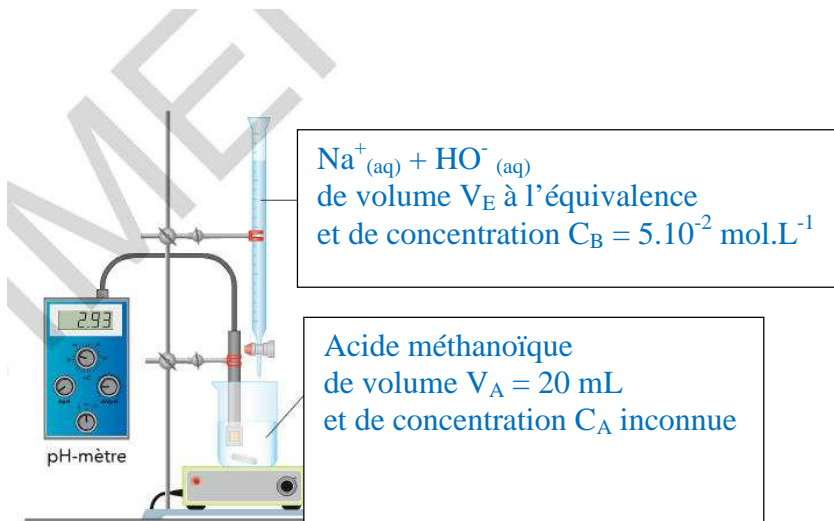
Le document ci-contre présente le graphe  $\text{pH} = f(V_B)$  obtenu lors du titrage d'un volume  $V_A = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution  $S_A$  d'acide méthanoïque de concentration  $C_A$  par une solution  $S_B$  d'hydroxyde de sodium,  $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ , de concentration  $C_B = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

1. Faire un schéma légendé du dispositif de titrage.
2. Écrire l'équation de la réaction de titrage.
3. Déterminer graphiquement le volume équivalent  $V_E$ .
4. Établir la relation entre les concentrations et les volumes traduisant l'équivalence du titrage.
5. Calculer la concentration  $C_A$ .

Données : couples acide/base :

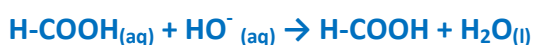


1.

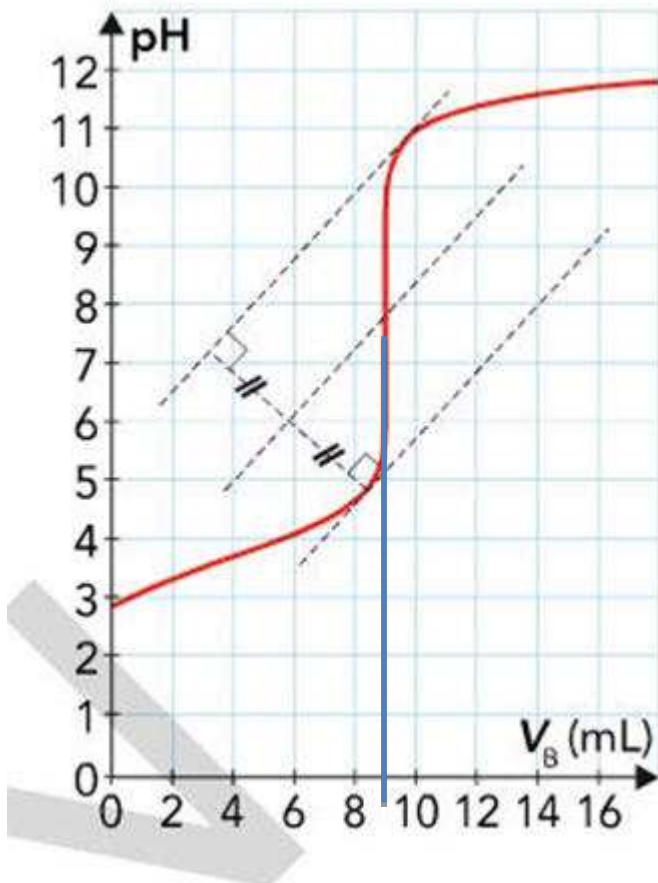


Doc. 5 Schéma du dispositif de titrage.

## 2. Réaction de titrage



### 3. Volume à l'équivalence



### 4. relation à l'équivalence

$$\frac{n_0(\text{HCOOH})}{1} = \frac{n_{eq}(\text{HO}^-_{(aq)})}{1}$$

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_E$$

### 5. Calcul de $C_A$

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

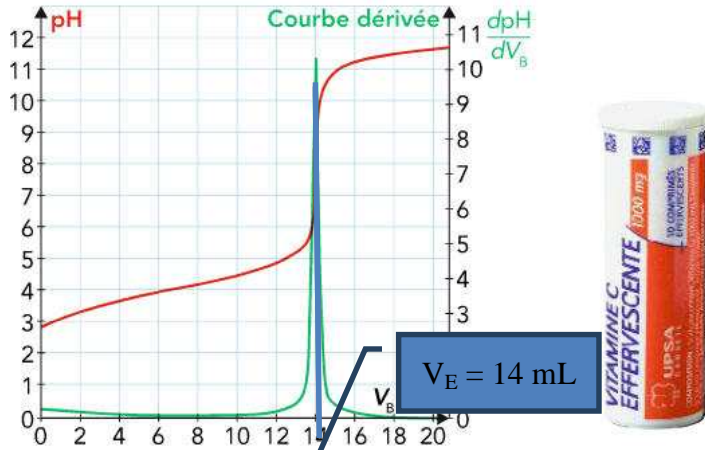
A.N.

$$C_A = \frac{2,50 \cdot 10^{-2} \cdot 9,0}{20,0} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$



## 12 Utiliser la courbe dérivée

Une solution  $S_0$  de vitamine C (ou acide ascorbique  $C_6H_8O_6$ ) de volume  $V_0 = 100,0$  mL est préparée en dissolvant un comprimé dans de l'eau distillée. Le titrage d'un volume  $V_A = 10,0$  mL de  $S_0$  par une solution  $S_B$  d'hydroxyde de sodium,  $Na^+(aq) + HO^-(aq)$ , de concentration  $C_B = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  est suivi par pH-métrie et permet de tracer les deux graphes suivants.



L'équation de la réaction de titrage est :



- Déterminer le volume équivalent  $V_E$  du titrage.
- Définir l'équivalence du titrage. Exprimer la quantité  $n_A$  d'acide ascorbique titrée en fonction de  $C_B$  et  $V_E$ .
- En déduire la quantité  $n_0$  d'acide ascorbique dans le comprimé.

- Calculer la masse  $m_0$  d'acide ascorbique dans le comprimé. Le fabricant indique que le comprimé contient « 1000 mg » de vitamine C. Comparer cette valeur à  $m_0$  en réalisant un calcul d'incertitude relative.

➤ Voir, si nécessaire, l'exercice résolu 5, p. 477.

### 1. volume à l'équivalence

cf ci-dessus

On trouve  $V_E = 14$  mL

### 2. Définition de l'équivalence

À l'équivalence du titrage, on a réalisé un mélange stoechiométrique des réactifs ( $n$  des réactifs = 0)

D'où :

$$\frac{n(A)}{1} = \frac{n_{eq}(HO^-(aq))}{1}$$

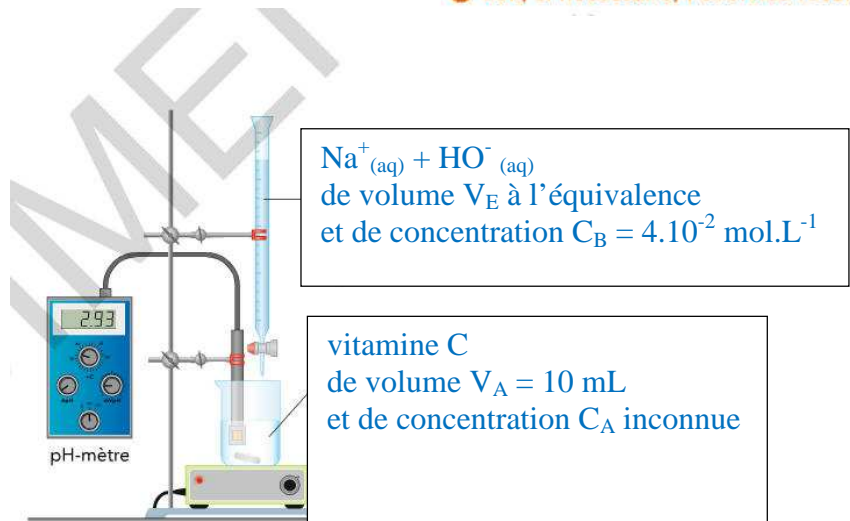
$$n(A) = C_B \cdot V_E$$

### 3. Expression de $n_0$

$$n_0 = 10 \cdot n(A)$$

Car on a dosé 10 mL alors que

Comprimé a été dissous dans un volume de 100 mL



Doc. 5 Schéma du dispositif de titrage.

$$n_0 = 10 \cdot C_B \cdot V_E$$

#### 4. Calcul de $m_0$

$$n_0 = \frac{m_0}{M}$$

$$m_0 = n_0 \cdot M$$

$$m_0 = 10 \cdot C_B \cdot V_E \cdot M$$

A.N.

$$n_0 = 10 \cdot 4 \cdot 10^{-2} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \cdot (6.12 + 8 + 6.16)$$

$$m_0 = 0,99 \text{ g} = 990 \text{ mg}$$

#### Calcul de l'incertitude relative :

$$\Delta = \left| \frac{\text{pratique} - \text{théorique}}{\text{théorique}} \right| \cdot 100 = \left| \frac{m_0 - m}{m} \right| \cdot 100 = \left| \frac{990 - 1000}{1000} \right| \cdot 100 = 1,4 \%$$

## 15 Bac À chacun son rythme



**COMPÉTENCES** Exploiter un graphe; raisonner; argumenter.

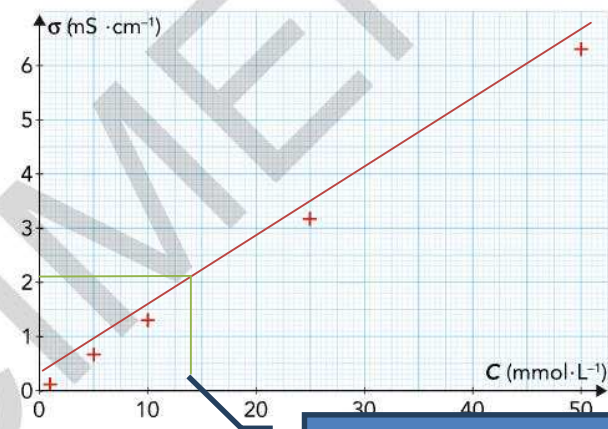
Cet exercice est proposé à deux niveaux de difficulté. Dans un premier temps, essayer de résoudre l'exercice de niveau 2. En cas de difficultés, passer au niveau 1.

L'AOSEPT est un produit utilisé pour le nettoyage et la décontamination des lentilles de contact. La notice du produit indique que la solution aqueuse contient, entre autres, du peroxyde d'hydrogène et, comme seule espèce ionique, du chlorure de sodium.

Lors d'un contrôle de qualité, le produit est considéré comme satisfaisant si l'incertitude relative entre la mesure effectuée et l'indication du fabricant est inférieure à 10 %. Pour ce produit, le fabricant indique : « chlorure de sodium à 0,85 g pour 100 mL de solution ».

On prépare des solutions étalon de concentrations  $C$  connues en chlorure de sodium, par dilution d'une solution mère.

On mesure la conductivité  $\sigma$  des solutions filles, puis on trace le graphe  $\sigma = f(C)$ .



### 1.a. Détermination de $C_s$

Après lecture graphique on obtient

$$C_s = 14,5 \text{ mmol.L}^{-1}$$

### b. Calcul de $C_0$ :

$$C_0 = 10 \cdot C_s = 145 \text{ mmol.L}^{-1} = 1,45 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

### c. Calcul de la concentration massique $t_0$

On a :

$$t_0 = C_0 \cdot M_{(\text{NaCl})} = 1,45 \cdot 10^{-1} \cdot (35,5 + 23) \approx 8,8 \text{ g.L}^{-1}$$

On dilue 10 fois la solution commerciale  $S_0$  et on note  $S$  la solution diluée.

La conductivité mesurée de la solution  $S$  est égale à  $\sigma_s = 1,8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

### Niveau 2 (énoncé compact)

- Déterminer la concentration massique  $t_0$  en chlorure de sodium de la solution commerciale.
- Le résultat obtenu pour la solution commerciale satisfait-il le critère de qualité énoncé ci-dessus ?

### Niveau 1 (énoncé détaillé)

- Déterminer graphiquement la concentration  $C_s$  en chlorure de sodium de la solution  $S$  en exploitant la valeur de  $\sigma_s$ .
  - Calculer la concentration  $C_0$  de la solution  $S_0$  sachant qu'elle a été diluée 10 fois.
  - En déduire la concentration massique  $t_0$  en chlorure de sodium de la solution commerciale.
- À partir des indications de la notice, calculer la concentration massique  $t'_0$  de la solution  $S_0$  en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

b. Calculer l'incertitude relative :  $\frac{|t_0 - t'_0|}{t'_0}$

Exprimer ce résultat en pourcentage.

- Le résultat obtenu pour la solution commerciale satisfait-il le critère de qualité énoncé ci-dessus ?



## 2.a. Calcul de $t'_0$

il y a une masse de 0,85 g dans 100 mL,  
dans 1 L (1000 mL) il y a

$$t'_0 = 0,85 \cdot 10 = \underline{8,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}}$$

## Calcul de l'incertitude relative :

$$\Delta = \left| \frac{t_0 - t'_0}{t'_0} \right| \cdot 100 = \left| \frac{8,8 - 8,5}{8,5} \right| \cdot 100 \approx \underline{3,5 \%}$$

c. Le résultat obtenu satisfait donc le critère de qualité qui exige un écart inférieur à 10 %.

## 16 Bac Titrage colorimétrique d'une eau oxygénée

COMPÉTENCES Effectuer un calcul; raisonner.



On souhaite déterminer la concentration  $C_0$  en peroxyde d'hydrogène d'une solution commerciale d'eau oxygénée.

La réaction entre les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$ (aq) et le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ (aq), appartenant aux couples oxydant/réducteur  $\text{MnO}_4^-$ (aq)/ $\text{Mn}^{2+}$ (aq) et  $\text{O}_2$ (g)/ $\text{H}_2\text{O}_2$ (aq), sert de support au titrage.

On dilue 10 fois la solution commerciale  $S_0$  : on obtient une solution  $S_1$ . On titre un volume  $V_1 = 10,0$  mL de la solution  $S_1$  par une solution  $S_2$  de permanganate de potassium de concentration  $C_2 = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

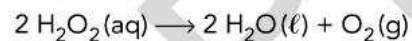
Le volume équivalent est  $V_E = 17,6$  mL.

1. Écrire l'équation de la réaction de titrage.
2. Sachant que l'ion  $\text{MnO}_4^-$ (aq) est violet et qu'il est la seule espèce colorée du système étudié, comment repère-t-on visuellement l'équivalence du titrage?
3. En s'aidant éventuellement d'un tableau d'avancement, établir l'expression de la concentration  $C_1$  en peroxyde d'hydrogène de la solution  $S_1$ .

4. Calculer la valeur des concentrations  $C_1$  et  $C_0$ .

5. Calculer la quantité de peroxyde d'hydrogène  $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$  présente dans un litre de solution commerciale  $S_0$ .

L'eau oxygénée étudiée est dite « à 10 volumes » : cela signifie qu'un litre de cette solution peut libérer 10 L de dioxygène selon la réaction d'équation :



6. En s'aidant éventuellement d'un tableau d'avancement, calculer la quantité maximale  $n_{\text{max}}(\text{O}_2)$  de dioxygène libéré par litre de solution  $S_0$ .

7. Dans les conditions de l'expérience, une mole de dioxygène occupe un volume égal à 22,4 L. En déduire le volume de dioxygène maximal  $V_{\text{max}}(\text{O}_2)$  libéré par un litre de solution  $S_0$ .

8. Comparer ce résultat à la valeur indiquée par le fabricant en faisant un calcul d'incertitude relative.

## 1. Equation de la réaction

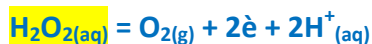
### Couples :



### 1<sup>ère</sup> ½ équation :



2<sup>ème</sup> ½ équation :



Réaction :



## 2. Repérage de l'équivalence

L'ion permanganate étant violet et la seule espèce colorée, l'équivalence sera atteinte lorsque la première goutte de permanganate sera introduite en excès dans le mélange réactionnelle. Celle-ci ne se décolorera pas et le mélange réactionnel prendra une teinte rose.

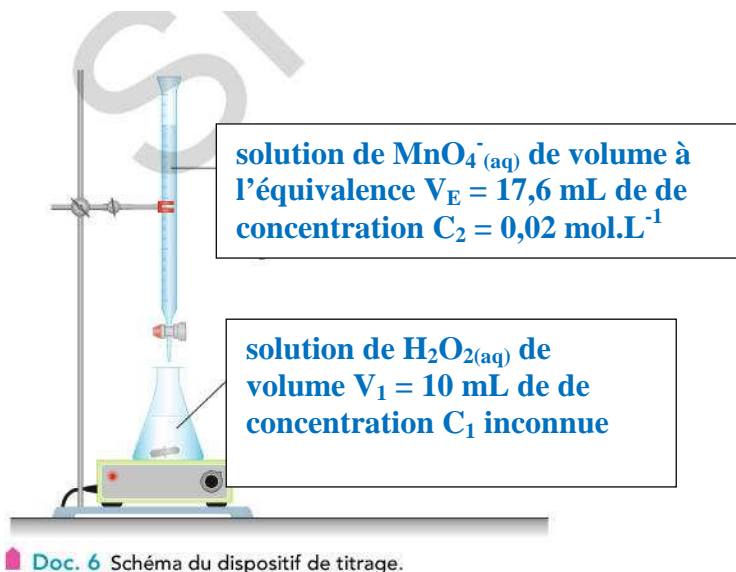
## 3. Relation à l'équivalence

On a :

$$\frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}))}{5} = \frac{n_E(\text{MnO}_4^-(\text{aq}))}{2}$$

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

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



## 4. Calcul de $C_1$

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

$$C_1 = \frac{5.0,02.17,6}{2.10} = 8,8.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

## Calcul de $C_0$

$$C_0 = 10.C_1 = 10.8,8.10^{-2} = 8,8.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

## 5. Calcul de $n_0$

$$n_0 = C_0.V = 8,8.10^{-1}.1 = 8,8.10^{-1} \text{ mol.}$$

**6. Calcul de  $n_{\max}(\text{O}_2)$** 

	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	=	$\text{O}_2(\text{g})$	+ $2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
El $x = 0$	$n_0(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}))$		$n_0(\text{O}_2(\text{g})) = 0$	Excès
EC $x$	$n(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})) - 2x$		$n(\text{O}_2(\text{g})) = x$	Excès
EF $x_{\max}$	$n_{\max}(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})) - 2x_{\max}$		$n_{\max}(\text{O}_2(\text{g})) = x_{\max}$	Excès

On a comme le réactif en défaut c'est  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$

$$n_0(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})) - 2x_{\max} = 0$$

$$x_{\max} = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}))}{2}$$

D'après le TA :

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

Calcul de  $n_{\max}(\text{O}_2(\text{g}))$  :

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

**7. Calcul de  $V_{\max}(\text{O}_2)$** 

On a :

$$n_{\max}(\text{O}_2(\text{g})) = \frac{V_{\max}(\text{O}_2)}{V_m}$$

$$V_{\max}(\text{O}_2) = n_{\max}(\text{O}_2(\text{g})) \cdot V_m$$

$$V_{\max}(\text{O}_2) = 0,44 \cdot 22,4 = 9,9 \text{ L}$$

**8. Calcul de l'incertitude relative :**

$$\Delta = \left| \frac{V_{\text{O}_2} - V_{\text{O}_2 \text{ théorique}}}{V_{\text{O}_2 \text{ théorique}}} \right| \cdot 100 = \left| \frac{9,9 - 10}{10} \right| \cdot 100 = 1 \%$$

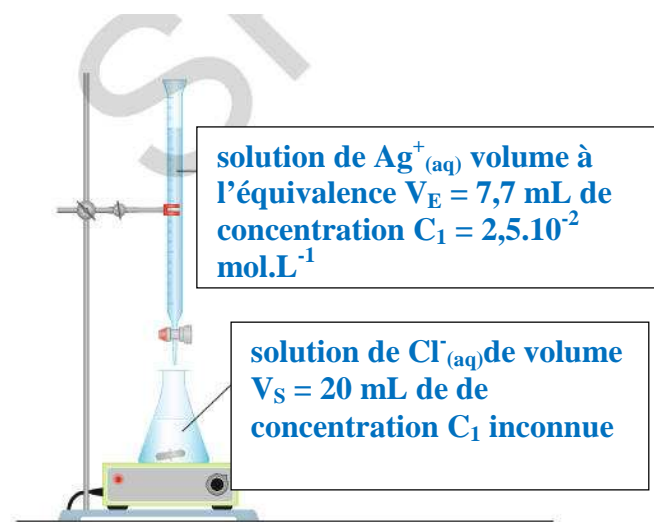
## 17 Titrage par la méthode de Mohr

**COMPÉTENCES** Expliquer une démarche ; raisonner ; argumenter.

On souhaite déterminer la concentration massique en ions chlorure de l'eau de Vichy St-Yorre.

Un échantillon de volume  $V_S = 20,0 \text{ mL}$  de cette eau est dosé par une solution  $S_1$  de nitrate d'argent,  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ .

L'équation de la réaction support du titrage est :  
 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$



Doc. 6 Schéma du dispositif de titrage.

L'équivalence est atteinte lorsqu'il ne se forme plus de précipité blanc de chlorure d'argent  $\text{AgCl}(\text{s})$ . Tous les ions chlorure ont alors réagi, mais la fin de la réaction est difficile à repérer.

On utilise alors un indicateur de fin de réaction contenant des ions chromate  $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ . Ainsi, on ajoute initialement, à la solution  $S$ , quelques gouttes de chromate de potassium,  $2\text{K}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ .

Avant l'équivalence, seul le précipité blanc de chlorure d'argent  $\text{AgCl}(\text{s})$  se forme tant qu'il y a des ions  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  présents dans la solution (a).

À l'équivalence, tous les ions chlorure ont réagi; l'addition d'ions  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  supplémentaires conduit à la formation d'un précipité rouge brique de chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  (b).

1. Pourquoi est-il difficile de repérer l'équivalence du titrage en l'absence d'ions chromate ?

2. Comment repère-t-on visuellement l'équivalence en présence d'ions chromate ?

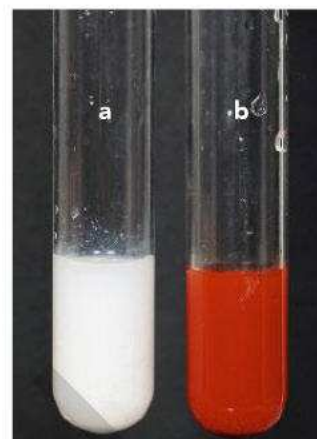
La solution  $S_1$  a une concentration  $C_1 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en nitrate d'argent et le volume versé à l'équivalence est  $V_E = 7,7 \text{ mL}$ .

3. Déterminer la concentration molaire  $[\text{Cl}^-]$  en ions chlorure de l'eau de Vichy St-Yorre.

4. En déduire la concentration massique  $t(\text{Cl}^-)$  en ions chlorure de cette eau.

5. Les normes européennes préconisent un titre massique maximal en ions chlorure de  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  pour une eau minéralisée de consommation quotidienne.

Est-il raisonnable de ne boire quotidiennement que de l'eau de Vichy St-Yorre ?



1. Il est difficile, voire impossible, de repérer l'équivalence du titrage en l'absence d'ions chromate, car, à l'équivalence, le milieu réactionnel contient le précipité blanc opaque de chlorure d'argent. L'ajout ultérieur de solution titrante de nitrate d'argent ne fait que diluer le mélange qui reste tout de même blanc opaque.

2. En présence d'ions chromate, à la première goutte de nitrate d'argent en excès, un précipité rouge brique intense se forme. L'équivalence est ainsi facilement repérée.

### 3. Calcul de la concentration en $[\text{Cl}^-]_{(\text{aq})}$

On a à l'équivalence :

$$n_0(\text{Cl}^-)_{(\text{aq})} = n_E(\text{Ag}^+)_{(\text{aq})}$$

$$[\text{Cl}^-]_{(\text{aq})} \cdot V_S = C_1 \cdot V_E$$

$$[\text{Cl}^-_{(\text{aq})}] = \frac{1}{V_S} \cdot C_1 \cdot V_E$$

A.N.

$$[\text{Cl}^-_{(\text{aq})}] = \frac{1}{20} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot 7,7 = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

#### 4. Calcul de $t_m$ :

$$t_m = [\text{Cl}^-_{(\text{aq})}] \cdot M(\text{Cl}) = 9,6 \cdot 10^{-3} \cdot 35,5 = 0,34 \text{ g.L}^{-1} = 340 \text{ mg.L}^{-1}$$

5. Le dosage a montré que la concentration massique en ions chlorure de l'eau de Vichy St-Yorre est de  $340 \text{ mg.L}^{-1}$ , ce qui est supérieur aux normes européennes. Il n'est donc pas raisonnable de ne boire quotidiennement que de cette eau.



## 18 Retrouver la loi de Kohlrausch

**COMPÉTENCES** Expliquer une démarche; raisonner.

La conductivité d'une solution ionique est donnée par la relation :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$$

où  $\lambda_i$  est la conductivité ionique molaire de l'espèce chimique  $X_i$  dont la concentration, dans la solution est  $[X_i]$ .

On considère une solution de concentration  $C$  en chlorure de magnésium apporté.

1. Écrire l'équation de dissolution du chlorure de magnésium,  $\text{MgCl}_2(\text{s})$ , dans l'eau.
2. Exprimer les concentrations ioniques  $[\text{Mg}^{2+}]$  et  $[\text{Cl}^-]$  dans la solution en fonction de la concentration  $C$ .
3. Écrire l'expression de la conductivité de cette solution en fonction de la concentration  $C$  et des conductivités ioniques molaires.
4. Montrer que la loi de Kohlrausch est vérifiée.

### 1. Equation de dissolution :



### 2. Relation entre les concentrations :

On a

$$\frac{C}{1} = \frac{[\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}]}{1} = \frac{[\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}]}{2}$$

D'où :

$$[\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}] = C$$

$$[\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}] = 2 \cdot C$$

### 3. Expression de la conductivité :

$$\sigma = \lambda(\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}) \cdot [\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}] + \lambda(\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}) \cdot [\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}]$$

$$\sigma = \lambda(\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}) \cdot C + \lambda(\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}) \cdot 2 \cdot C$$

$$\sigma = \{\lambda(\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}) + 2 \cdot \lambda(\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})})\} \cdot C$$

4. Les conductivités molaires ioniques étant des constantes, la loi de Kohlrausch  $\sigma = k \cdot C$  est bien vérifiée.

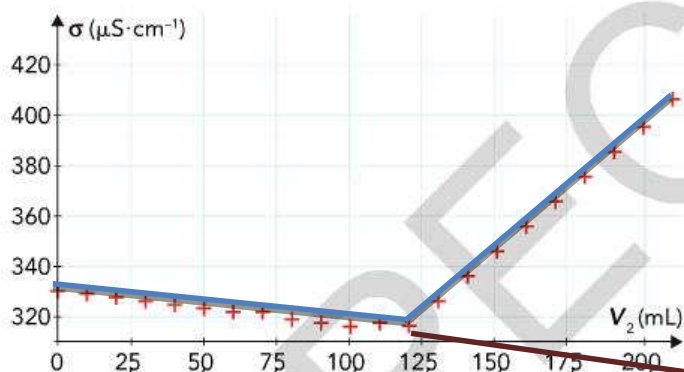
## 19 Bac Dosage des ions chlorure dans un lait

COMPÉTENCES Exploiter un graphe ; raisonner ; argumenter.

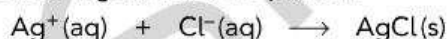
Une inflammation des mamelles des vaches rend le lait impropre à la consommation. Or cette inflammation se traduit par une augmentation de la concentration en ions sodium  $\text{Na}^+(\text{aq})$  et chlorure  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ . Une mesure de la conductivité du lait, après la traite, permet de déterminer sa concentration en ions chlorure  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  et donc de vérifier s'il est consommable.



Pour réaliser ce titrage, un lait frais est dilué 5 fois. Soit  $S_1$  la solution de lait diluée et  $C_1$  sa concentration en ions chlorure. On verse un volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de  $S_1$  dans un bécher et on y ajoute environ 250 mL d'eau distillée. On mélange, puis on plonge dans le bécher une cellule conductimétrique. Initialement et après chaque ajout millilitre par millilitre d'une solution  $S_2$  de nitrate d'argent,  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ , de concentration  $C_2 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on mesure la conductivité  $\sigma$  de la solution et on obtient la courbe suivante :



La réaction, rapide, met uniquement en jeu les ions chlorure et les ions argent selon l'équation :

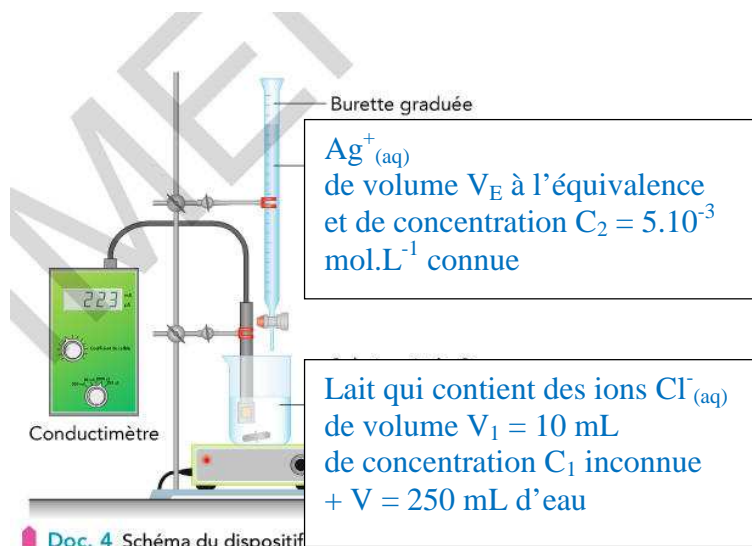


- Pourquoi la conductivité initiale de la solution  $S_1$  n'est-elle pas nulle ?
- Pourquoi ajoute-t-on un volume d'environ 250 mL d'eau distillée dans le bécher ?
- Déterminer graphiquement le volume  $V_E$  de solution de nitrate d'argent versé à l'équivalence. La conductivité de la solution peut s'écrire :  $\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$  (voir fiche n° 12, p. 596).

4. a. Montrer que la conductivité dans le bécher, en un point du titrage avant l'équivalence, s'écrit :

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

où  $\sigma_0$  est la conductivité de tous les ions spectateurs initialement présents dans le lait et  $V_{\text{tot}}$  est le volume de la solution dans le bécher.



Burette graduée

$\text{Ag}^+(\text{aq})$   
de volume  $V_E$  à l'équivalence  
et de concentration  $C_2 = 5 \cdot 10^{-3}$   
 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  connue

Lait qui contient des ions  $\text{Cl}^-(\text{aq})$   
de volume  $V_1 = 10 \text{ mL}$   
de concentration  $C_1$  inconnue  
+  $V = 250 \text{ mL}$  d'eau

$$V_E = 12 \text{ mL}$$

- Justifier la diminution de la conductivité  $\sigma$  du milieu réactionnel avant l'équivalence.
- Établir l'expression de la conductivité dans le bécher, après l'équivalence, et justifier son évolution.
- Déterminer la concentration molaire  $C_1$  en ions chlorure initialement présents dans la solution  $S_1$ , puis la concentration  $C_0$  en ions chlorure dans le lait.
- Dans le lait frais analysé, la concentration massique moyenne en ions chlorure se situe entre  $0,8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $1,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le lait analysé est-il consommable ?

Données : conductivités ioniques molaires :

$$\lambda_1 = \lambda(\text{Cl}^-) = 76,3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_2 = \lambda(\text{NO}_3^-) = 71,4 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_3 = \lambda(\text{Ag}^+) = 61,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$$

➤ Voir, si nécessaire, l'exercice résolu 4, p. 476.

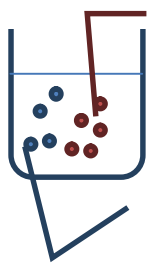
1. La conductivité initiale  $S_1$  n'est pas nulle, car le lait contient des ions sodium et chlorure ainsi que d'autres ions (calcium, magnésium, etc.).

2. On ajoute un volume de 250 mL d'eau distillée dans le bécher pour travailler dans un grand volume afin de pouvoir négliger l'effet de dilution qui résulte de l'ajout de la solution titrante.

3. Après lecture graphique on trouve  $V_E = 12$  mL

#### 4. a. Démonstration :

Au départ  $t = 0$  dans le bécher on a :



ions  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  de concentration  $[\text{Cl}^-_{(\text{aq})}]$  et de conductivité  
 $\sigma(\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) = \lambda_1 \cdot [\text{Cl}^-_{(\text{aq})}]$

ions spectateur : conductivité  
 $\sigma_0$

D'où : la conductivité totale

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma(\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) = \sigma_0 + \lambda_1 \cdot [\text{Cl}^-_{(\text{aq})}]$$

Calcul de la  $[\text{Cl}^-_{(\text{aq})}]$

- Au départ avant d'avoir ajouté  $V = 250$  mL d'eau on a une concentration de  $C_1$  c'est-à-dire un nombre de moles de

$$n_1 = C_1 \cdot V_1$$

- Après avoir ajouté  $V = 250$  mL d'eau dans le bécher on a toujours un nombre de moles  $n_1$  mais dans un volume de  $V_1 + V = V_{\text{tot}}$  d'où une concentration de

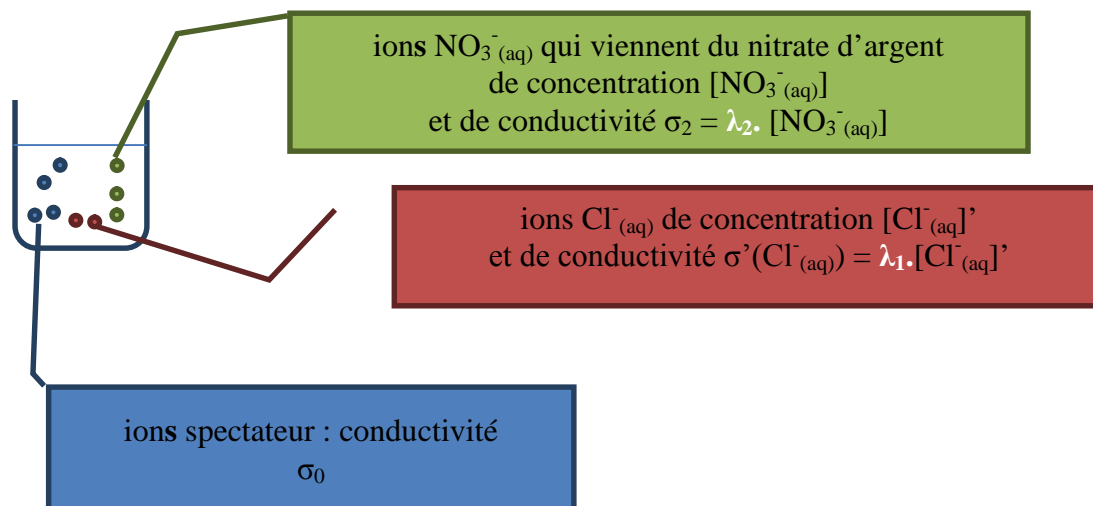
$$C_1 \cdot V_1 = n_1$$

$$[\text{Cl}^-_{(\text{aq})}] = \frac{n_1}{V_{\text{tot}}} = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_{\text{tot}}}$$

D'où : la conductivité totale

$$\sigma = \sigma_0 + \lambda_1 \cdot [\text{Cl}^-_{(\text{aq})}] = \sigma_0 + \lambda_1 \cdot \frac{C_1 \cdot V_1}{V_{\text{tot}}}$$

### Avant l'équivalence dans le bécher on a :



### D'où : la conductivité totale

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_2 + \sigma'(\text{Cl}^-)_{(\text{aq})} = \sigma_0 + \lambda_2 \cdot [\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})} + \lambda_1 \cdot [\text{Cl}^-]_{(\text{aq})}'$$

### Calcul de $[\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})}$

#### nombre de mole de $\text{NO}_3^-$ (aq) ajouté dans le bécher par la burette pour un volume $V_2$ :

$$n(\text{NO}_3^-)_{(\text{aq})} = C_2 \cdot V_2$$

### Calcul de $[\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})}$

La concentration de  $[\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})}$  dans le bécher de volume totale  $V_1 + V = V_{\text{tot}}$  est de

$$[\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})} = \frac{n(\text{NO}_3^-)_{(\text{aq})}}{V_{\text{tot}}} = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}}$$

### Rem :

Les ions  $\text{NO}_3^-$  (aq) étant spectateur il y a une simple dilution et ils se retrouvent maintenant dans un volume de  $V_1 + V$  (on néglige le volume  $V_2$  cf question 2.)

### Calcul de la $[\text{Cl}^-]_{(\text{aq})}'$

#### nombre de mole de $\text{Ag}^+$ (aq) ajouté dans le bécher par la burette pour un volume $V_2$ :

$$n(\text{Ag}^+)_{(\text{aq})} = C_2 \cdot V_2$$

Nombre de moles de  $\text{Cl}^-$  (aq) qui reste dans le bécher d'après l'équation 1 mole de  $\text{Ag}^+$  (aq) réagit avec 1 mole de  $\text{Cl}^-$  (aq)

$$n'(\text{Cl}^-)_{(\text{aq})} = n_1 - n(\text{Ag}^+)_{(\text{aq})}$$

$$n'(\text{Cl}^-)_{(\text{aq})} = C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2$$

**Calcul de la  $[\text{Cl}^-]_{(\text{aq})}'$** 

La concentration de  $[\text{Cl}^-]_{(\text{aq})}'$  qui reste dans le bécher de volume totale

$V_1 + V = V_{\text{tot}}$  est de

$$[\text{Cl}^-]_{(\text{aq})}' = \frac{n'(\text{Cl}^-)_{(\text{aq})}}{V_{\text{tot}}} = \frac{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}}$$

**Conductivité totale**

$$\sigma = \sigma_0 + \lambda_2 \cdot [\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})} + \lambda_1 \cdot [\text{Cl}^-]_{(\text{aq})}'$$

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

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

CQFD

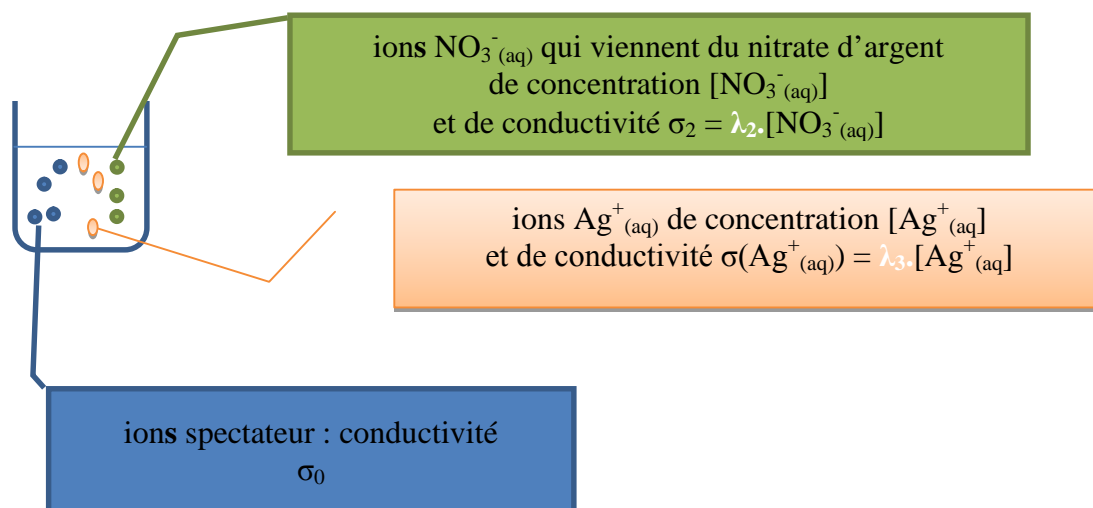
b. Les deux premiers termes de l'expression précédente sont constants, alors que le troisième terme est variable : il est négatif (car  $\lambda_2 < \lambda_1$ ) et  $V_2$  augmente au fur et à mesure des ajouts. Ce dernier terme est responsable de la diminution de la conductivité globale de la solution.

**5. Conductivité après équivalence**

Les ions  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$  sont en excès dans un volume  $V_1 + V = V_{\text{tot}}$

On néglige toujours  $V_E$

Après l'équivalence dans le bécher on a :



D'où : la conductivité totale

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_2 + \sigma(\text{Ag}^+_{(\text{aq})}) = \sigma_0 + \lambda_2 \cdot [\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})} + \lambda_3 \cdot [\text{Ag}^+]_{(\text{aq})}$$

Avec :

**Calcul de  $[\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})}$** 

La concentration de  $[\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})}$  dans le bécher de volume totale



$V_1 + V = V_{\text{tot}}$  est de

$$[\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})} = \frac{n(\text{NO}_3^-)_{(\text{aq})}}{V_{\text{tot}}} = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}}$$

Calcul de la  $[\text{Ag}^+]_{(\text{aq})}$

nombre de mole de  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$  ajouté dans le bécher par la burette pour un volume  $V'_2$  :

$$\text{Avec } V'_2 = V_2 - V_E$$

$$n(\text{Ag}^+)_{(\text{aq})} = C_2 \cdot V'_2$$

Calcul de la  $[\text{Ag}^+]_{(\text{aq})}$

$$[\text{Ag}^+]_{(\text{aq})} = \frac{n(\text{Ag}^+)_{(\text{aq})}}{V_{\text{tot}}} = \frac{C_2 \cdot V'_2}{V_{\text{tot}}} = \frac{C_2 \cdot (V_2 - V_E)}{V_{\text{tot}}}$$

D'où : la conductivité totale

$$\sigma = \sigma_0 + \lambda_2 \cdot [\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})} + \lambda_3 \cdot [\text{Ag}^+]_{(\text{aq})}$$

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

Les deux derniers termes de cette expression augmentent avec  $V_2$ , ce qui explique l'augmentation de la conductivité globale de la solution après l'équivalence

## 6. Calcul de $C_1$

A l'équivalence on a :

$$n_1 = n_E(\text{Ag}^+)_{(\text{aq})}$$

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_E$$

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_E}{V_1} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 12}{10} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

## Calcul de $C_0$

$$C_0 = 5 \cdot C_1 = 5 \cdot 6 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

## 7. Calcul de la concentration massique

$$t_m = C_0 \cdot M = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 35,5 = 1,07 \text{ g.L}^{-1}$$

Le lait analysé est donc consommable, car on reste dans l'intervalle autorisé pour la concentration massique en ions chlorure.

## 21 Bac Chaufferette chimique

**COMPÉTENCES** Exploiter un graphique; effectuer un calcul statistique.

Une chaufferette chimique est constituée d'une enveloppe souple de plastique qui contient une solution d'éthanoate de sodium à 20 % minimum en masse. Lorsqu'on appuie sur un petit disque métallique placé à l'intérieur, le liquide commence à se solidifier tout en dégageant une douce chaleur.



Après utilisation, on peut régénérer la chaufferette en faisant fondre le solide obtenu par chauffage.

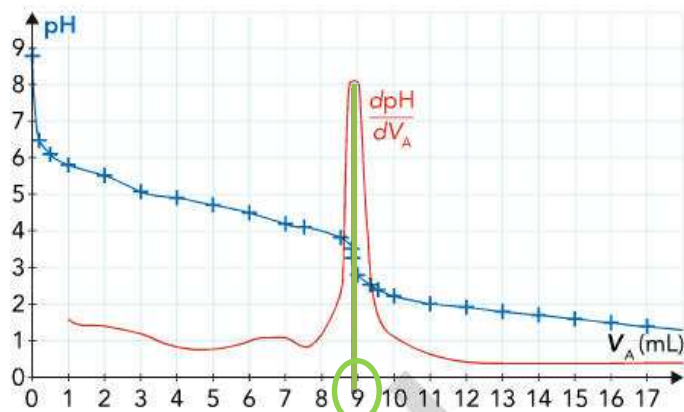
*Données relatives à l'éthanoate de sodium  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$  :*

- masse molaire :  $M = 82,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
- solubilité à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  dans l'eau :  $s = 365 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  soit  $4,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La solution aqueuse  $S_0$  d'éthanoate de sodium,  $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$ , d'une chaufferette a un volume  $V_0 = 100 \text{ mL}$  et une masse  $m = 130 \text{ g}$ . La solution  $S_0$  étant trop concentrée pour être dosée directement au laboratoire, on prépare une solution  $S_1$  en diluant 100 fois le contenu de la chaufferette. Pour déterminer la concentration molaire  $C_0$  en éthanoate de sodium apporté dans une chaufferette chimique, on place, dans un bécher, un volume  $V_1 = 25,0 \text{ mL}$  de solution  $S_1$  à titrer. On réalise un titrage pH-métrique par une solution d'acide chlorhydrique,  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ , de concentration  $C_A = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On note  $V_A$  le volume de solution d'acide chlorhydrique versé. L'équation de la réaction support du titrage s'écrit :

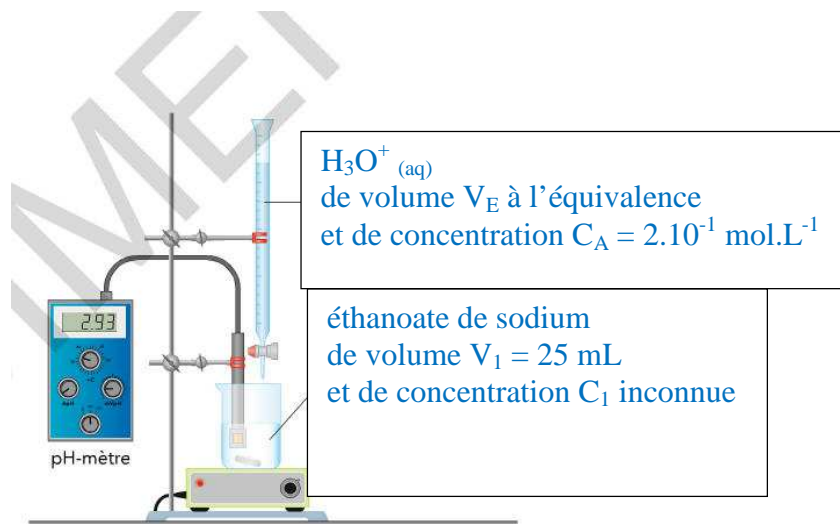


On obtient les courbes ci-après :



1. Schématiser et légender le dispositif de titrage.
2. Après avoir défini l'équivalence, écrire la relation entre la quantité d'ions éthanoate  $n_i(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$  présente initialement dans le bécher et la quantité d'ion oxonium  $n_E(\text{H}_3\text{O}^+)$  qui permet d'atteindre l'équivalence. On pourra éventuellement s'aider d'un tableau d'avancement.
3. Déterminer le volume équivalent  $V_E$  en expliquant la méthode utilisée.
4. Des titrages successifs ont donné les valeurs suivantes du volume à l'équivalence : 8,8 mL; 8,6 mL; 9,0 mL; 6,3 mL; 8,9 mL; 9,1 mL; 8,8 mL; 8,7 mL. Après avoir supprimé la(les) valeur(s) aberrante(s), réaliser une étude statistique des résultats expérimentaux et donner un encadrement de la valeur du volume à l'équivalence  $V_E$  (voir fiches n<sup>os</sup> 2, 3 et 4, p. 583 à 587).
5. À partir de la valeur de  $V_{E\text{moy}}$  déterminée à la question 4, calculer la concentration  $C_1$  en ions éthanoate de la solution dosée.
6. En déduire la concentration  $C_0$  en éthanoate de sodium apporté dans la solution contenue dans la chaufferette. La solution d'éthanoate de sodium contenue dans la chaufferette est-elle saturée ?
7. Calculer la masse d'éthanoate de sodium dans la chaufferette.
8. La solution aqueuse de masse 130 g contenue dans la chaufferette est-elle au moins à 20 % en masse d'éthanoate de sodium comme l'indique le texte introductif ?

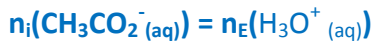
1.



Doc. 5 Schéma du dispositif de titrage.

**2. relation à l'équivalence :**

À l'équivalence du titrage,  
on a réalisé un mélange  
stoechiométrique  
des réactifs (n des réactifs = 0)

**3. Volume à l'équivalence**

Avec la fonction dérivée, on trouve à l'équivalence  
 $V_E = 9 \text{ mL}$

**4. Etude statistique**

On supprime  $V_E = 6,3 \text{ mL}$

On a  $V_E = 8,8 \text{ mL}$

$V_E = 8,6 \text{ mL}$

$V_E = 9 \text{ mL}$

$V_E = 8,9 \text{ mL}$

$V_E = 9,1 \text{ mL}$

$V_E = 8,8 \text{ mL}$

$V_E = 8,7 \text{ mL}$

**- Calcul de la valeur moyenne :**

$V_{Em} = 8,84 \text{ mL}$

$\sigma = 0,16$

donnée avec la calculatrice en mode stat

**Calcul de l'incertitude de répétabilité**  
**page 584 du livre**

$$U(M) = k \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

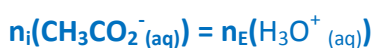
Pour  $n = 7$  mesures et avec un intervalle de confiance de  
95 %,  $k = 2,45$

$$U(M) = 2,45 \cdot \frac{0,16}{\sqrt{7}} = 0,15 \text{ mL}$$

**D'où l'encadrement suivant**

$8,84 - 0,15 < V_{Em} < 8,84 + 0,15$

**$8,69 \text{ mL} < V_{Em} < 8,99 \text{ mL}$**

**5. Calcul de  $C_1$** 

$$C_1 \cdot V_1 = C_A \cdot V_{Em}$$

$$C_1 = \frac{C_A \cdot V_{Em}}{V_1} = \frac{0,28,84}{25} = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

## 6. Calcul de C<sub>0</sub>

On a dilué 100 fois

D'où la concentration :

$$C_0 = 100 \cdot C_1 = 7,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

## - Calcul de la concentration massique t<sub>m</sub> :

$$t_m = M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 7,1 \cdot (12+3+12+16+16+23) = 7 \cdot 182 = 582 \text{ g.L}^{-1}$$

La solubilité étant de 365 g.L<sup>-1</sup> elle est saturée

## 7. Calcul de la masse d'éthanoate de sodium dans le volume de 100 mL (V<sub>0</sub>)

$$C_0 = \frac{n_0}{V_0} = \frac{m}{M \cdot V_0}$$

$$m = C_0 \cdot M \cdot V_0 = 7,1 \cdot 82 \cdot 0,1 = 58,2 \text{ g}$$

## Calcul du pourcentage d'éthanoate de sodium dans la gaufrette

Elle pèse 130 g et il y a 58,2 g d'éthanoate de sodium ce qui fait un pourcentage en masse de :

$$p(\%) = \frac{58,2}{130} \cdot 100 = 44,8 \%$$

### Conclusion

Cette valeur est supérieure à la valeur 20 % minimale citée dans le texte.