

Ch.18. Exercice corrigé p : 479 n°10. CONTRÔLE DE QUALITE PAR DOSAGE**Comment repérer l'équivalence d'un titrage direct ?****EXERCICE p : 479 n°10. Justifier l'évolution de la conductivité.**

On dose, par titrage conductimétrique, une solution S_A d'acide chlorhydrique, $H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$, par une solution S_B d'hydroxyde de sodium, $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$. L'équation de la réaction de titrage est : $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2 H_2O_{(l)}$

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.

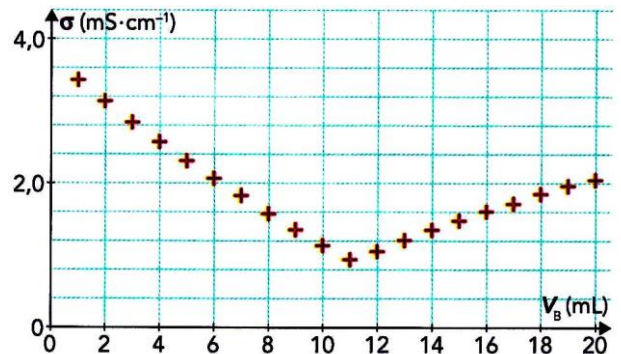
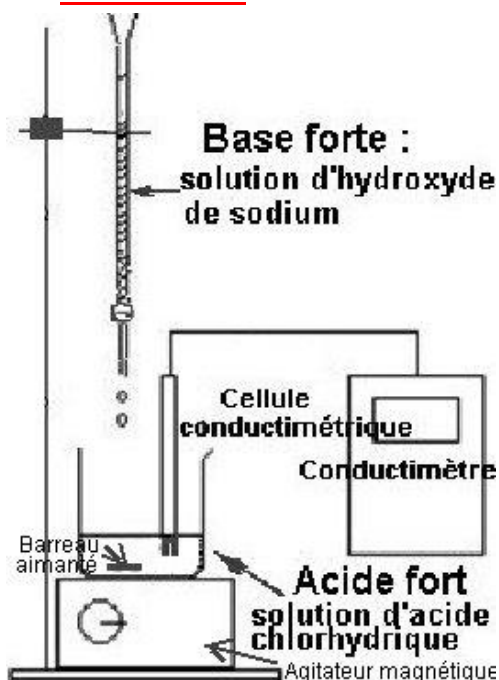
3. On se place avant l'équivalence.

- 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 σ de la solution contenue dans le bécher est : $\sigma = \lambda(H_3O^+) \cdot [H_3O^+] + \lambda(Na^+) \cdot [Na^+] + \lambda(Cl^-) \cdot [Cl^-]$

Sachant que $\lambda(H_3O^+) > \lambda(Na^+)$, justifier l'évolution de la conductivité σ avant l'équivalence.

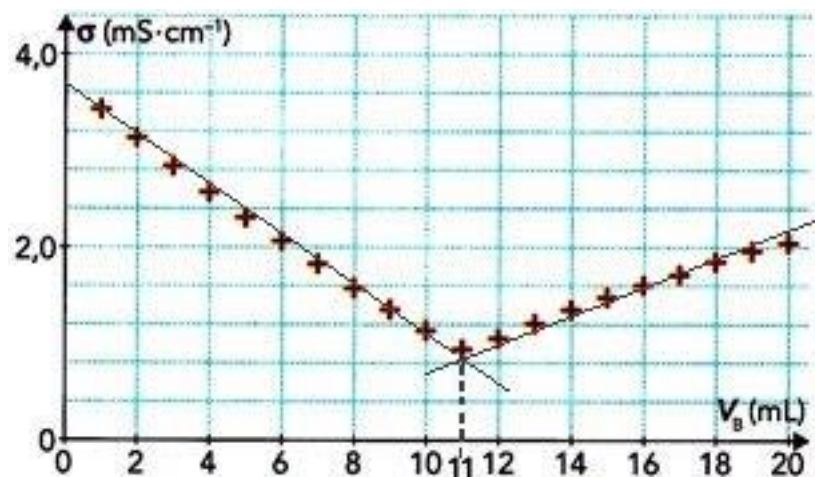
4. On se place maintenant après l'équivalence.

- a. Quel est le réactif limitant?
- b. Établir l'expression de la conductivité σ .
- c. Justifier l'évolution de la conductivité de la solution contenue dans le bécher après l'équivalence du titrage.

**CORRECTION :**

- **Solution titrante** : solution S_B d'hydroxyde de sodium dans la burette graduée.
- **Solution titrée** : solution S_A d'acide chlorhydrique dans le bécher.

2. On lit l'abscisse du point d'intersection des 2 demi-droite : **$V_E = 11,0 \text{ mL}$** .



3. a. Avant l'équivalence, la conductivité due aux ions $H_3O^+_{(aq)}$ présents dans le bécher est d'abord importante, puis diminue **au fur et à mesure que l'on ajoute des ions $HO^-_{(aq)}$** (puisque'il se forme de l'eau). **Le réactif limitant est l'ion hydroxyde $HO^-_{(aq)}$** .
- b. **La concentration en ions chlorure ne varie pas au cours du dosage**, car c'est un ion spectateur qui est initialement dans le bécher (dans la solution $H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$). Les ions $Cl^-_{(aq)}$ réagissent pas et on néglige l'effet de dilution.
- c. Lors des ajouts successifs de solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$), les ions $H_3O^+_{(aq)}$ présents dans le bécher sont consommés et remplacés par de l'eau de conductivité nulle. Les ions $Na^+_{(aq)}$ apportés par le réactif titrant sont moins conducteurs. Avant l'équivalence, la conductivité globale de solution diminue.
4. a. **Après l'équivalence, le réactif limitant est l'ion $H_3O^+_{(aq)}$** . En effet, celui-ci a été totalement consommé à l'équivalence. Après l'équivalence, les ions $HO^-_{(aq)}$ versés ne réagissent plus et sont donc versés en excès et donc la conductivité augmente.
- b. Après l'équivalence, la conductivité σ s'écrit donc :

$$\sigma = \lambda(HO^-) \cdot [HO^-] + \lambda(Na^+) \cdot [Na^+] + \lambda(Cl^-) \cdot [Cl^-]$$
- c. Après l'équivalence, on ajoute des ions $Na^+_{(aq)}$ et $HO^-_{(aq)}$ en excès. La conductivité σ augmente car la conductivité molaire ionique des ions $HO^-_{(aq)}$ notamment est particulièrement élevée.

Ch.18. Exercice corrigé p : 479 n°11. CONTRÔLE DE QUALITE PAR DOSAGE**Comment repérer l'équivalence d'un titrage direct ?****EXERCICE p : 479 n°11. Doser 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 : $\text{HCOOH}_{(\text{aq})} / \text{HCOO}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} / \text{HO}^-_{(\text{aq})}$

CORRECTION :

1. Voir schéma ci-c-dessous.

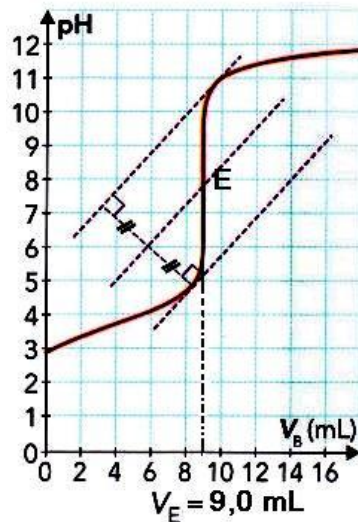
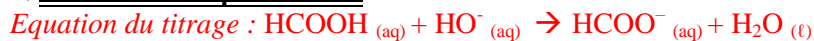
- Réactif titrant : Solution S_B d'hydroxyde de sodium, de concentration $C_B = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la burette graduée.
- Réactif titré : Solution S_A d'acide méthanoïque, de concentration C_A à déterminer et de volume $V_A = 20,0 \text{ mL}$ dans le bécher.

2. Equation de la réaction de titrage.



3. $V_E = 9,0 \text{ mL}$.

Méthode des tangentes parallèles.

**4. Relation à l'équivalence :**

A l'équivalence, réactif titré : HCOOH (acide faible) et réactif titrant (ions HO^-) sont totalement consommés et ont réagi dans les proportions stœchiométriques données par l'équation de la réaction.

$n_0(\text{HCOOH})_{\text{titrée dans } S_A} = n(\text{HO}^-)_{\text{versée à l'équivalence}}$

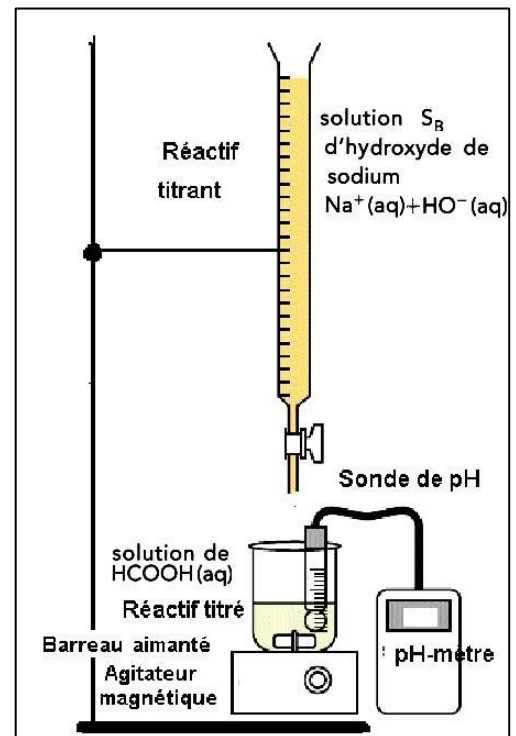
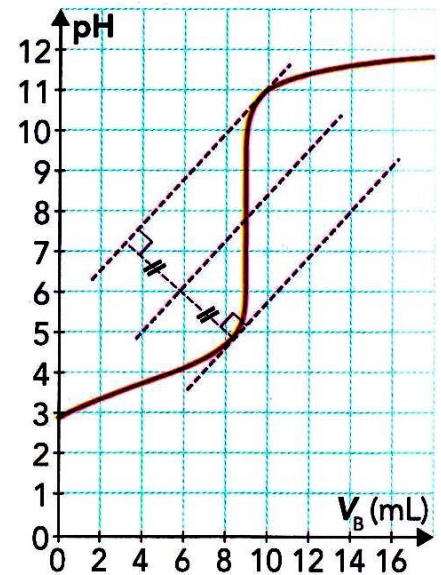
1 1

Soit : $n_0(\text{HCOOH})_{\text{titrée dans } S_A} = n(\text{HO}^-)_{\text{versée à l'équivalence}}$ soit : $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$

avec $C_B = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_{BE} = 9,0 \text{ mL}$ et $V_A = 20,0 \text{ mL}$ (dans le bécher)

5. Calcul de la concentration C_A .

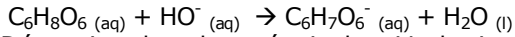
$$C_A = \frac{C_B \cdot V_E}{V_A} \quad \text{A.N. : } C_A = \frac{2,50 \times 10^{-2} \times 9,0}{20,0} = 1,125 \times 10^{-2} = \underline{\underline{1,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}}$$



Ch.18. Exercice corrigé p : 479 n°12. CONTRÔLE DE QUALITE PAR DOSAGE**Comment repérer l'équivalence d'un titrage direct ?****EXERCICE p : 479 n°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 $C_B = 4,00 \times 10^{-2}$ 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 :



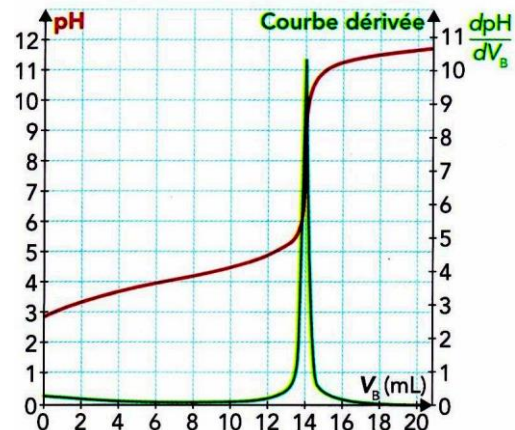
1. Déterminer le volume équivalent V_E du titrage.

2. Définir l'équivalence du titrage.

Exprimer la quantité n_A d'acide ascorbique titrée en fonction de C_B et V_E .

3. En déduire la quantité n_0 d'acide ascorbique dans le comprimé.

4. 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.

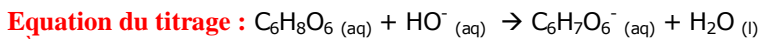
**CORRECTION :****1. Volume équivalent V_E du titrage :**

La méthode de la courbe dérivée conduit au volume équivalent : $V_E = 14,0$ mL.

V_E correspond aussi à l'abscisse du maximum de la courbe dérivée $\frac{dpH}{dV_B} = f(V_B)$.

2. • À l'équivalence du titrage, les réactifs ont été totalement consommés et ont réagi dans les proportions stœchiométriques données par la réaction de titrage. L'équivalence correspond au changement de réactif limitant.

- Réactif titrant : Solution S_B d'hydroxyde de sodium, de concentration $C_B = 4,00 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ dans la burette graduée.
- Réactif titré : Solution S_A d'acide ascorbique, de concentration C_A à déterminer et de volume $V_A = 10,0$ mL dans le bécher.



À l'équivalence : Réactif titrant et réactif titré ont été totalement consommés.

Il y a proportionnalité entre les quantités de réactifs titrant et titré introduits à l'équivalence et les coefficients stœchiométriques.

$n_A(C_6H_8O_6)$ titrée dans 10 mL de $S_0 = n(HO^-)$ versée à l'équivalence. Or $n(HO^-)$ versée = $C_B \cdot V_E$

$$\text{donc : } \boxed{n_A = C_B \cdot V_E}$$

3. Quantité n_0 d'acide ascorbique dans le comprimé :

Quantité n_A d'acide ascorbique dans $V_A = 10,0$ mL dosés : $n_A = C_B \cdot V_E$

On en déduit : Quantité n_0 d'acide ascorbique dans $V_0 = 100,0$ mL :

$$n_0 = 10 \cdot n_A = 10 \cdot C_B \cdot V_E \quad \text{A.N. : } n_0 = 10 \times 4,00 \times 10^{-2} \times 14,0 \times 10^{-3} = \underline{\underline{5,60 \times 10^{-3} \text{ mol}}}$$

4. Masse m_0 d'acide ascorbique dans le comprimé. On en déduit :

Masse molaire de l'acide ascorbique : $M(C_6H_8O_6) = 6 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 6 \times 16,0 = 176$ g.mol⁻¹.

$$m_0 = n_0 \cdot M_A \quad \text{A.N. : } m_0 = 5,60 \times 10^{-3} \times 176 = 0,986 \text{ g} = 986 \text{ mg.}$$

L'incertitude relative entre la valeur trouvée et l'indication du fabricant soit écart relatif :

$$\frac{|m_0 - m|}{m} = \frac{|986 - 1000|}{1000} = 1,4 \times 10^{-2} = 1,4 \%$$