

CORRECTION EXERCICE C11

n°3 p°478 Conductivité d'une solution ionique

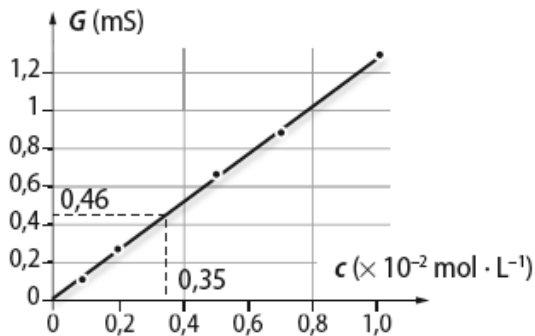
1. On doit utiliser la loi de Kohlrausch : $\sigma_{\text{solution}} = \sigma_1 + \sigma_2 + \dots = \sum \sigma_i = \sum \lambda_i \cdot c_i$
avec σ_{solution} la conductivité de la solution en $S \cdot m^{-1}$, λ_i les conductivités ioniques molaires en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ et c_i les concentrations molaires en $mol \cdot m^{-3}$.

2.

| Nom de la solution | Concentration molaire ($mol \cdot L^{-1}$) | Ions présents | Conductivité ($S \cdot m^{-1}$) |
|-----------------------|--|----------------|---|
| Chlorure de potassium | $1,0 \times 10^{-2}$ | K^+, Cl^- | $(7,4 \times 10^{-3} + 7,6 \times 10^{-3}) \times 1,0 \times 10^{-2} \times 10^3 = 1,5 \times 10^{-1}$ |
| Hydroxyde de sodium | 0,002 00 | Na^+, HO^- | $(5,0 \times 10^{-3} + 19,8 \times 10^{-3}) \times 0,002 00 \times 10^3 = 5,0 \times 10^{-2}$ |
| Acide chlorhydrique | 300×10^{-5} | H_3O^+, Cl^- | $(35,0 \times 10^{-3} + 7,6 \times 10^{-3}) \times 300 \times 10^{-5} \times 10^3 = 1,3 \times 10^{-1}$ |

n°4 p478 Dosage par étalonnage conductimétrique

1. et 2.



La solution S a pour concentration $0,35 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$.

n°5 p°478 Facteurs influençant la conductivité

1. La conductivité de la solution vaut :

$$\sigma = \lambda_{K^+} \cdot [K^+] + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-] = (\lambda_{K^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot c_0$$

2. a. La conductivité σ de la solution est proportionnelle à c_0 . Si c_0 augmente, la conductivité de la solution augmente aussi.

b. Si le volume augmente, mais que la concentration ne change pas, la conductivité de la solution ne change pas.

n°6 p478 Dosage par étalonnage spectrophotométrique

1. Pour mesurer l'absorbance des solutions, on se place à une longueur d'onde proche de la longueur d'onde d'absorbance maximale, ce qui correspond, d'après le spectre d'absorbance de la caféine, à 271 nm.

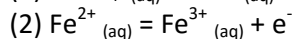
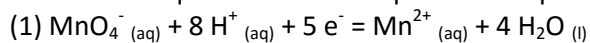
2. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est proportionnelle à la concentration, donc le graphe représentant l'absorbance en fonction de la concentration d'une espèce donnée est une droite passant par l'origine.

3. Le café qui contient le plus de caféine est celui dont la concentration massique en caféine est la plus élevée, ce qui correspond, d'après la courbe d'étalonnage, au café note 2.

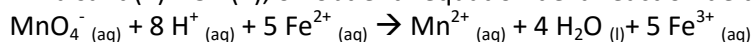
4. La solution qui a été utilisée pour tracer le spectre d'absorbance a une absorbance de 0,5 à 271 nm. D'après la courbe d'étalonnage, la solution qui a une absorbance de 0,5 à 271 nm a une concentration massique de 16 mg $\cdot L^{-1}$.

n°9 p°479 Etat final d'un système lors d'un titrage

1. Les demi-équations électroniques des couples en jeu sont :



En faisant (1) + 5* (2), on obtient l'équation de la réaction de titrage :



2. Avant l'équivalence, le réactif titrant est le réactif limitant, il est donc entièrement consommé, tandis que le réactif titré est en excès. A l'équivalence, les réactifs titrant et titre ont été introduits en proportions stœchiométriques, les deux sont donc entièrement consommés, et après l'équivalence, le réactif titrant est en excès.

On a donc :

| Avant l'équivalence | À l'équivalence | Après l'équivalence |
|--|--|--|
| $n(\text{Fe}^{2+}, \text{initial})$ $- 5x_{\text{max}} > 0$ | $n(\text{Fe}^{2+}, \text{initial})$ $- 5x_{\text{max}} = 0$ | $n(\text{Fe}^{2+}, \text{initial})$ $- 5x_{\text{max}} = 0$ |
| $n(\text{MnO}_4^-, \text{versé})$ $- x_{\text{max}} = 0$ | $n(\text{MnO}_4^-, \text{versé})$ $- x_{\text{max}} = 0$ | $n(\text{MnO}_4^-, \text{versé})$ $- x_{\text{max}} > 0$ |
| $5 n(\text{MnO}_4^-, \text{versé})$ $< n(\text{Fe}^{2+}, \text{initial})$ | $5 n(\text{MnO}_4^-, \text{versé})$ $= n(\text{Fe}^{2+}, \text{initial})$ | $5 n(\text{MnO}_4^-, \text{versé})$ $> n(\text{Fe}^{2+}, \text{initial})$ |

n°10 p°479 Relation à l'équivalence

1. On note n_i les quantités de matière initialement présentes et n_E les quantités de matière versées à l'équivalence.

a. $n(\text{I}_2)_i = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_E / 2$

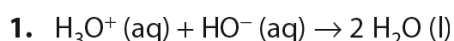
b. $n(\text{Fe}^{2+})_i / 5 = n(\text{MnO}_4^-)_E$

c. $n(\text{H}_2\text{O}_2)_i / 5 = n(\text{MnO}_4^-)_E / 2$

2. a. $c \times V = c' \times V'_E / 2$ donc $c = c' \times V'_E / (2 V)$.

b. $c \times V / 5 = c' \times V'_E$ donc $c = 5 c' \times V'_E / V$.

c. $c \times V / 5 = c' \times V'_E / 2$ donc $c = 5 c' \times V'_E / (2 V)$.

n°14 p480 A partir d'un graphique

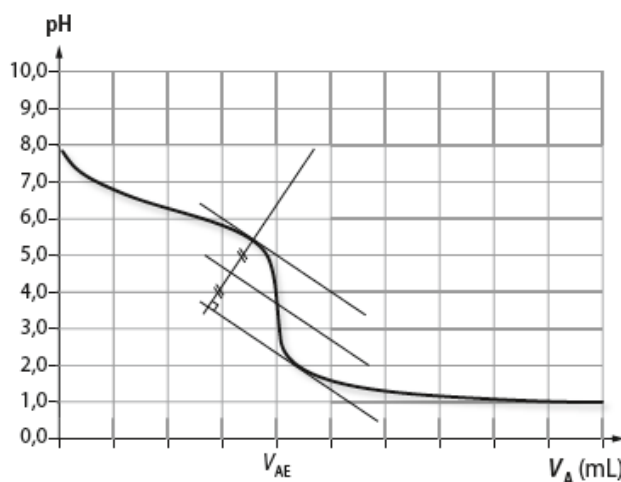
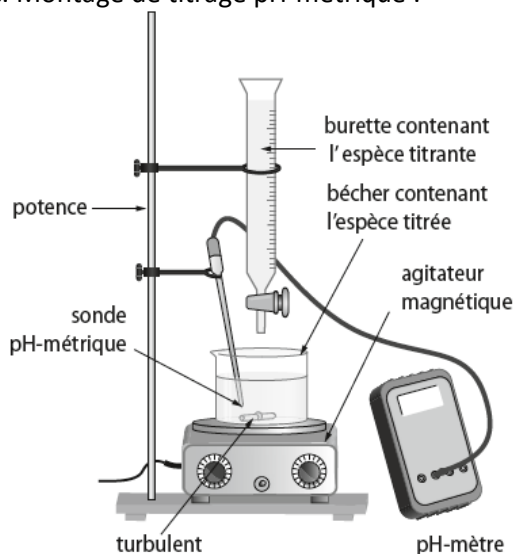
2. a. Le graphe du haut représente la conductance en mS en fonction du volume de solution titrante versée en mL lors du titrage conductimétrique. Celui du bas représente le pH (sans unité) en fonction du volume de solution titrante versée en mL lors du titrage pH-métrique.

b. Pour le graphe du haut, il faut tracer les droites de régression et déterminer l'abscisse du point d'intersection de ces deux droites. Le volume équivalent vaut 10,0 mL. Sur le graphe du bas, la méthode des tangentes permet de trouver un volume équivalent de 10,0 mL.

3. Avant l'équivalence, on verse des ions hydroxyde et sodium, mais les ions hydroxyde réagissent avec les ions oxonium présents. Ainsi, tout se passe comme si les ions oxonium présents dans le bécher étaient remplacés progressivement par des ions sodium, qui ont une conductivité moindre. Donc la conductivité diminue avant l'équivalence. Après l'équivalence, on continue de verser des ions hydroxyde et sodium, donc la conductivité de la solution augmente.

n°16 p481 Acides et bases dans les milieux biologiques

- a. Le titrage a été suivi par pH-métrie.
- b. La pipette jaugée sert à prélever la solution à doser : c'est elle qu'il faut mettre initialement dans le bécher.
- c. Montage de titrage pH-métrique :

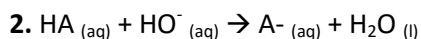


- a. $\text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{CO}_2 (\text{aq}), \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- b. D'après les coefficients stœchiométriques de l'équation de titrage, à l'équivalence, on a : $n_{\text{hydro}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_E$
- c. Voir graphique ci-dessus. D'après la méthode des tangentes, on trouve : $V_{AE} = 8,0 \text{ mL}$
- d. D'après 2.b : $n_{\text{hydro}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_E = c_A V_{AE}$ AN: $n_{\text{hydro}} = 0,40 \times 8,0 \cdot 10^{-3} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- e. Concentration en hydrogencarbonate : $[\text{HCO}_3^-]_{\text{exp}} = n_{\text{hydro}}/V$ AN: $[\text{HCO}_3^-]_{\text{exp}} = 3,2 \cdot 10^{-3} / (20,0 \cdot 10^{-3}) = 0,16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Ecart relatif : $Er = |[\text{HCO}_3^-]_{\text{exp}} - [\text{HCO}_3^-]_{\text{étiquette}}| / [\text{HCO}_3^-]_{\text{étiquette}}$ AN: $Er = |0,16 - 0,166| / 0,166 = 0,036 = 3,6 \%$
=> les deux valeurs trouvées sont concordantes

n°17 p°481 La valeur du volume équivalent

1. On peut suivre le titrage par pH-métrie et déterminer le volume équivalent par la méthode des tangentes ou de la dérivée sur le graphe $\text{pH} = f(V)$. On peut également le suivre par conductimétrie et déterminer le volume équivalent qui correspond au volume pour lequel il y a rupture de pente sur le graphe $G(V)$.
2. Lors du prélèvement de la prise d'essai à la pipette, le volume se mesure avec une certaine incertitude ; les valeurs de conductance indiquées par le conductimètre contiennent une incertitude et le volume équivalent déterminé graphiquement également. Toutes ces sources d'incertitude font que tous les binômes ne trouvent pas exactement le même volume équivalent.
3. Le volume équivalent de 16,3 mL trouvé par le binôme 3 du groupe 1 est aberrant. Toutes les autres valeurs sont proches de 12 mL.
4. On trouve $V_{E\text{moy}} = 12,02 \text{ mL}$ et $\sigma = 0,46 \text{ mL}$.
5. On calcule $\Delta V_E = 2 \sigma = 0,92 \text{ mL}$.
6. Ainsi, on a $V_E = 12,02 \pm 0,92 \text{ mL}$.
7. Le résultat peut donc être donné avec trois chiffres significatifs : $V_E = 12,0 \text{ mL}$, avec incertitude sur le chiffre des dixièmes.

n°18 p481 Des oxydants pour la santé !



Cette réaction doit être totale et rapide.

3. On choisit un indicateur coloré dont la zone de virage contient le pH à l'équivalence. D'après la courbe de suivi de titrage, le $\text{pH}_E = 8,0$:

=> on choisit le rouge de crésol

4. a. L'équivalence est l'état final du système pour lequel les réactifs titrant et titrés ont été introduits en proportions stœchiométriques.

b. La méthode des tangentes permet de trouver $V_{BE} \approx 14,5$ mL.

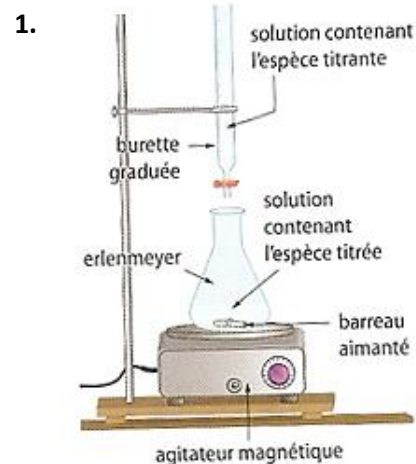
5. Soit $n(\text{AH})_i$ la quantité de matière de AH à doser et $n(\text{HO}^-)_E$ la quantité d'ions HO^- versée à l'équivalence : $n(\text{AH})_i = n(\text{HO}^-)_E = c_B \cdot V_{BE}$

AN: $n(\text{AH})_i = 2,00 \cdot 10^{-2} \times 14,4 \cdot 10^{-3} = 2,88 \cdot 10^{-4}$ mol

6. Dans la fiole jaugée de 100,0 mL, il y avait une quantité de matière de AH égale $10 n(\text{AH})_i$. D'où : $m = 10 n(\text{AH})_i \cdot M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$

AN: $m = 2,88 \cdot 10^{-3} \cdot 176 = 507$ mg ≈ 500 mg.

L'indication du fabricant indique qu'un comprimé de vitamine C contient 500 mg d'acide ascorbique.



n°20 p°482 De l'acide éthanoïque dans nos salades

1. a. On ajoute 150 mL d'eau distillée pour que la cellule conductimétrique plonge correctement dans la solution et pour pouvoir négliger l'effet de dilution sur la conductance lors du dosage.

b. Voir ci-contre

c. On doit réaliser une dilution au vingtième : le rapport entre les volumes des solutions mère et fille doit donc être de 20. On peut prélever 5,0 mL de solution commerciale avec une pipette jaugée de 5 mL et les introduire dans une fiole jaugée de 100,0 mL, puis compléter jusqu'au trait de jauge en prenant soin de mélanger pour homogénéiser lorsque la fiole est à moitié remplie.

2. a. La réaction de titrage a pour équation $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

b. Avant l'équivalence, on ajoute en solution des ions hydroxyde et des ions sodium. Les ions hydroxyde réagissent avec l'acide acétique (qui ne conduit pas le courant) pour former des ions éthanoate, donc s'ajoutent à la conductivité initiale de la solution, celle des ions sodium et celle des ions

éthanoate, qui sont toutes deux faibles. Donc la conductance de la solution augmente, mais faiblement. Après l'équivalence, on ajoute des ions hydroxyde qui restent en solution et qui ont une conductivité très importante, et des ions sodium. Donc la conductance de la solution augmente de manière plus importante.

c. Le volume équivalent correspond sur le graphe à l'abscisse du point d'intersection des droites modélisant les points expérimentaux avant et après l'équivalence.

On trouve $V_E = 12$ mL (on ne peut pas réellement être plus précis que cela).

d. A l'équivalence, on a ici, d'après les coefficients stœchiométriques de l'équation de titrage : $c_{Ad} \cdot V_A = c_B \cdot V_E$.

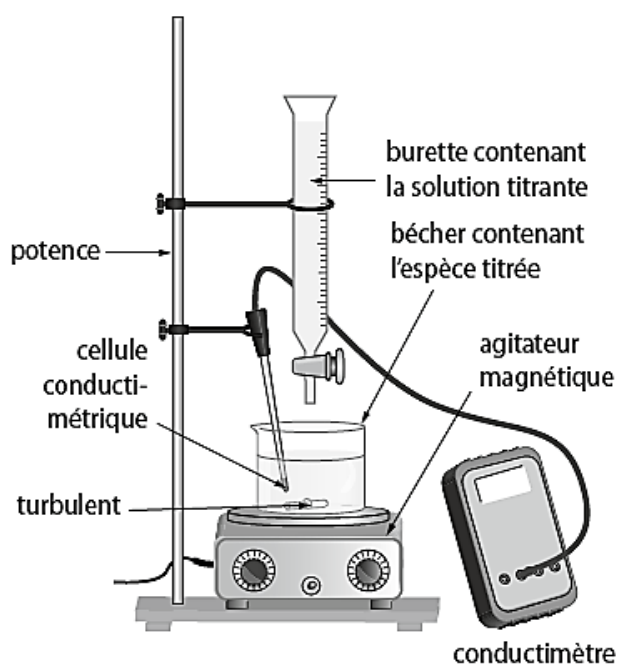
Donc $c_{Ad} = c_B \cdot V_E / V_A = 5,0 \cdot 10^{-2} \times 12 \cdot 10^{-3} / (10,0 \cdot 10^{-3}) = 6,0 \cdot 10^{-2}$ mol. L⁻¹.

e. On a donc $c_A = 20 \cdot c_{Ad} = 20 \times 6,0 \cdot 10^{-2} = 1,2$ mol. L⁻¹.

3. a. On a $m_{A(100g)} = n_{A(100g)} \times M = (c_A \cdot V_{(100g)}) \times M = (1,2 \times 100 \cdot 10^{-3}) \times 60,0 = 7,2$ g.

Le vinaigre étudié a donc une acidité de 7,2°.

b. L'écart relatif vaut $|7 - 7,2| / 7 = 2,9\% < 5\%$. Les deux valeurs sont concordantes.



1. On a $n_D = [I_2] \times V = 2,0 \cdot 10^{-2} \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ mol de diode introduit.
2. La solution restant colorée, le diiode est en excès, donc le glucose est en défaut : c'est le réactif limitant.
3. Les nombres stœchiométriques devant le diiode et devant le glucose étant les mêmes dans l'équation de la réaction de titrage, on peut dire que la quantité de matière de glucose ayant réagi est la même que celle de diiode ayant réagi.
On a donc $n_G = n_D - n_R$.
4. a. Il s'agit d'une courbe d'étalonnage.
b. Cette courbe représentant une droite passant par l'origine, elle indique que A est proportionnelle à $[I_2]$.
c. D'après la courbe d'étalonnage, on a : $[I_2] = 3,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
Ainsi, $n_R = [I_2] \cdot V = 3,0 \cdot 10^{-3} \times 50 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ mol.
d. On a $n_G = n_D - n_R = 4,0 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-4} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol.
5. Dans $2,0 \text{ cm}^3$ de jus de fruit, il y a $n_G = 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol de glucose.
Dans 1 L soit $1\,000 \text{ cm}^3$ de jus de fruit, il y a n'_G mol de glucose.
 $n'_G = 1000 \times 2,5 \cdot 10^{-4} / 2 = 1,3 \cdot 10^{-1}$ mol de glucose dans 1 L de jus de fruit.
Ainsi, $m_G = n'_G \times M_G = 0,125 \times 180 = 23 \text{ g}$ de glucose dans 1 L de jus de fruit.