

Exercices p 59 Ch 3 méthode chimique d'analyse

qcm n° 1

1 L'analyse par une méthode chimique

Si erreur, revoir § 1 p. 55

1. Un dosage par titrage nécessite :	une réaction chimique.	le tracé d'une courbe d'étalonnage.	des réactifs titrant et titré.
2. La réaction support d'un titrage doit toujours être :	rapide.	de type acide-base.	totale.
3. À l'équivalence d'un titrage :	le volume du réactif titré est égal à celui du réactif titrant.	les réactifs titré et titrant ont été introduits en proportions stœchiométriques.	le réactif titré a totalement réagi.
4. L'équation de la réaction support du titrage d'une solution d'acide fumarique $C_4H_4O_4(aq)$ par une solution d'hydroxyde de sodium s'écrit : $C_4H_4O_4(aq) + 2 HO^-(aq) \rightarrow C_4H_2O_4^{2-}(aq) + 2 H_2O(\ell)$ À l'équivalence du titrage :	$\frac{n_0(C_4H_4O_4)}{2} = \frac{n_E(HO^-)}{1}$	$\frac{n_0(C_4H_4O_4)}{1} = \frac{n_E(HO^-)}{2}$	$n_0(C_4H_4O_4) = n_E(HO^-)$

1. **A** et **C**

2. **A** et **C**

3. **B** et **C**

4. **B**

qcm 2

2 Les méthodes de suivi d'un titrage

Si erreur, revoir § 2 p. 56

5. Un titrage peut être suivi par :	conductimétrie.	colorimétrie.	pH-métrie.
6. L'équivalence d'un titrage suivi par conductimétrie est repérée grâce :	au saut de conductivité.	au changement de pente de la courbe $\sigma = f(V_{\text{titrant}})$.	à la méthode de la courbe dérivée.
7. L'équivalence d'un titrage suivi par pH-métrie est repérée grâce :	à la méthode des tangentes.	à la méthode de la courbe dérivée.	au changement de pente de la courbe $pH = f(V_{\text{titrant}})$.
8. Lors d'un titrage suivi par conductimétrie, il convient :	de verser la solution titrante mL par mL.	de resserrer les mesures à l'approche de l'équivalence.	d'ajouter un grand volume d'eau avant le titrage.

5. **A**, **B** et **C**

6. B

7. A et B

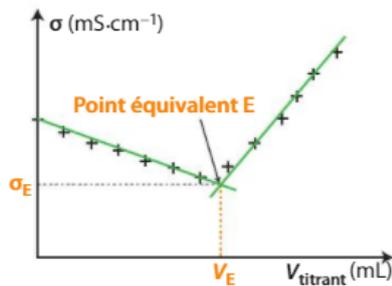
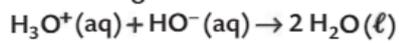
8. A et C

qcm 3

3 La composition d'un système

Si erreur, revoir § 3 p. 57

9. et 10. Soit le titrage suivi par conductimétrie d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium. L'équation de la réaction support du titrage s'écrit :



avant l'équivalence :
la quantité d'ions
oxonium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
diminue.

avant l'équivalence :
la quantité d'ions
hydroxyde $\text{HO}^-(\text{aq})$
diminue.

avant l'équivalence :
la quantité d'ions
chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$
diminue.

après l'équivalence :
la quantité d'ions
oxonium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ est
nulle.

après l'équivalence :
la quantité d'ions
hydroxyde $\text{HO}^-(\text{aq})$
augmente.

après l'équivalence :
la quantité d'ions
chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$
augmente.

9. A

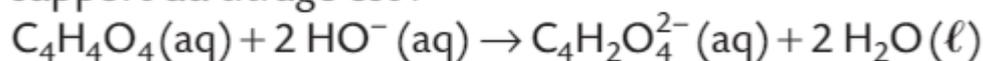
10. A et B

Ex 6

6 Établir une relation à l'équivalence

| Mobiliser ses connaissances.

Une solution S d'acide fumarique $C_4H_4O_4(aq)$ est titrée par une solution d'hydroxyde de sodium $Na^+(aq) + HO^-(aq)$, telle que $[HO^-] = C_B = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Pour un volume de solution titrée $V_1 = 10,0 \text{ mL}$, le volume versé à l'équivalence est $V_E = 15,7 \text{ mL}$. L'équation de la réaction support du titrage est :



1. Établir la relation entre les quantités $n_1(C_4H_4O_4)$ et $n_E(HO^-)$ à l'équivalence de ce titrage.

2. En déduire la concentration en acide fumarique de la solution S.

1. A l'équivalence les réactifs sont introduits dans des proportions stœchiométriques.

A : acide fumarique B : hydroxyde de sodium

$$\frac{n_A}{1} = \frac{n_B}{2}$$

2. Concentration de l'acide

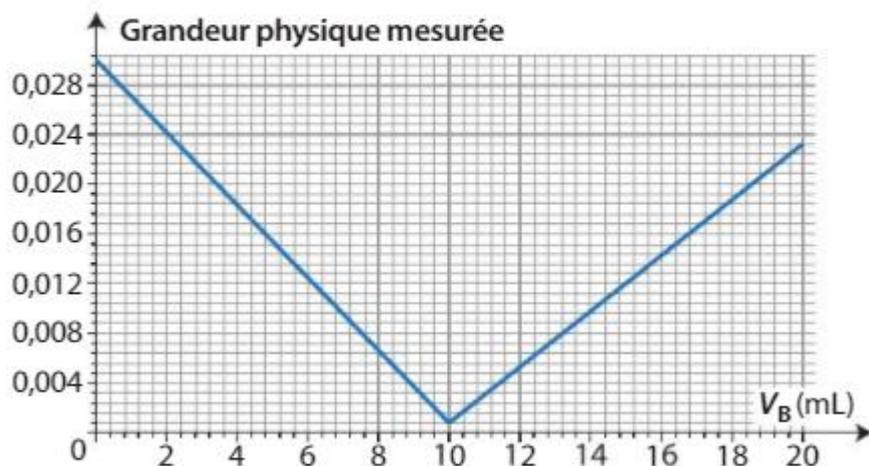
$$\begin{aligned} \frac{C_A \times V_1}{1} &= \frac{C_B \times V_E}{2} \\ C_A &= \frac{C_B \times V_E}{2 \times V_1} \\ &= \frac{1,00 \times 10^{-2} \times 15,7}{2 \times 10} \\ C_A &= \underline{\underline{7,85 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}}} \end{aligned}$$

Ex 8

8 Dessiner un montage de titrage

| Faire un schéma adapté.

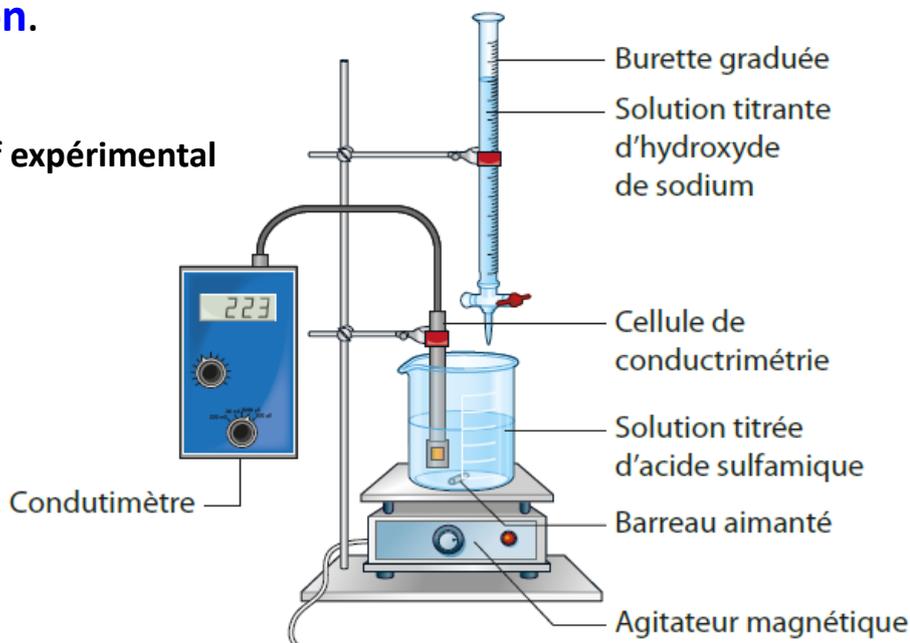
Une solution contenant de l'acide sulfamique, noté $\text{AH}(\text{aq})$, est titrée par une solution d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$. À chaque volume V_B de solution d'hydroxyde de sodium versé, une grandeur est mesurée. La courbe obtenue est donnée ci-dessous.



1. Identifier si la grandeur mesurée est le pH ou la conductivité σ de la solution.
2. Indiquer la nature du suivi du titrage.
3. Faire un schéma légendé du dispositif expérimental de titrage.

1. et 2. La courbe étant **deux segments de droite**, elle représente un **suivi conductimétrique** du titrage. La grandeur mesurée est donc la **conductivité de la solution**.

3. Dispositif expérimental



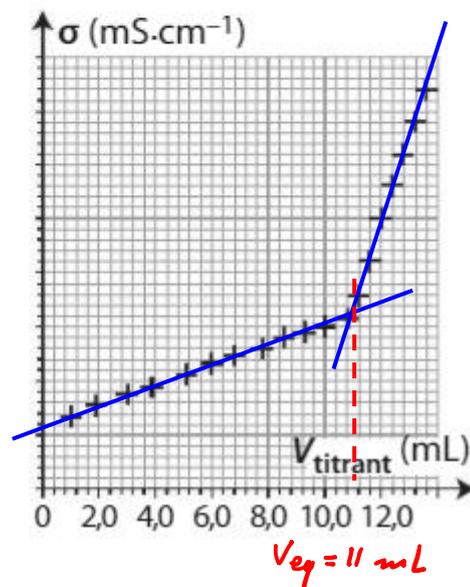
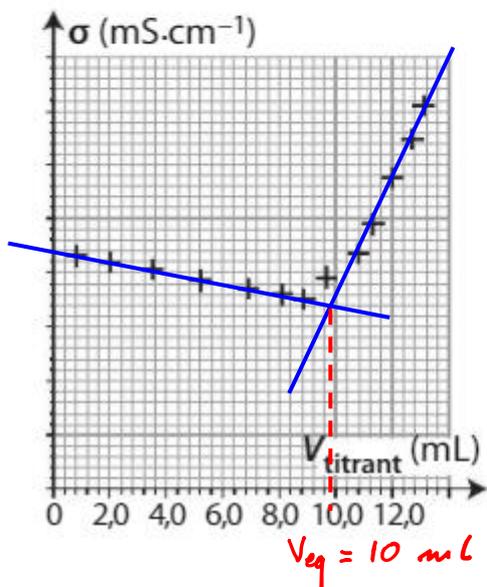
Ex 10

10 Identifier une courbe de titrage

| Mobiliser et organiser ses connaissances.

Le titrage d'une solution d'un acide AH a été réalisé par suivi pH-métrique. Le volume à l'équivalence V_E obtenu est égal à 10,0 mL.

- Parmi les courbes ci-dessous, identifier celle qui pourrait être obtenue lors du titrage suivi par conductimétrie.



Seule cette courbe correspond

Ex 12

12 Utiliser la méthode des tangentes

| Exploiter un graphique.

Une solution S_0 de vitamine C 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 d'hydroxyde de sodium telle que $[\text{HO}^-] = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est suivi par pH-métrie.



Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous.

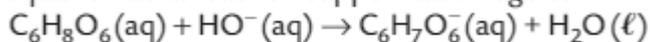
V_B (mL)	0	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
pH	2,7	3,1	3,4	3,6	3,7	3,9	4,0	4,1

V_B (mL)	8,00	9,00	10,00	11,00	12,00	13,00
pH	4,2	4,4	4,5	4,7	4,9	5,2

V_B (mL)	13,25	13,50	13,75	14,00	14,25	14,50
pH	5,3	5,5	5,8	7,8	9,6	10,0

V_B (mL)	15,00	16,00	17,00	18,00	19,00	20,00
pH	10,4	10,6	10,9	11,0	11,2	11,3

L'équation de la réaction support du titrage est :

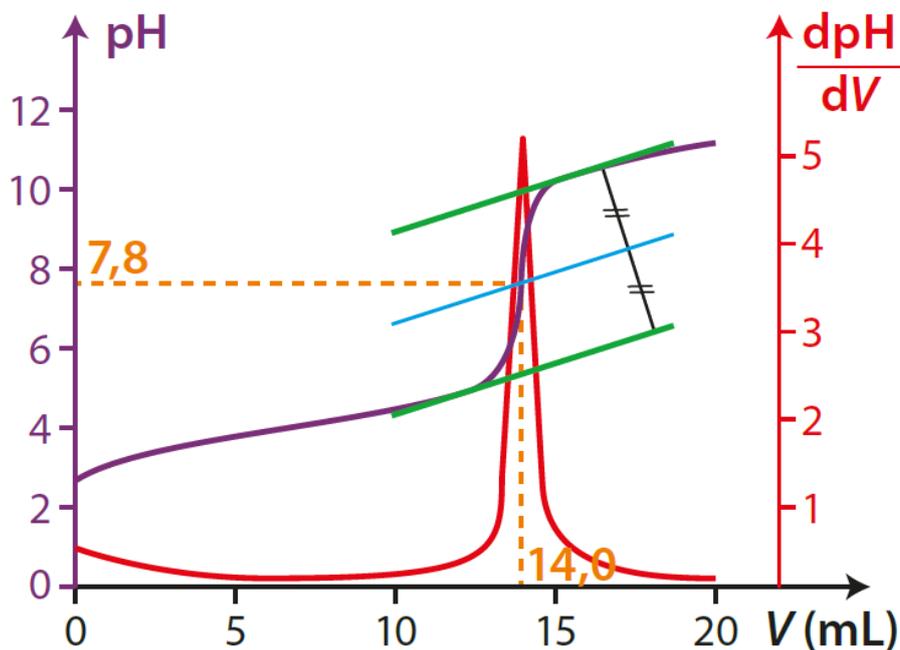


1. Déterminer le volume V_E versé à l'équivalence.
2. Déterminer la concentration en quantité de matière en acide ascorbique de la solution S_0 .
3. En déduire la quantité n_0 et la masse de vitamine C contenues dans un comprimé.

Données

- Masse molaire de la vitamine C : $M = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Vitamine C : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

1. on trace la courbe pH en fonction de V



D'après le graphique et la méthode des **tangentes parallèles** ou de la **courbe dérivée**, le volume à l'équivalence est de **$V_E = 14,0 \text{ mL}$**

2. concentration en quantité de matière en acide ascorbique

A l'équivalence les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques :

$$\frac{n_A}{1} = \frac{n_{BE}}{1}$$
$$\frac{[C_6H_8O_6] \times V_A}{1} = \frac{[HO^-] \times V_E}{1}$$
$$\boxed{[C_6H_8O_6] = \frac{[HO^-] \times V_E}{V_A}} \quad [C_6H_8O_6] = \frac{4,00 \times 10^{-2} \times 14}{10} = 5,6 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

3. Quantité de matière en acide ascorbique

$$n_0 = [C_6H_8O_6] \times V_0 = 5,6 \times 10^{-2} \times 100 \times 10^{-3} = \underline{\underline{5,6 \times 10^{-3} \text{ mol}}}$$

La masse d'acide ascorbique contenue dans le sachet est donc de

$$m_A = n_0 \times M_A = 5,6 \times 10^{-3} \times 176 = \underline{\underline{0,99 \text{ g}}}$$

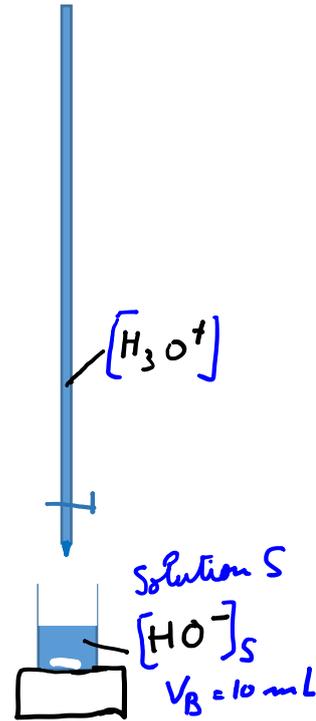
Ex 14

14 Exploiter la composition d'un système

| Extraire et organiser l'information.

À un volume $V_B = 10,0 \text{ mL}$ de solution S d'hydroxyde de sodium est ajouté un volume $V_A = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique telle que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions oxonium H_3O^+ . À l'état final, les ions oxonium ont tous été consommés et il reste une quantité d'ions hydroxyde $\text{HO}^- (\text{aq})$ égale à $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

1. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.
2. Indiquer si le système se trouve avant, à ou après l'équivalence à l'état final.
3. Déterminer la concentration en ions hydroxyde de la solution S.



1. Réaction de titrage



2. Les ions oxonium versés sont tous consommés et il **reste encore des ions hydroxyde** dans le bécher. Le système se trouve donc **avant l'équivalence**.

3. Concentration en ions hydroxyde de la solution S

$$[\text{HO}^-]_S = \frac{n_{\text{HO}^- \text{ dans S}}}{V_B} = \frac{n_{\text{HO}^- \text{ consommé}} + n_{\text{HO}^- \text{ restant}}}{V_B}$$

$$= \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ versé}} + n_{\text{HO}^- \text{ restant}}}{V_B}$$

$$[\text{HO}^-]_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times V_A + n_{\text{HO}^- \text{ restant}}}{V_B}$$

$$[\text{HO}^-]_S = \frac{2,00 \times 10^{-1} \times 20,0 \times 10^{-3} + 1,00 \times 10^{-4}}{10,0 \times 10^{-3}}$$

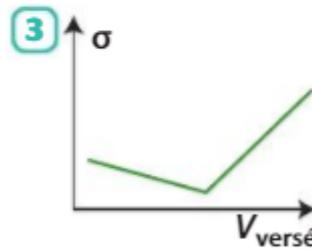
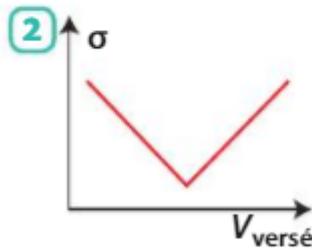
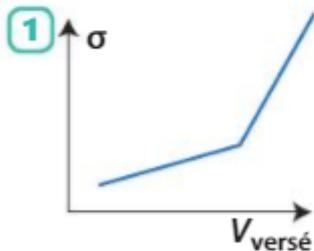
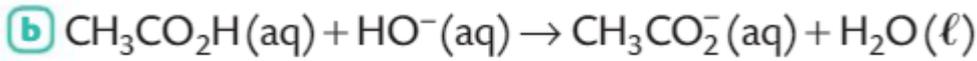
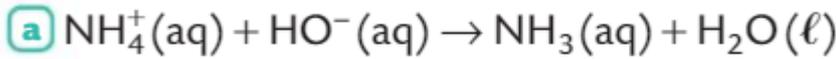
$$[\text{HO}^-]_S = \underline{\underline{4,10 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}}}$$

Ex 16

16 Identifier une courbe de conductimétrie

| Confronter un modèle à des résultats expérimentaux.

Associer à chaque équation un graphe modélisant l'évolution de la conductivité lors de l'ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium.



Données

Conductivités molaires ioniques λ ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) à 25 °C :
 $\lambda(\text{Na}^+) = 5,0$; $\lambda(\text{HO}^-) = 20,0$; $\lambda(\text{NH}_4^+) = 7,0$; $\lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,0$;
 $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0$.

L'équation a :

ions	Evolution des quantités de matière	
	Quand $V < V_{eq}$	Quand $V > V_{eq}$
NH_4^+	↘	0
HO^-	0	↗
Na^+	↗	↗

Donc avant l'équivalence des ions NH_4^+ sont remplacés par des ions Na^+ et $\lambda_{\text{NH}_4^+} > \lambda_{\text{Na}^+}$.

La conductivité de la solution doit diminuer plus fortement qu'à l'équation a.

Après l'équivalence la conductivité augmente avec l'accumulation des ions Na^+ et HO^- .

On peut donc éliminer la courbe 1. On peut hésiter entre les courbes 2 et 3.

L'équation c :

ions	Evolution des quantités de matière	
	Quand $V < V_{eq}$	Quand $V > V_{eq}$
H_3O^+	↘	0
HO^-	0	↗
Na^+	↗	↗

Donc avant l'équivalence des ions H_3O^+ sont remplacés par des ions Na^+ et $\lambda_{H_3O^+} \gg \lambda_{Na^+}$.
La conductivité de la solution doit diminuer.

Après l'équivalence la conductivité augmente avec l'accumulation des ions Na^+ et HO^- .

On peut donc éliminer la courbe 1 et c'est la **courbe 2** qui conviendra pour l'équation c.

L'équation a sera donc associée à la **courbe 3**

L'équation b :

ions	Evolution des quantités de matière	
	Quand $V < V_{eq}$	Quand $V > V_{eq}$
CH_3COO^-	↗	↗
HO^-	0	↗
Na^+	↗	↗

Donc avant l'équivalence la conductivité augmente avec l'accumulation des ions CH_3COO^- et Na^+

Après l'équivalence la conductivité augmente avec l'accumulation des ions Na^+ et HO^- .

L'équation b sera donc associée à la **courbe 1**

Ex 18

18 À chacun son rythme

Réaliser un contrôle qualité

| Effectuer des calculs ; rédiger une explication.

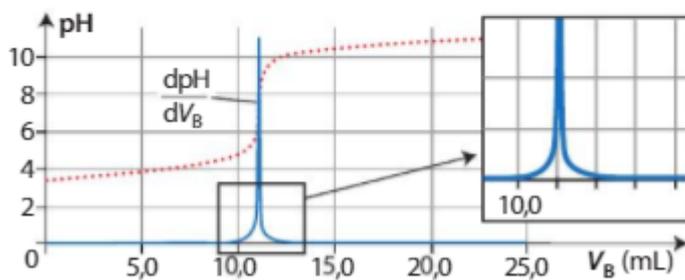
Commencer par résoudre l'énoncé compact. En cas de difficultés, passer à l'énoncé détaillé.

L'étiquette d'un sachet d'aspirine HA prescrit au titre de la prévention des accidents vasculaires cérébraux porte la mention « Teneur en aspirine : 100 mg ».

En pharmacie, un contrôle qualité est considéré comme satisfaisant si l'écart relatif entre la grandeur de référence indiquée par le fabricant et la même grandeur déterminée expérimentalement est strictement inférieure à 1 %.

A Titrage d'un cachet d'aspirine

Une solution S est obtenue en dissolvant un cachet d'aspirine dans une fiole jaugée de 500,0 mL. Le titrage d'un volume $V_A = 10,0$ mL de la solution S par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium telle que $[HO^-] = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est suivi par pH-métrie et permet de tracer le graphe ci-dessous :



Le cachet d'aspirine satisfait-il au contrôle qualité ?

Recherchons la masse expérimentale d'aspirine dans le sachet commercial :

$$\begin{aligned}
 m_A &= n_A \times M_A \\
 &= \frac{V_{\text{fiole}}}{V_{\text{pipette}}} \times n_{HA \text{ du sachet}} \times M_A \\
 &= \frac{V_{\text{fiole}}}{V_{\text{pipette}}} \times n_{HO^-_{\text{eq}}} \times M_A \quad \text{D'après la réaction de titrage} \\
 m_A &= \frac{V_{\text{fiole}}}{V_{\text{pipette}}} \times [HO^-] \times V_{\text{eq}} \times M_A
 \end{aligned}$$

$$m_A = \frac{500}{10,0} \times 1,00 \times 10^{-3} \times 11,0 \times 10^{-3} \times 180 = \underline{\underline{990}} \text{ mg}$$

$$\text{erreur relative} = \frac{|m_A - m_{\text{théor}}|}{m_{\text{théorique}}} = \frac{|99 - 100|}{100} = 1\% \Rightarrow \text{le contrôle qualité est acceptable}$$

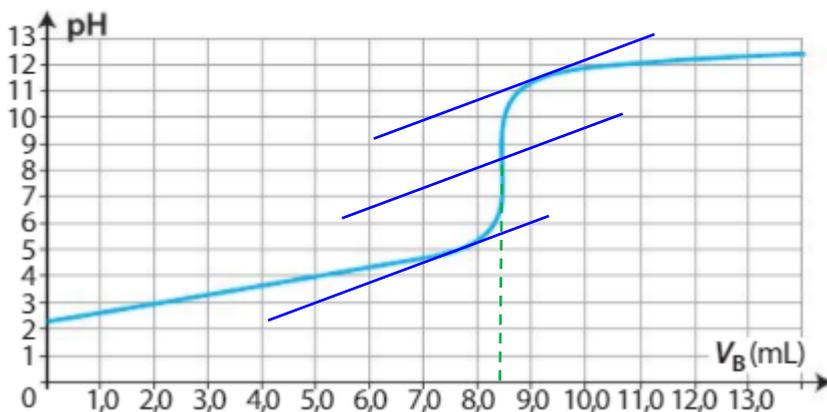
Ex 19

19 Contrôle qualité d'un traitement nutritionnel

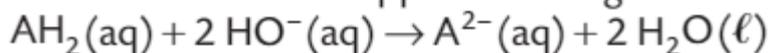
Exploiter un graphique, estimer une incertitude de mesure.

L'acide fumarique, noté AH_2 , est une espèce chimique qui peut réduire les effets du psoriasis, maladie de peau. Pour vérifier l'indication portée sur l'étiquette, 500 mg, d'un traitement, on réalise le protocole suivant :

- le contenu de la gélule est dissous dans l'eau : une solution aqueuse S de volume $V = 100,0 \text{ mL}$ est obtenue ;
- le titrage d'un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de solution S par une solution d'hydroxyde de sodium telle que $[HO^-] = (1,00 \times 10^{-1} \pm 0,003) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ donne le graphe suivant.



L'équation de la réaction support du titrage est :



1. Schématiser et légénder le dispositif expérimental.
2. Déterminer la valeur expérimentale m_{exp} de la masse d'acide fumarique contenu dans une gélule.
3. Lister les trois principales sources d'erreurs commises lors de la réalisation du titrage.
4. Estimer l'incertitude type sur la masse d'acide fumarique et proposer un encadrement de la valeur de la masse. Conclure.

Données

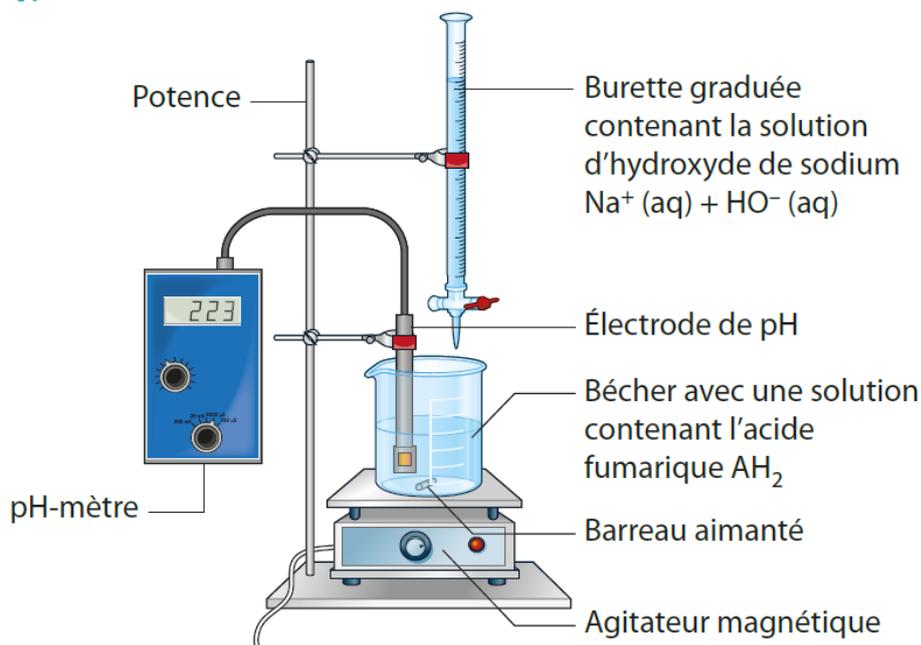
- Masse molaire : $M(\text{AH}_2) = 116 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Incertitude type :

$u(V)$	Burette graduée	Pipette de 10 mL		Fiole jaugée de 100 mL
		jaugée	graduée	
	$\pm 0,1 \text{ mL}$	$\pm 0,05 \text{ mL}$	$\pm 0,2 \text{ mL}$	$\pm 0,1 \text{ mL}$

- Incertitude type $u(A)$ sur une grandeur A :

$$\text{si } A = \frac{X \times Y}{Z}, u(A) = A \times \sqrt{\left(\frac{u(X)}{X}\right)^2 + \left(\frac{u(Y)}{Y}\right)^2 + \left(\frac{u(Z)}{Z}\right)^2}.$$

1. Montage du dispositif



2. Masse expérimentale d'acide fumarique dans la gélule

$$m_A = n_A \times M_A = \frac{V}{V_A} \times n_A \text{ de la béc} \times M_A$$

$$= \frac{V}{V_A} \times \frac{n_{\text{HO}^- \text{ eq}}}{2} \times M_A \quad \text{D'après réaction de titrage}$$

$$m_A = \frac{V}{V_A} \times \frac{[HO^-] \times V_{eq}}{2} \times M_A$$

$$m_A = \frac{100}{10} \times \frac{1,00 \times 10^{-1} \times 8,4 \times 10^{-3}}{2} \times 116 = \underline{\underline{0,487 \text{ g}}}$$

3. Les erreurs possibles sont :

- gélule pas totalement vidée
- erreur sur le volume V_A prélevé.
- erreur sur la concentration de la solution titrante.
- erreur sur la détermination du volume équivalent.
- erreur sur le volume V de préparation de solution.

4. Incertitude type sur la masse

$$u(m_A) = m_A \times \sqrt{\left(\frac{u(V_A)}{V_A}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u([HO^-])}{[HO^-]}\right)^2 + \left(\frac{u(V_q)}{V_q}\right)^2}$$

$$= \underline{\underline{16 \text{ mg}}}$$

$$\Rightarrow \boxed{471 \text{ mg} < m_A < 503 \text{ mg}}$$

Les **500 mg** de l'étiquette sont bien contenue dans l'intervalle.

22 Dépollution par des végétaux

| Exploiter un graphique ; interpréter des résultats.

La serpentine est une roche qui constitue une source naturelle de pollution du sol en métaux lourds tel que le nickel. La *Festuca Lemanii* est une plante qui se développe dans les landes à serpentine. Des chercheurs pensent qu'elle pourrait fixer l'élément nickel et jouer le rôle de plante dépolluante.

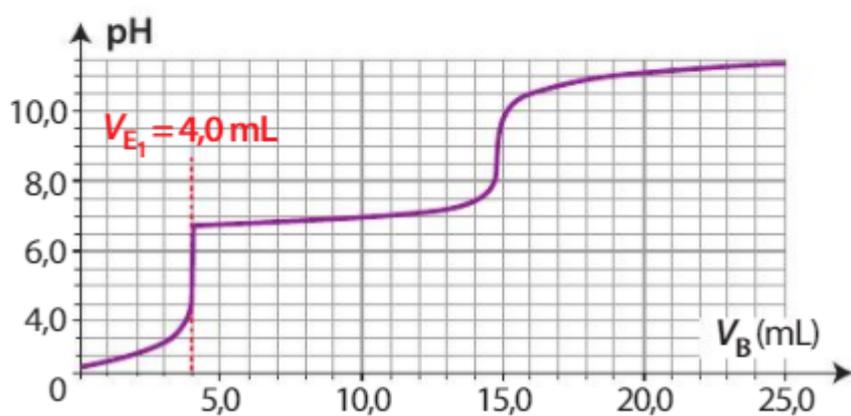
A Préparation de l'échantillon

20,0 g de *Festuca Lemanii* sont broyés, mélangés avec de l'acide nitrique puis chauffés. Après traitement basique et filtration, un volume $V_S = 50,0$ mL de solution S, contenant des ions oxonium et nickel (II), $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$, est obtenu.

B Titration des ions nickel

Le titrage d'un volume $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de la solution S par une solution d'ions hydroxyde de concentration $C_B = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ donne par suivi pH-métrique la courbe ci-dessous.

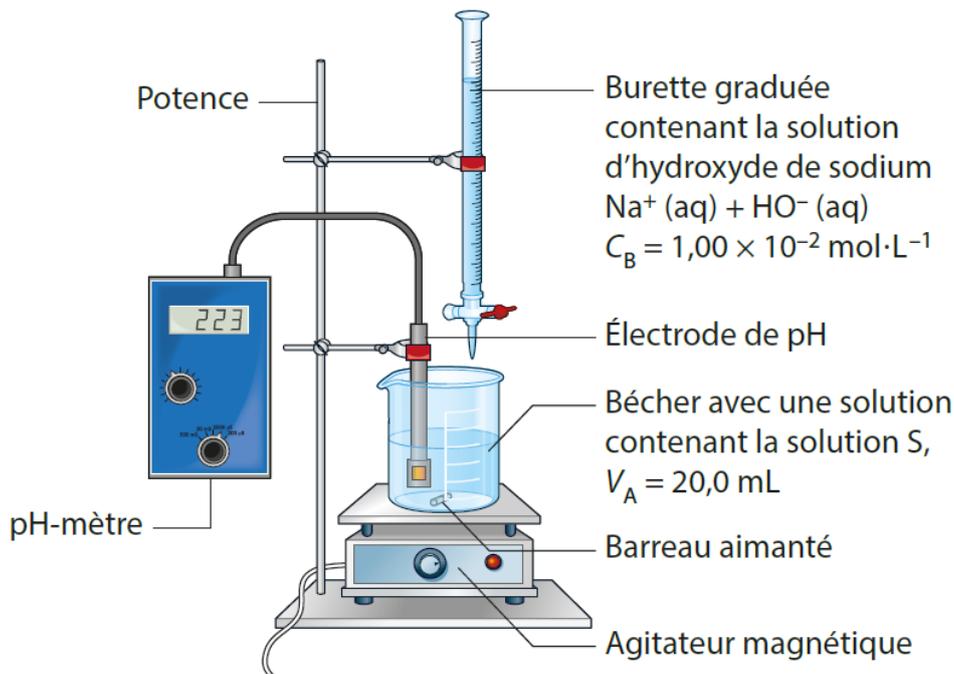
Au cours de ce titrage, deux réactions totales et successives se produisent, (R_1) puis (R_2) d'équation :



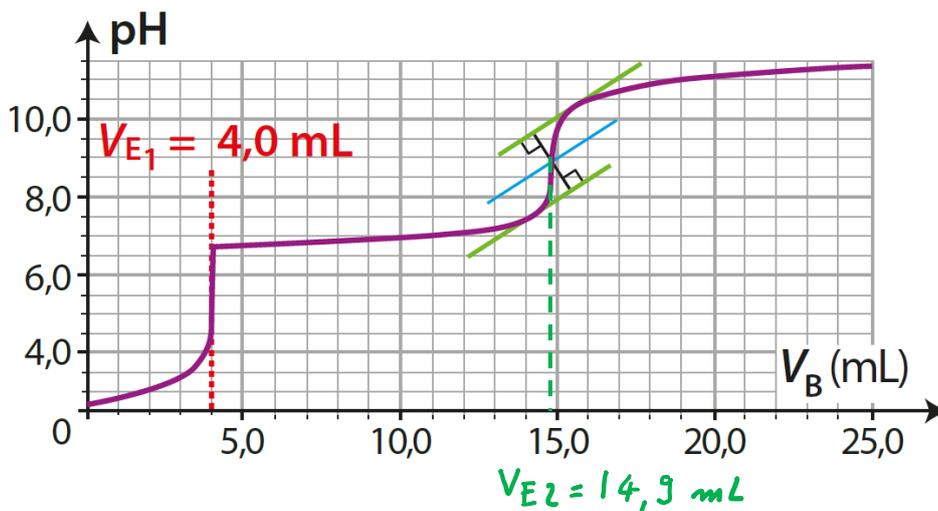
Dans la plupart des végétaux communs, la teneur en nickel est estimée à $50 \mu\text{g}$ par gramme de matière sèche.

1. Schématiser et légénder le dispositif expérimental de titrage.
2. Déterminer le volume V_{E2} versé à la deuxième équivalence.
3. Justifier que la quantité d'ions Ni^{2+} titrés, $n(\text{Ni}^{2+})$ s'exprime par $n(\text{Ni}^{2+}) = \frac{C_B \times (V_{E2} - V_{E1})}{2}$.
4. Déterminer la masse d'élément nickel présent dans $1,0 \text{ g}$ de *Festuca Lemanii* ($M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
5. Est-il envisageable d'utiliser la *Festuca Lemanii* comme plante dépolluante ?

1. Schéma du dispositif



2. Volume versé à la deuxième équivalence à l'aide de la méthode des tangentes parallèles.



3. Quantité en mol de nickel dans le bécher.

Jusqu'au volume $V_{E1} = 4,0 \text{ mL}$ seul les ions oxonium sont consommés par les ions hydroxyde suivant la réaction 1 (R1). A partir de V_{E1} et jusqu'à V_{E2} c'est les ions nickel qui sont consommés par les ions hydroxyde suivant la réaction 2 (R2).

A l'équivalence de la réaction 2 les réactifs sont introduits en quantités stœchiométriques :

$$\frac{n_{\text{Ni}^{2+}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^- \text{ versé entre } V_{E1} \text{ et } V_{E2}}}{2}$$
$$n_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{C_B \times (V_{E2} - V_{E1})}{2}$$

$$n_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{1,00 \times 10^{-2} \times (14,3 - 4,0) \times 10^{-3}}{2} = 5,45 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

4. Masse de nickel contenue dans 1g de Festuca

$$m_{\text{Ni}} \text{ de } 1\text{g} = m_{\text{Ni}^{2+}} = n_{\text{Ni}^{2+}} \times M_{\text{Ni}}$$

$$m_{\text{Ni}} \text{ dans } 1\text{g} = \frac{n_{\text{Ni}^{2+}} \text{ du titrage}}{\text{masse échantillon}} \times \frac{V_S}{V_A} \times M_{\text{Ni}}$$

$$= \frac{5,45 \times 10^{-5}}{20} \times \frac{50}{20} \times 58,7$$

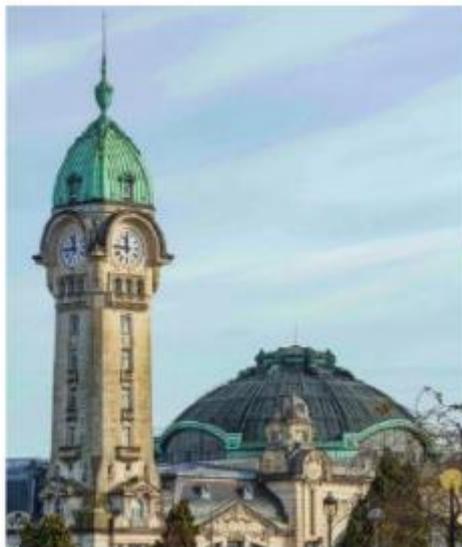
$$m_{\text{Ni}} \text{ de } 1\text{g} = \underline{\underline{400 \times 10^{-6} \text{ g}}} \text{ ou } \underline{\underline{400 \mu\text{g}}}$$

5. La concentration en **Nickel** dans la Festuca est donc **8 fois plus importante** que dans les autres plantes. Il est donc **envisageable d'utiliser la Festuca** pour la dépollution du Nickel.

23 La gare de Limoges

Exploiter un graphique ;
effectuer des calculs.

- Suite à un incendie, la gare de Limoges s'est parée en 2000 d'un dôme en cuivre. Avec le temps, une couche de vert-de-gris s'est formée. Tant que l'oxydation se poursuit, la coloration du dôme évolue.



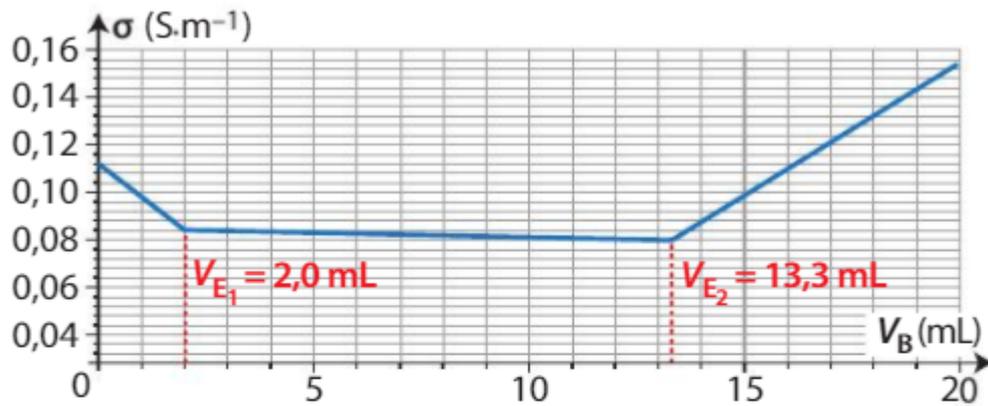
- Le vert-de-gris de cuivre, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, est le produit de la corrosion superficielle du cuivre. Il est de couleur vert-bleu et évite la corrosion du métal. Sa formation s'explique par la réaction d'équation :



- Un échantillon du dôme de la gare de Limoges est traité de sorte que l'élément cuivre se trouve entièrement sous forme d'ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$. La solution S obtenue ($V = 1,00 \text{ L}$) est composée d'ions cuivre (II) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et d'ions oxonium. Le titrage suivi par conductimétrie d'un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de la solution S par une solution d'hydroxyde de sodium telle que $[\text{HO}^-] = 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ permet de tracer le graphe ci-dessous.

Durant ce titrage, ont lieu deux réactions totales et successives (R_1) puis (R_2) d'équations :





1. Justifier qualitativement l'évolution des pentes de la courbe pour $V < V_{E1}$, $V_{E1} < V < V_{E2}$ et $V > V_{E2}$.
2. Justifier que la quantité $n(\text{Cu}^{2+})$ d'ions cuivre (II) Cu^{2+} titrés, s'exprime par :

$$n(\text{Cu}^{2+}) = \frac{C_B \times (V_{E2} - V_{E1})}{2}.$$

3. Déterminer la quantité de matière et la masse d'élément cuivre présent dans l'échantillon.

4. a. Calculer la masse qu'aurait l'échantillon s'il n'était constitué que de cuivre.

b. En déduire l'augmentation de masse Δm de l'échantillon lorsque le cuivre s'oxyde partiellement en vert-de-gris. Interpréter cette évolution.

5. Exprimer l'augmentation de masse Δm en fonction de la quantité n_{vdg} de vert-de-gris formé et des masses molaires des éléments oxygène, hydrogène et carbone.

 Coup de pouce QR Code p. 58

6. En déduire la quantité n_{vdg}

7. Calculer l'épaisseur e' de la couche de vert-de-gris.

8. On estime que la corrosion du cuivre en vert-de-gris s'achève si 5 % de l'épaisseur du cuivre s'est oxydée. Conclure quant à l'évolution de la coloration du dôme.

Données

- Caractéristiques échantillon : masse $m_0 = 7,22 \text{ g}$; surface $A = 1,00 \text{ cm}^2$; épaisseur $e = 8,0 \times 10^{-1} \text{ cm}$.
- Masses molaires atomiques (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :
 $M(\text{Cu}) = 63,5$; $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{O}) = 16,0$; $M(\text{H}) = 1,0$.
- Conductivité molaire ionique λ ($\text{mS} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$) à $25 \text{ }^\circ\text{C}$:
 $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35$; $\lambda(\text{Na}^+) = 5$; $\lambda(\text{HO}^-) = 20$; $\lambda(\text{Cu}^{2+}) = 11$.
- Masse volumique du vert-de-gris estimée à $4,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

1. Evolution des pentes

ions	Evolution des quantités de matière		
	Quand $V < V_{E1}$	Quand $V_{E1} < V < V_{E2}$	Quand $V_{E2} < V$
H_3O^+	↓	0	0
HO^-	0	0	→
Cu^{2+}	→	↓	0
Na^+	↗	↗	↗

Avant l'équivalence (R1) des ions H_3O^+ sont remplacés par des ions Na^+ et $\lambda_{H_3O^+} \gg \lambda_{Na^+}$.

La conductivité de la solution doit **diminuer**.

Après l'équivalence (R1) et avant l'équivalence (R2) des ions Cu^{2+} sont remplacés par des ions Na^+ et $\lambda_{Cu^{2+}} > \lambda_{Na^+}$.

La conductivité de la solution doit **diminuer**.

Après l'équivalence (R2) les ions oxonium et sodium s'accroissent.

La conductivité doit **augmenter fortement**.

2. Quantité en mol de cuivre dans le bécher.

Jusqu'au volume $V_{E1} = 2,0 \text{ mL}$ seul les ions oxonium sont consommés par les ions hydroxyde suivant la réaction 1 (R1). A partir de V_{E1} et jusqu'à $V_{E2} = 13,3 \text{ mL}$ c'est les ions cuivre qui sont consommés par les ions hydroxyde suivant la réaction 2 (R2).

A l'équivalence de la réaction 2 les réactifs sont introduits en quantités stœchiométriques :

$$\frac{n_{Cu^{2+}}}{1} = \frac{n_{HO^- \text{ consommé entre } V_{E1} \text{ et } V_{E2}}}{2}$$

$$n_{Cu^{2+}} = \frac{C_B \times (V_{E2} - V_{E1})}{2}$$

3. Quantité de matière et masse de cuivre dans l'échantillon

$$\begin{aligned}
 n_{Cu \text{ échantillon}} &= n_{Cu^{2+}} \times \frac{V}{V_A} = \frac{C_B (V_{E2} - V_{E1})}{2} \times \frac{V}{V_A} \\
 &= \frac{2,00 \times 10^{-1} \times (13,3 - 2,0) \times 10^{-3}}{2} \times \frac{1,0}{10 \times 10^{-3}} \\
 &= \underline{\underline{0,113 \text{ mol}}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 m_{\text{Cu de l'échantillon}} &= n_{\text{Cu échantillon}} \times M_{\text{Cu}} \\
 &= 0,113 \times 63,5 \\
 &= \underline{\underline{7,18}} \text{ g}
 \end{aligned}$$

4. a. Si l'échantillon était constitué uniquement de cuivre Cu, sa masse était donc avant l'oxydation égale à la masse des ions cuivre de la question 3.

Soit : $m_{\text{échantillon avant}} = m_{\text{Cu de l'échantillon}}$ (la quantité de Cu n'a pas changé après l'oxydation)

$$m_{\text{échantillon avant}} = \underline{\underline{7,18}} \text{ g}$$

b. La variation de masse est :

$$\begin{aligned}
 \Delta m &= m_0 - m_{\text{échantillon avant}} \\
 &= 7,22 - 7,18
 \end{aligned}$$

$$= 0,04 \text{ g} > 0 \Rightarrow \text{la masse a augmenté}$$

c'est ajouté d'autres éléments chimiques au cuivre initiale.

5. Expression de la variation de masse en fonction des éléments chimiques H, C et O.

le vert de gris a pour formule : $\text{Cu}_2 (\text{OH})_2 \text{CO}_3$ donc

$$\Delta m = n_{\text{vdg}} \times (2 \times M(\text{OH}) + M(\text{CO}_3))$$

$$\Delta m = n_{\text{vdg}} \times (2 M(\text{H}) + M(\text{C}) + 5 M(\text{O}))$$

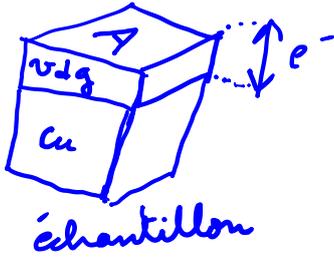
6. Calcul de la quantité de vert de gris

$$n_{\text{vdg}} = \frac{\Delta m}{2 M(\text{H}) + M(\text{C}) + 5 M(\text{O})}$$

$$m_{\text{vdg}} = \frac{0,06}{2 \times 12 + 5 \times 16} = \underline{\underline{4,3 \times 10^{-4} \text{ mol}}}$$

7. épaisseur de la couche de vert de gris

$$e^- = \frac{V_{\text{vdg}}}{\text{Surface vdg}} = \frac{V_{\text{vdg}}}{A} \quad (\text{le vdg occupe la surface } A)$$



$$= \frac{m_{\text{vdg}}}{\rho_{\text{vdg}} \times A}$$

$$e^- = \frac{m_{\text{vdg}} \times M_{\text{vdg}}}{\rho_{\text{vdg}} \times A}$$

$$e^- = \frac{4,3 \times 10^{-4} \times 221}{4,0 \times 1,00}$$

$$e^- = \underline{\underline{2,4 \times 10^{-2} \text{ cm}}}$$

8. évolution de la corrosion

$$\frac{e^-}{e} = \frac{2,4 \times 10^{-2}}{8,0 \times 10^{-1}} = 0,03 \text{ ou } 3\% < 5\%$$

⇒ la corrosion n'est pas fini

Ex 24

24
35 min
compta

Traitement d'un effluent

Tracer et exploiter un graphique ; comparer à une valeur de référence.

Dans les laiteries industrielles, les cuves sont nettoyées à l'aide de solutions d'hydroxyde de sodium concentrées. Les eaux de rinçage, qui forment les effluents, doivent être traitées avant rejet.

A Normes de rejet

$$5 \leq \text{pH} \leq 8 ;$$

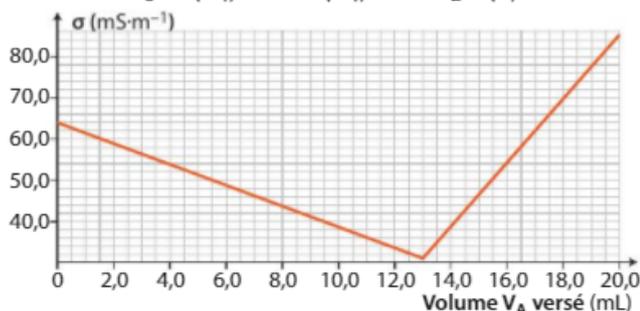
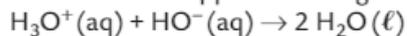
$$10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \leq [\text{Cl}^-] \leq 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \leq [\text{Na}^+] \leq 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

B Titrage suivi par conductimétrie

Le titrage suivi par conductimétrie d'un volume $V_0 = 1,0 \text{ mL}$ d'effluent par une solution S_A de concentration $C_A = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide chlorhydrique permet d'obtenir la courbe ci-dessous. Un volume d'eau de 250 mL a été ajouté dans le bécher avant le titrage.

L'équation de la réaction support du titrage est :



Données

- Conductivités molaires ioniques λ ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) à 25°C :
 $\lambda(\text{Na}^+) = 5,0$; $\lambda(\text{HO}^-) = 20,0$; $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0$; $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,6$.
- Étiquette d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique :

Acide chlorhydrique
 $M = 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $d = 1,15$
 32 %



1. Proposer un protocole permettant de préparer $200,0 \text{ mL}$ de solution S_A à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique. **Utiliser le réflexe 1**

2. Schématiser et légender le dispositif de titrage de l'effluent.

3. Interpréter qualitativement le changement de pente observé sur la courbe de titrage conductimétrique. **Utiliser le réflexe 3**

4. En exploitant les résultats expérimentaux du titrage, expliquer pourquoi le rejet des effluents est impossible.

5. Pour traiter un volume d'effluent $V_{\text{eff}} = 750 \text{ L}$, un volume V d'acide chlorhydrique de concentration en ion oxonium $C = 10,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est ajouté. Établir la composition du système après ajout du volume V de solution si les ions hydroxyde sont limitants.

6. Télécharger le programme Python. Expliquer l'instruction de la ligne 12.

PROGRAMME Python - QR Code p. 58



7. Préciser le réactif limitant pour les instructions correspondant aux lignes [23-27], [28-32], [33-37].

8. Exécuter le programme Python et estimer le volume V de solution de concentration $C = 10,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à ajouter pour que le pH de la solution soit compatible avec les normes de rejet.

9. Après traitement avec la solution commerciale, l'entreprise peut-elle rejeter l'effluent ?

1. Préparer $V = 200 \text{ mL}$ de S_A

Lors d'une dilution la quantité de matière en soluté est conservée :

$$n_A \text{ fille} = n \text{ mère}$$

$$C_A \times V_A = C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}}$$

$$V_{\text{mère}} = \frac{C_A \times V_A}{C_{\text{mère}}}$$

$$V_{\text{mère}} = \frac{C_A \times V_A}{\frac{m_{\text{HCl}}}{V_{\text{sol}}}}$$

$$V_{\text{mère}} = \frac{C_A \times V_A}{m_{\text{HCl}}} \times \frac{V_{\text{sol}} \times M_{\text{HCl}}}{1}$$

$$V_{\text{mère}} = \frac{C_A \times V_A \times V_{\text{sol}} \times M_{\text{HCl}}}{32\% \times m_{\text{sol}}}$$

$$V_{\text{mère}} = \frac{C_A \times V_A \times M_{\text{HCl}}}{32\% \times P_{\text{sol}}}$$

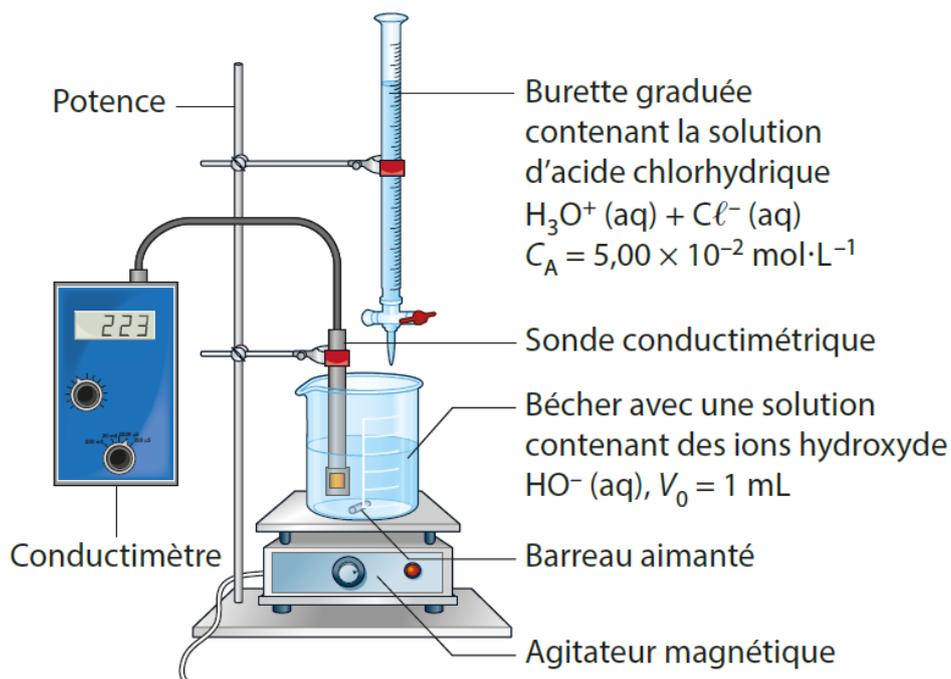
$$V_{\text{mère}} = \frac{C_A \times V_A \times M_{\text{HCl}}}{32\% \times d_{\text{sol}} \times P_{\text{eau}}}$$

$$V_{\text{mère}} = \frac{5,0 \times 10^{-2} \times 0,200 \times 36,5}{32\% \times 1,15 \times 1000}$$

$$V_{\text{mère}} = \underline{\underline{0,99}} \text{ mL} \approx \underline{\underline{1,0}} \text{ mL}$$

A l'aide d'une pipette graduée **prélever 1,0 mL de la solution commerciale d'acide chlorhydrique**. L'introduire dans une fiole jaugée de 1,00 L. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Boucher et agiter pour homogénéiser la solution.

2. Schéma du dispositif



3. Interprétation des pentes

ions	Evolution des quantités de matière	
	Quand $V < V_{eq}$	Quand $V > V_{eq}$
H_3O^+	0	↗
HO^-	↘	0
Cl^-	↗	↗
Na^+	→	→

Donc avant l'équivalence des ions HO^- sont remplacés par des ions Cl^- et $\lambda_{\text{HO}^-} > \lambda_{\text{Cl}^-}$
 La conductivité de la solution doit diminuer.

Après l'équivalence la conductivité augmente avec l'accumulation des ions Na^+ et H_3O^+
 3

4. Le rejet des effluents est dangereux

A l'équivalence : $n \text{HO}^- \quad n \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow C_B \times V_0 = C_A \times V_F$

$$C_B = \frac{5,0 \times 10^{-2} \times 13,0}{1,0} = \underline{\underline{6,5 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}}}$$

trop concentrée pour être rejetée

$$\left(\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0}\right) = -\log\left(\frac{10^{-14}}{c_0 \times [\text{HO}^-]}\right) = \underline{\underline{13,8}} \right)$$

5. Système après ajout de V d'acide chlorhydrique de concentration c 10,0 mol.L⁻¹ à un volume d'effluent V_{eff} = 750 L

	HO ⁻ (aq)	+ H ₃ O ⁺ (aq)	→	2 H ₂ O(l)
E I (mol)	C _B × V _{eff}	C × V		—
E F (mol)	C _B × V _{eff} - x _f = 0	C × V - x _f		—

Réactif limitant

$$\Rightarrow x_f < C_B \times V_{\text{eff}}$$

$$\text{et } n_{\text{H}_3\text{O}^+} = C \times V - C_B \times V_{\text{eff}}$$

Ex 25



Lutter contre le tartre

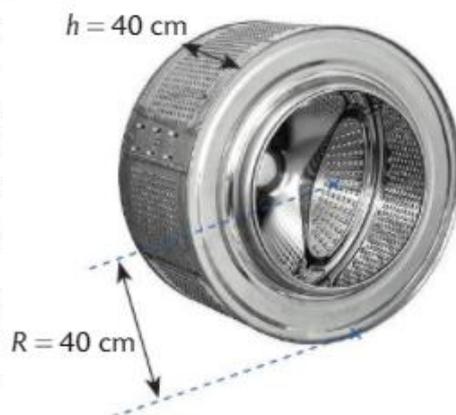
Exploiter des mesures, discuter un résultat, faire preuve d'esprit critique.

D'après Baccalauréat

Dans les lave-linge, les dépôts de tartre sont nombreux. Ils sont constitués essentiellement de carbonate de calcium, de formule $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Ils se dissolvent à l'aide de détartrants contenant des ions oxonium. L'équation de la réaction est :
$$2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\ell)$$

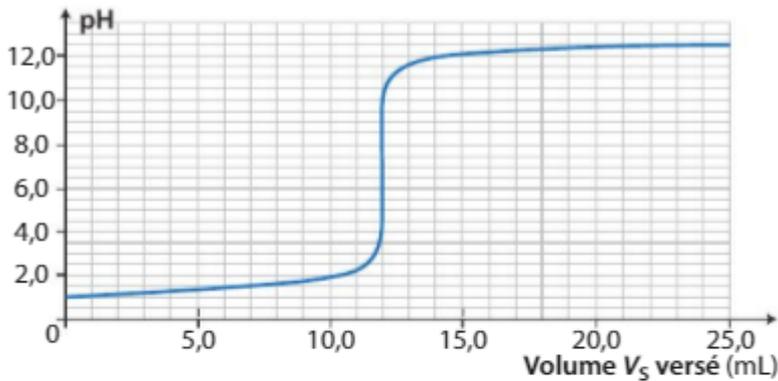
A Tambour à détartrer

La surface extérieure d'un tambour de lave-linge est recouverte de tartre sur une épaisseur e de $10 \mu\text{m}$. On considère que le volume V de la couche de tartre est égal au produit de l'aire de la surface extérieure S du tambour par l'épaisseur e de la couche.



B Caractéristique d'un détartrant commercial

Le titrage suivi par pH-métrie d'un volume $V_S = 10,0$ mL d'une solution S, obtenue par dilution au $1/20^e$ du détartrant par une solution de concentration $C_B = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ en hydroxyde de sodium permet d'obtenir la courbe ci-après.



1. Déterminer la concentration en ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ de la solution diluée S. Utiliser le réflexe 2

2. Un flacon, contenant 750 mL de détartrant, suffit-il pour détartrer totalement le tambour du lave-linge ?

Données

- Masse volumique :
 $\rho(\text{CaCO}_3) = 2,65 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.
- Masse molaire :
 $M(\text{CaCO}_3) = 100,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Aire de la surface extérieure totale d'un cylindre fermé de rayon R et de hauteur h :
 $2\pi R^2 + 2\pi R \times h$.
- Couples acide-base :
 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$; $\text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{HO}^-(\text{aq})$.

1. Détermination de la concentration c_s du détartrant diluée

A l'équivalence les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HO}^- \text{ eq}}$$

$$C_S \times V_S = C_B \times V_E$$

$$C_S = \frac{C_B \times V_E}{V_S} = \frac{1,00 \times 10^{-1} \times 12}{10} = \underline{\underline{0,12 \text{ mol.L}^{-1}}}$$

La concentration de l'acide est donc $C_a = 20 \times C_S = \underline{\underline{2,4 \text{ mol.L}^{-1}}}$

2. Volume de détartrant V_d nécessaire pour détartrer la machine

$$V_d = \frac{n_{H_3O^+}}{C_a} = \frac{2 \times n_{CaCO_3}}{C_a}$$

D'après la réaction de détartrage

$$V_d = \frac{2 \times m_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3} \times C_a}$$

$$V_d = \frac{2 \times \rho_{CaCO_3} \times V_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3} \times C_a}$$

$$V_d = \frac{2 \times \rho_{CaCO_3} \times (e \times (2\pi R^2 + 2\pi R h))}{M_{CaCO_3} \times C_a}$$

$$V_d = \frac{2 \times 2,65 \times 10^6 \times (10 \times 10^{-6} \times (2\pi (40 \times 10^{-2})^2 + 2\pi (40 \times 10^{-2})))}{100,1 \times 2,4}$$

$$V_d = \underline{\underline{0,44 \text{ L}}} \quad \text{ou} \quad \underline{\underline{440 \text{ mL}}} < 750 \text{ mL}$$

\Rightarrow Donc les 750 mL de détartrant sont suffisants

Préparation à l'ECE

Les pastilles du bassin de Vichy sont supposées avoir des propriétés digestives. Elles contiennent entre autres de l'hydrogénocarbonate de sodium, $\text{NaHCO}_3(\text{s})$. Une pastille du bassin de Vichy pèse 2,9 g.



A Régime hyposodé

En raison de problèmes cardiaques ou d'hypertension, un régime hyposodé (pauvre en élément sodium Na) peut être prescrit. La masse m_{max} quotidienne maximale d'élément sodium ingérée dépend du régime :

- régime hyposodé strict : $m_{\text{max}} \leq 500 \text{ mg}$;
- régime hyposodé standard : $m_{\text{max}} \leq 1\,000 \text{ mg}$;
- régime hyposodé large : $m_{\text{max}} \leq 2\,000 \text{ mg}$.

C Résultats expérimentaux

V_A (mL)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0	12,0	13,0	14,0	16,0	20,0	25,0
pH	9,3	8,5	8,1	7,8	7,4	7,1	7,0	6,8	6,7	6,5	6,3	5,9	5,5	5,2	4,8	4,6	4,5	4,3	4,2	4,0	4,0	3,8	3,7	3,5

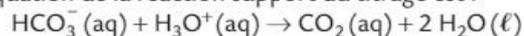
1. RÉA Exploiter les mesures du titrage pour déterminer la quantité d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^- dans une pastille Vichy.

2. RÉA Lister les sources d'erreurs, pouvant être commises dans la détermination de la quantité d'ions hydrogénocarbonate contenu dans une pastille.

B Méthode de titrage

Une pastille du bassin de Vichy, réduite en poudre, est introduite dans un bécher de 100 mL. Un volume de 50 mL d'eau distillée est ajouté. Le titrage suivi par pH-métrie de cette solution est réalisé avec une solution de concentration $C_A = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide chlorhydrique.

L'équation de la réaction support du titrage est :



3. VAL La consommation d'une pastille après chaque repas d'une journée est-elle compatible avec un régime hyposodé ? Justifier.

Données

$M(\text{NaHCO}_3) = 84,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.

2.

3.