

Chapitre 16 : Contrôle de la qualité par dosage

Dosages par étalonnage :

- spectrophotométrie ; loi de Beer-Lambert ;
 - conductimétrie ; explication qualitative de la loi de Kohlrausch, par analogie avec la loi de Beer-Lambert.

Dosages par titrage direct.

Réaction support de titrage ; caractère quantitatif.

Équivalence dans un titrage ; repérage de l'équivalence pour un titrage pH-métrique, conductimétrique et par utilisation d'un indicateur de fin de réaction.

- *Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de courbes d'étalonnage en utilisant la spectrophotométrie et la conductimétrie, dans le domaine de la santé, de l'environnement ou du contrôle de la qualité.*
- *Établir l'équation de la réaction support de titrage à partir d'un protocole expérimental.*
- *Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce chimique par titrage par le suivi d'une grandeur physique et par la visualisation d'un changement de couleur, dans le domaine de la santé, de l'environnement ou du contrôle de la qualité.*
- *Interpréter qualitativement un changement de pente dans un titrage conductimétrique.*

Introduction :

Effectuer un **contrôle de qualité** consiste à **doser une espèce chimique** présente dans un échantillon.

Doser consiste à déterminer la quantité de matière ou la concentration d'une espèce chimique présente dans un échantillon.

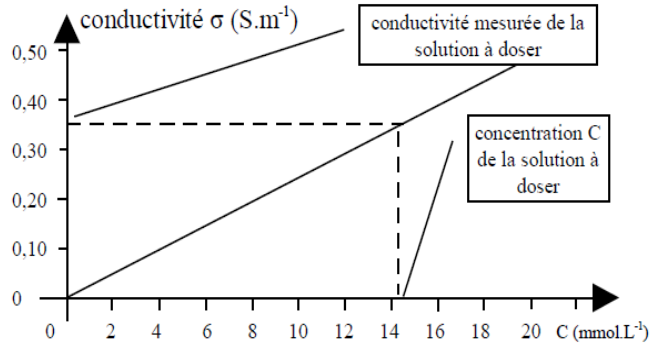
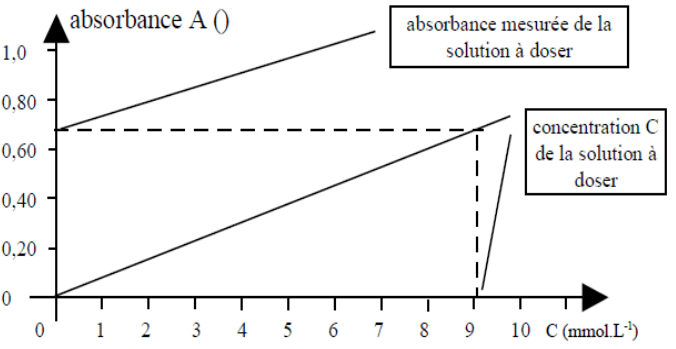
Selon les propriétés physico-chimiques de l'espèce chimique à doser on peut effectuer deux types de dosages différents : par **étalonnage** ou par **titrage**.

Les **dosages par étalonnage** mettent en jeu une propriété physique de l'espèce à doser telle que sa couleur ou sa conductivité. Lors du dosage, l'espèce chimique à doser n'est pas détruite et une **courbe d'étalonnage** (indépendante de la solution étudiée) est exploitée.

Les **dosages par titrage** (direct ou indirect) mettent en jeu une transformation chimique qui va détruire l'espèce chimique à doser. Ces transformations chimiques sont modélisées par des **réactions acide-base, d'oxydoréductions, de précipitation, de complexation ...**

I. Les dosages par étalonnage

Le principe d'un dosage par étalonnage consiste à comparer la solution contenant l'espèce à doser à des solutions de concentrations connues encadrant la valeur recherchée, appelées solutions étalons. La spectrophotométrie et la conductimétrie permettent la détermination d'une concentration au moyen d'une courbe d'étalonnage.

Dosage par étalonnage par conductimétrie	Dosage par étalonnage par spectrophotométrie
 <p>La conductivité σ d'une solution diluée contenant des ions X_i de concentration $[X_i]$ s'écrit : $\sigma = \sum \lambda_{X_i} \cdot [X_i]$, où λ_{X_i} est la conductivité molaire ionique de l'ion X_i.</p> <p>Quelques remarques importantes :</p> <ul style="list-style-type: none"> • La mesure de la solution à doser doit se faire dans les mêmes conditions (température, pression...) que celles lors de l'obtention de la courbe d'étalonnage). 	 <p>La loi de Beer-Lambert $A = k.C$ indique que, pour une longueur d'onde donnée, l'absorbance d'une solution diluée contenant une espèce colorée est proportionnelle à la concentration de cette espèce chimique.</p> <p>Quelques remarques importantes :</p> <ul style="list-style-type: none"> • La couleur de la solution à doser doit se situer dans l'échelle de teintes... • Le choix de la longueur d'onde choisie est dicté par deux critères : seule l'espèce chimique dosée doit absorber et l'absorbance doit être importante
<ul style="list-style-type: none"> • Pour les mesures, on commence toujours par la solution diluée ce que évite de trop perturber les solutions. Cela n'évite pas pour autant de rincer l'électrode avec de l'eau distillée entre chaque mesure. • Dans la relation $\sigma = \sum \lambda_{X_i} \cdot [X_i]$, il faut attention aux unités : σ est en $S.m^{-1}$ λ en $S.mol.m^{-2}$ $[X_i]$ en $mol.m^{-3}$ et non en $mol.L^{-1}$. 	<p>voire maximale.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Le couleur absorbée correspond à la couleur complémentaire de la couleur de la solution. Par exemple si la solution est violette, elle absorbe beaucoup dans le rouge.

II. Les dosages par titrage

Le principe d'un dosage par titrage exploite une transformation chimique.

Chacune de ces transformations doit être totale, rapide et univoque (une seule réaction possible à chaque fois) et permettre la détermination de l'équivalence.

Le **titrage** est **direct** lorsque chaque ajout de réactif titrant (espèce qui est dans la burette) est entièrement et immédiatement consommé par le réactif titré (espèce dans le bécher ou l'erenmeyer) tant que l'équivalence n'est pas atteinte.

A l'**équivalence**, les réactifs ont été introduits dans les **proportions stoechiométriques**.

C'est l'état du système pour lequel il y a changement de réactif limitant.

Le **volume équivalent** est le volume de solution titrante versé pour atteindre l'équivalence.

<i>Dosage direct</i>		<i>On cherche à doser l'espèce A</i>						
	avancement	aA	+	bB	=	cC	+	dD
E.I.	$x = 0$	$n_I(A)$		$n_I(B)$		0		0
En cours	x	$n_I(A) - ax$		$n_I(B) - bx$		cx		dx
E.F.	$x = x_{max}$	$n_I(A) - ax_{max} = 0$		$n_I(B) - bx_{max} = 0$		cx_{max}		dx_{max}

$$\left. \begin{array}{l} n_I(A) - ax_{max} = 0 \\ n_I(B) - bx_{max} = 0 \end{array} \right\} \Leftrightarrow \left. \begin{array}{l} x_{max} = \frac{n_I(A)}{a} \\ x_{max} = \frac{n_I(B)}{b} \end{array} \right\}$$

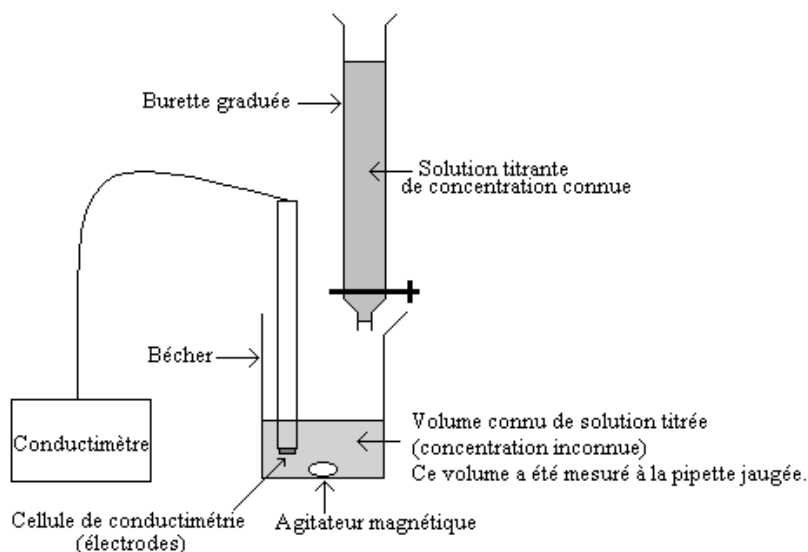
$$\Rightarrow \frac{n_I(A)}{a} = \frac{n_I(B)}{b} \Leftrightarrow \boxed{n_I(A) = \frac{a \cdot n_I(B)}{b}}$$

$$n_I(A) = \frac{a \cdot n_I(B)}{b}$$

En concentrations :

$$\left[\begin{array}{l} [A]_I = \frac{n_I(A)}{V_A} \\ [B]_E = \frac{n_I(B)}{V_E} \end{array} \right] \Leftrightarrow [A]_I \cdot V_A = \frac{a \cdot [B]_E \cdot V_E}{b} \Leftrightarrow \boxed{[A]_I = \frac{a \cdot [B]_E \cdot V_E}{b \cdot V_A}}$$

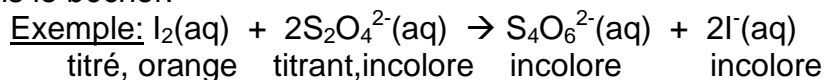
III. Repérage de l'équivalence



L'équivalence peut être repérée par :

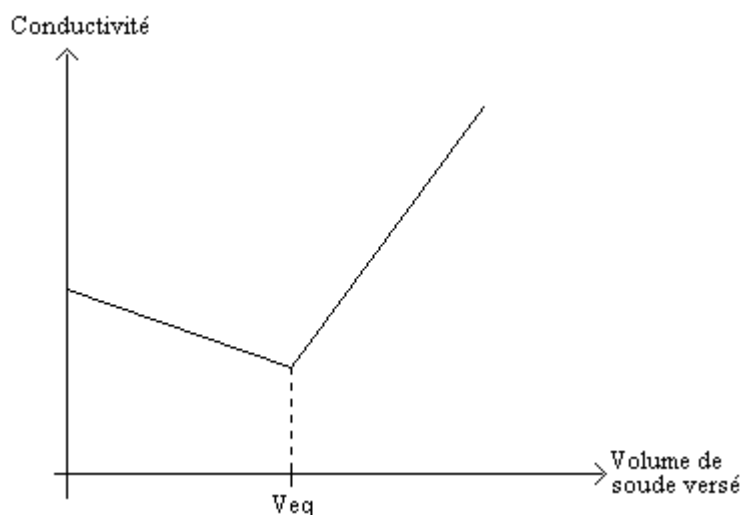
- un changement de couleur du milieu réactionnel ou d'un indicateur coloré que l'on a introduit dans le milieu réactionnel (variation dans le spectre d'absorption de la solution) ;
- une variation brusque du pH
- d'un changement d'évolution de la conductivité

Dans un **dosage colorimétrique**, l'équivalence se repère grâce à un changement de couleur de la solution contenue dans le bécher.

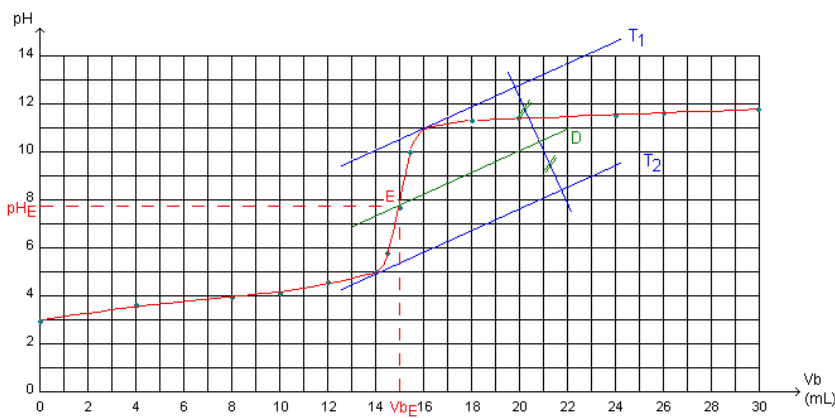


L'équivalence sera repérée grâce au passage de la couleur jaune pâle à l'incolore.

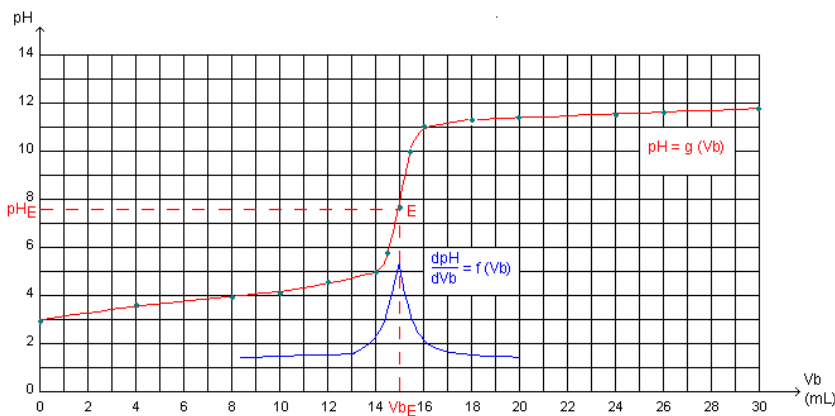
Dans un **dosage conductimétrique**, l'équivalence est repérée par un changement de pente dans le graphe de la conductivité de la solution en fonction du volume de solution titrante versée.



Dans un **dosage pH-métrique**, l'équivalence est repérée par la méthode des tangentes ou par la méthode de la dérivée.



METHODE DES TANGENTES



METHODE DE LA DERIVEE

IV. Précision d'un dosage

1. Les erreurs

Un dosage se doit d'être le plus précis possible. Cependant c'est une réalisation expérimentale, ce qui implique un certain nombre d'erreurs.

- ❖ Erreurs évitables : erreurs de manipulation (équivalence imprécise, mauvaise utilisation de la pipette jaugée, mauvaise lecture du volume équivalent sur la burette...)
- ❖ Erreurs inévitables : imprécisions dues à la verrerie utilisée, imprécisions dues à la fabrication de la solution titrante (précision sur la concentration)

Tout cela explique que pour un même dosage réalisé dans une classe tous les élèves n'obtiennent pas la même concentration (ils obtiennent cependant des valeurs proches).

2. Intervalle de confiance

Exemple : dosage du diiode par les ions thiosulfates

$$c_{\text{diiode}} = \frac{[\text{thio}] \times V_{\text{eq}}}{2V_{\text{diiode}}}$$

Concentration en ions thiosulfate : elle dépend de la précision avec laquelle la solution de thiosulfate de sodium a été préparée : ex : $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L

Volume à l'équivalence : il est mesuré à la burette graduée (ex : 7,7mL) et dépend donc de la précision de celle-ci.

Volume de diiode : il est mesuré à la pipette jaugée (ex : 20,0mL) et dépend donc de la précision de celle-ci.

Soient les données suivantes :

- ❖ Indications sur le flacon de solution de thiosulfate de sodium : $[\text{thio}] = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L
Cela signifie que : $4,95 \cdot 10^{-2}$ mol/L $< c_{\text{diiode}} < 5,05 \cdot 10^{-2}$ mol/L
- ❖ Indication sur la burette : $\pm 0,05$ mL.
On a trouvé $V_{\text{eq}} = 7,7$ mL donc en fait : $7,65$ mL $< V_{\text{eq}} < 7,75$ mL
- ❖ Indication sur la pipette jaugée : $\pm 0,02$ mL
Donc on a : $19,98$ mL $< V_{\text{diiode}} < 20,02$ mL

Ainsi l'application numérique donne :

$$\Rightarrow \frac{4,95 \cdot 10^{-2} \times 7,65 \cdot 10^{-3}}{2 \times 20,02 \cdot 10^{-3}} < c_{\text{diiode}} < \frac{5,05 \cdot 10^{-2} \times 7,75 \cdot 10^{-3}}{2 \times 19,98 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{9,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L} < c_{\text{diiode}} < 1,03 \cdot 10^{-2} \text{ mol / L}}}$$

de mesure, une seule espèce chimique absorbe la lumière. Il peut donc avoir d'autres espèces chimiques colorées, mais qui absorbent à d'autres longueurs d'onde.

4. Vrai. Les solutions étalons contiendront cette paire d'ions à des concentrations connues.

2. 1. a. D'après la loi de Beer-Lambert, on a $A = k \cdot c$ avec A l'absorbance de la solution (sans unité), c la concentration molaire de l'espèce colorée (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par exemple) et k le coefficient de proportionnalité (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ par exemple).

b. Si la solution contient plusieurs espèces colorées, l'absorbance de la solution est la somme des absorbances dues à chaque espèce prise individuellement : $A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots$

2. a. On a $\sigma = \lambda \cdot c$ avec σ la conductivité de l'ion (en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$), λ la concentration molaire de l'ion (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ par exemple) et λ la conductivité ionique molaire de l'ion (en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ par exemple).

b. D'après la loi de Kohlrausch, la conductivité d'une solution est la somme des conductivités de chaque ion présent : $\sigma_{\text{solution}} = \sum \lambda_i \cdot c_i$

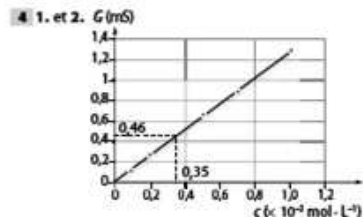
3. La conductance et la conductivité de la solution sont des grandeurs proportionnelles. La conductivité se mesure avec un conductimètre étalonné et la conductance se mesure avec un conductimètre qui n'est pas nécessairement étalonné.

3. 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 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, λ_i les conductivités ioniques molaires en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et c_i les concentrations molaires en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

2.

Nom de la solution	Concentration molaire ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Ions présents	Conductivité ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)
Chlorure de potassium	$1,0 \times 10^{-2}$	K^+, Cl^-	$(7,4 \times 10^{-3} + 7,6 \times 10^{-3}) \times 1,0 \times 10^{-2} = 1,5 \times 10^{-4}$
Hydroxyde de sodium	0,002 00	Na^+, HO^-	$(5,0 \times 10^{-4} + 19,8 \times 10^{-4}) \times 0,002 00 = 5,0 \times 10^{-2}$
Acide chlorhydrique	300×10^{-1}	$\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-$	$(35,0 \times 10^{-4} + 7,6 \times 10^{-3}) \times 300 \times 10^{-1} = 1,3 \times 10^{-1}$



La solution 5 a pour concentration $0,35 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. 1. La conductivité de la solution vaut : $\sigma = \lambda_{\text{K}^+} \cdot [\text{K}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] = 0_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Cl}^-}$

2. a. La conductivité σ de la solution est proportionnelle à c_{Cl^-} . Si c_{Cl^-} 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.

6. 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 noté 2.

4. La solution qui a été utilisée pour tracer le spectre d'absorbance a une absorbance de 0,53 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 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

COMPÉTENCE 2 : Comprendre le principe d'un titrage direct

7. 1. Vrai.

2. Vrai. La réaction support de titrage doit être quantitative, il ne peut donc rester qu'un seul des deux réactifs titrant ou titré ; le réactif limitant doit disparaître.

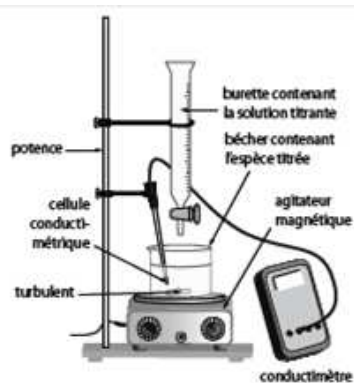
3. Faux. Le volume équivalent correspond au volume de solution titrante versé pour atteindre l'équivalence.

8. 1. Un titrage direct sert à doser une espèce chimique par l'intermédiaire d'une transformation chimique. Un titrage est un type de dosage dans lequel l'espèce à doser subit une transformation chimique.

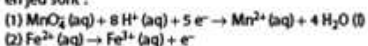
2. La réaction support de titrage doit être quantitative (elle doit être aussi rapide et unique).

3. L'équivalence d'un titrage correspond à l'état final du système pour lequel les réactifs titrant et titré ont été introduits en proportions stoechiométriques.

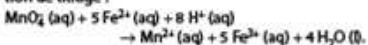
4. Montage de titrage conductimétrique :



9. 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. À l'équivalence, les réactifs titrant et titré ont été introduits en proportions stoechiométriques, 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
$n(\text{Fe}^{2+}, \text{initial}) - 5x_{\text{versé}} > 0$	$n(\text{Fe}^{2+}, \text{initial}) - 5x_{\text{versé}} = 0$	$n(\text{Fe}^{2+}, \text{initial}) - 5x_{\text{versé}} = 0$
$n(\text{MnO}_2, \text{versé}) - x_{\text{versé}} = 0$	$n(\text{MnO}_2, \text{versé}) - x_{\text{versé}} = 0$	$n(\text{MnO}_2, \text{versé}) - x_{\text{versé}} > 0$
$5n(\text{MnO}_2, \text{versé}) < n(\text{Fe}^{2+}, \text{initial})$	$5n(\text{MnO}_2, \text{versé}) = n(\text{Fe}^{2+}, \text{initial})$	$5n(\text{MnO}_2, \text{versé}) > n(\text{Fe}^{2+}, \text{initial})$

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

- $n(\text{H}_2\text{O}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_e/2$.
 - $n(\text{Fe}^{2+})/5 = n(\text{MnO}_4^-)_e$.
 - $n(\text{H}_2\text{O}_2)/5 = n(\text{MnO}_4^-)_e/2$.
- $c \cdot V = c' \cdot V_e/2$ donc $c = c' \cdot V_e/(2V)$.
 - $c \cdot V/5 = c' \cdot V_e$ donc $c = 5c' \cdot V_e/V$.
 - $c \cdot V/5 = c' \cdot V_e/2$ donc $c = 5c' \cdot V_e/(2V)$.

COMPÉTENCE 3 : Repérer l'équivalence d'un titrage par colorimétrie, pH-métrie et conductimétrie

12. 1. Faux, pour deux raisons. Premièrement, le volume équivalent est l'abscisse du point d'intersection des deux droites modélisant les points expérimentaux. Si la courbe $G(V)$ est décroissante puis croissante, ce point d'intersection n'a pas nécessairement la même abscisse que le point expérimental de conductance la plus faible. Deuxièmement, la conductance peut avoir une autre évolution que « décroissante-croissante ». La seule contrainte est qu'il y ait un changement de pente important à l'équivalence sur le graphe représentant G en fonction de V .

2. Faux. Seuls les titrages faisant intervenir une réaction acido-basique peuvent être suivis par pH-métrie. Seuls des titrages faisant intervenir des ions et présentant des pentes différentes à l'équivalence sur le graphe représentant G en fonction de V peuvent être suivis par conductimétrie. Seuls certains titrages peuvent être suivis par les deux méthodes.

3. Faux. Lorsque les espèces chimiques qui interviennent dans le titrage sont incolores, on peut parfois utiliser un indicateur coloré.

13. 1. On peut suivre un titrage par colorimétrie si l'un des réactifs de la réaction support de titrage est coloré ou s'il existe un indicateur coloré adapté à cette réaction.

2. Lors d'un titrage pH-métrique, le volume équivalent se repère par la méthode des tangentes ou par la méthode de la dérivée.

3. Dans un titrage par conductimétrie, l'équivalence se repère par un changement de pente du graphe modélisé de la conductance en fonction du volume de solution titrante versé.

14. 1. L'équation de la réaction support de titrage est : $\text{H}_2\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

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.

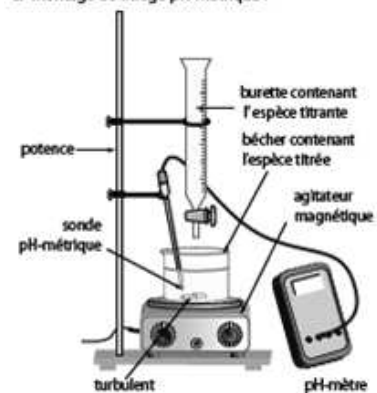
3. Avant l'équivalence, on verse des ions hydroxyde et sodium, mais les ions hydroxyde réagissent avec les ions oxonium présents. Ainsi, tout se passe comme si



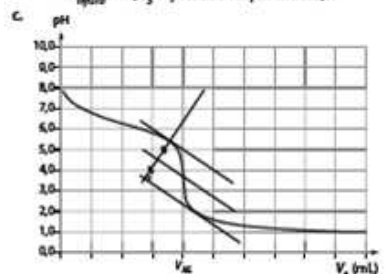
les ions oxonium présents dans le bécher étaient remplacés progressivement par des ions sodium, qui ont une conductivité moindre. Donc la conductivité diminue avant l'équivalence. Après l'équivalence, on continue de verser des ions hydroxyde et sodium, donc la conductivité de la solution augmente.

EXERCICES DE SYNTHÈSE

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



- 2. a. La réaction de titrage a pour équation : $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{aq}), \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- b. D'après les coefficients stoechiométriques de l'équation de titrage, à l'équivalence, on a : $n_{\text{titrant}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}$, versé à l'équivalence).



D'après la méthode des tangentes, on trouve $V_{EE} = 8,0 \text{ mL}$.

- d. On a donc $n_{\text{titrant}} = n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{versé à l'équivalence}) = c_A \cdot V_{AE} = 0,40 \times 8,0 \times 10^{-3} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
- e. La concentration en hydrogencarbonate est donc : $[\text{HCO}_3^-]_{\text{app}} = n_{\text{titrant}}/V = 3,2 \times 10^{-3}/(20,0 \times 10^{-3}) = 0,16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'écart relatif vaut : $\frac{|[\text{HCO}_3^-]_{\text{app}} - [\text{HCO}_3^-]_{\text{atmosphère}}|}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{atmosphère}}} = \frac{|0,16 - 0,166|}{0,166} = 0,036 = 3,6\% < 5\%$.
Les deux valeurs trouvées sont concordantes.

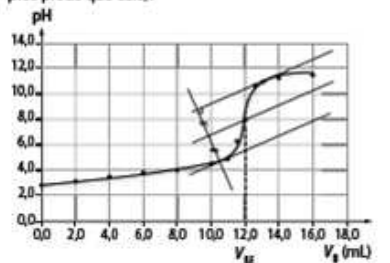
17. 1. On peut suivre le titrage par pH-métrie et déterminer le volume équivalent par la méthode des tangentes ou de la dérivée sur le graphe $\text{pH} = f(V)$. On peut également le suivre par conductimétrie et déterminer le volume équivalent qui correspond au volume pour lequel il y a rupture de pente 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 $V_{\text{moy}} = 12,02 \text{ mL}$ 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.

- 18. 1. Voir figure 3 du cours.
- 2. $\text{HA}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Cette réaction doit être quantitative.
- 3. D'après la courbe de suivi de titrage, le pH à l'équivalence vaut 8,0. On choisit un indicateur coloré dont la zone de virage contient ce pH : le rouge de crésol convient.
- 4. a. L'équivalence est l'état final du système pour lequel les réactifs titrant et titré ont été introduits en proportions stoechiométriques.
- b. La méthode des tangentes permet de trouver $V_{EE} = 14,5 \text{ mL}$.
- 5. Soit $n(\text{AH})_i$ la quantité de matière de AH à doser et $n(\text{HO}^-)_E$ la quantité de matière d'ions HO^- versée à l'équivalence. $n(\text{AH})_i = n(\text{HO}^-)_E = c_B \cdot V_{EE} = 2,00 \times 10^{-2} \times 14,4 \times 10^{-3} = 2,88 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

- 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 $m = 10 n(\text{AH})_i \cdot M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2)$. $m = 2,88 \times 10^{-3} \times 176 = 507 \text{ mg} = 500 \text{ mg}$. L'indication du fabricant « vitamine C 500 » indique qu'un comprimé de vitamine C contient 500 mg d'acide ascorbique.

19. 1. La méthode des tangentes donne un volume équivalent $V_{EE} = 12 \text{ mL}$ (on ne peut pas vraiment être plus précis que cela).



- 2. a. L'équivalence est l'état final du système pour lequel les réactifs titrant et titré ont été introduits en proportions stoechiométriques.
- b. À l'équivalence, on a ici $c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_{EE}$.
- c. On a $c_A = c_B \cdot V_{EE}/V_A = 5,00 \times 10^{-2} \times 12 \times 10^{-3}/(20,0 \times 10^{-3}) = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- d. On a $m_A(1 \text{ L}) = n_A(1 \text{ L}) \cdot M = (c_A \cdot V(1 \text{ L})) \cdot M = 3,00 \times 10^{-2} \times 90,0 = 2,7 \text{ g}$.
- 3. a. L'acidité du lait est 2,7/10, $10 = 27 \text{ }^\circ\text{D}$.
- b. L'acidité du lait est supérieure à $18 \text{ }^\circ\text{D}$: le lait dosé n'est donc pas frais.

- 20. 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 corrigé de l'exercice 8, question 4.
- 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.

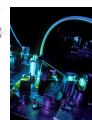
- 2. a. La réaction de titrage a pour équation $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- b. Avant l'équivalence, on ajoute en solution des ions hydroxyde et des ions sodium. Les ions hydroxyde réagissent avec l'acide acétique (qui ne conduit pas le cou-

rant) 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 $V_E = 12 \text{ mL}$ (on ne peut pas réellement être plus précis que cela).

d. À l'équivalence, on a ici, d'après les coefficients stoechiométriques de l'équation de titrage : $c_{\text{Ac}} \cdot V_A = c_B \cdot V_E$. Donc $c_{\text{Ac}} = c_B \cdot V_E/V_A = 5,0 \times 10^{-2} \times 12 \times 10^{-3}/(10,0 \times 10^{-3}) = 6,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- e. On a donc $c_A = 20 \cdot c_{\text{Ac}} = 20 \times 6,0 \times 10^{-2} = 1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 3. a. On a $m_A(100 \text{ g}) = n_A(100 \text{ g}) \cdot M = (c_A \cdot V(100 \text{ g})) \cdot M = (1,2 \times 100 \times 10^{-3}) \times 60,0 = 7,2 \text{ g}$. 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.



EN ROUTE VERS LE SUPÉRIEUR

- 21. 1. On a $n_D = [I_2] \cdot V = 2,0 \times 10^{-2} \times 20,0 \times 10^{-3} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de diode introduit.
- 2. La solution restant colorée, le diode est en excès, donc le glucose est en défaut : c'est le réactif limitant.
- 3. Les nombres stoechiométriques devant le diode 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 diode ayant réagi. On a donc $n_G = n_D = n_{I_2}$.
- 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, $n_G = [I_2] \cdot V = 3,0 \times 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
- d. On a $n_G = n_D - n_R = n_G = 4,0 \times 10^{-4} - 1,5 \times 10^{-4} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
- 5. Dans 2,0 cm³ de jus de fruit, il y a $n_G = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de glucose.
Dans 1 L soit 1 000 cm³ de jus de fruit, il y a n'_G mol de glucose.
 $n'_G = \frac{1000 \times 2,5 \times 10^{-4}}{2} = 1,3 \times 10^{-1} \text{ mol}$ de glucose dans 1 L de jus de fruit.
Ainsi, $m_G = n'_G \cdot M_G = 0,125 \times 180 = 23 \text{ g}$ de glucose dans 1 L de jus de fruit.

