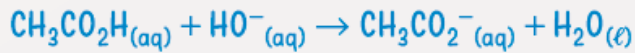


exo 23

- a** Le réactif titrant est l'ion HO^- du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ et le réactif titré est $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$. La réaction support du titrage s'écrit donc :



Cette réaction met en jeu des ions, donc on peut réaliser un titrage avec suivi conductimétrique.

- b** Pour déterminer le volume équivalent, on trace deux droites au plus près des points de mesures de part et d'autre du point de changement de pente. L'abscisse du point d'intersection de ces droites est V_E .
- c** La quantité de matière d'ions HO^- apportée à l'équivalence est $n = c_B V_E$. D'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage, elle est égale à la quantité de matière d'acide éthanoïque initialement présente. La concentration de la solution titrée est donc :

$$c = \frac{n}{V} = \frac{c_B V_E}{V} = \frac{0,100 \times 13,3}{10,0} = 0,133 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

exo 25

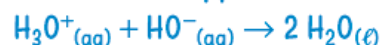
- a** La quantité de matière n_1 d'hydroxyde de sodium à apporter dans le volume V_1 de solution titrante de concentration c_B est $n_1 = c_B V_1$. La masse correspondante est $m_1 = n_1 M_{\text{NaOH}} = c_B V_1 M_{\text{NaOH}}$. Cette masse d'hydroxyde de sodium est contenue dans le prélèvement de solution commerciale à réaliser. La proportion d'hydroxyde de sodium dans la solution commerciale étant $p = 20\%$, la masse m_0 de solution commerciale qui contient la masse m_1 d'hydroxyde de sodium vérifie $p = \frac{m_1}{m_0}$, d'où l'on déduit $m_0 = \frac{m_1}{p} = \frac{c_B V_1 M_{\text{NaOH}}}{p}$.

La masse volumique de la solution commerciale étant $\rho = d\rho_{\text{eau}}$, le volume de solution commerciale à prélever est donc $V_0 = \frac{m_0}{\rho} = \frac{m_0}{d\rho_{\text{eau}}}$.

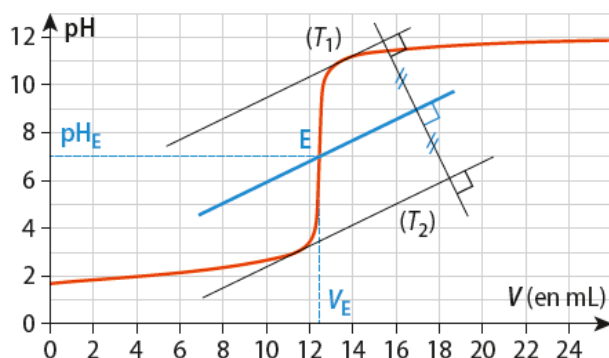
$$\text{On en déduit } V_0 = \frac{c_B V_1 M_{\text{NaOH}}}{\rho d\rho_{\text{eau}}} = \frac{0,12 \times 50,0 \times 40,0}{0,20 \times 1,2 \times 1,00 \times 10^3} = 1,0 \text{ mL.}$$

Protocole : placer la solution commerciale dans un bécher. À l'aide d'une pipette jaugée de 1,0 mL, en prélever 1,0 mL et les introduire dans une fiole jaugée de 50,0 mL. Ajouter de l'eau distillée jusqu'au tiers. Agiter puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

- b** Le réactif titré est l'ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ du couple $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$. Le réactif titrant est l'ion hydroxyde $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ appartenant au couple acide-base $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}$. D'où la réaction support du titrage :



- c) On détermine le volume équivalent à l'aide de la méthode des tangentes.



Par lecture graphique, on détermine un volume équivalent $V_E = 12,5 \text{ mL}$.

- d) La quantité de matière de réactif titrant, l'ion hydroxyde HO^- , apportée à l'équivalence, est $n = c_B V_E = 0,12 \times 12,5 \times 10^{-3} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
D'après la stoechiométrie de la réaction support du titrage, la quantité de matière de réactif titré, l'ion oxonium, initialement présent dans la solution titrée, est identique. La concentration de la solution titrée est donc :

$$c = \frac{n}{V} = \frac{c_B V_E}{V} = \frac{1,5 \times 10^{-3}}{20,0 \times 10^{-3}} = 7,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- e) Avant l'équivalence, le réactif limitant est l'ion hydroxyde (réactif titrant). Le mélange réactionnel contient l'ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ en concentration élevée, donc le pH de la solution reste bas. Lorsqu'il est entièrement consommé (à l'équivalence et après), le pH augmente donc brusquement.
- f) Pour $V_B = 15,0 \text{ mL}$, après l'équivalence, le réactif limitant est l'ion H_3O^+ .
On dresse donc le tableau d'avancement suivant.

		$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$		
Avancement	Quantités de matière...	...de H_3O^+	...de HO^-	...de H_2O
0	...apportées à $V_B = 15,0 \text{ mL}$	cV	$c_B V_B$	solvant
x_{max}	...présentes à $V_B = 15,0 \text{ mL}$	$cV - x_{\text{max}} = 0$	$c_B V_B - x_{\text{max}}$	solvant

Comme $cV - x_{\text{max}} = 0$, on en déduit :

$$x_{\text{max}} = cV = 7,5 \times 10^{-2} \times 20,0 \times 10^{-3} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

La quantité de matière d'ions hydroxyde HO^- présente est donc :

$$c_B V_B - x_{\text{max}} = 0,12 \times 15,0 \times 10^{-3} - 1,5 \times 10^{-3} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

L'ion sodium Na^+ est un ion spectateur apporté dans la solution titrante.

Sa quantité de matière est $c_B V_B = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

L'ion chlorure Cl^- est un ion spectateur provenant de la solution titrée.

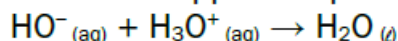
Sa quantité de matière est $cV = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

49 1. a. Les réactifs titrés sont les ions oxonium

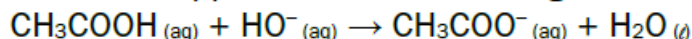
H_3O^+ et l'acide éthanóïque CH_3COOH .

Le réactif titrant est l'ion hydroxyde présent dans la solution d'hydroxyde de sodium.

Réaction support du premier titrage :



Réaction support du deuxième titrage :



b. À la première équivalence, le mélange réactionnel contient des ions chlorures $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et sodium $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, de l'eau et de l'acide éthanóïque (on néglige la dissociation de l'acide éthanóïque dans l'eau).

À la deuxième équivalence, le mélange réactionnel contient des ions chlorures $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, des ions sodium $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ et éthanóate $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ et de l'eau.

2. a. À l'aide de la méthode des tangentes, on trouve $V_{\text{E1}} = 10,0 \text{ mL}$ et $V = 27,6 \text{ mL}$ pour le volume total de solution titrante ajouté pour obtenir la deuxième équivalence : on en déduit $V_{\text{E2}} = V - V_{\text{E1}} = 17,6 \text{ mL}$.

b. La quantité de matière d'ions hydroxyde apportés à la première équivalence est $n_1 = c_{\text{B}}V_{\text{E1}}$ est égale à celle des ions oxonium initialement présents dans le volume prélevé de solution titrée ($n_{\text{A1}} = c_{\text{A1}}V_1$), d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage, d'où $c_{\text{B}}V_{\text{E1}} = c_{\text{A1}}V_1$

$$\text{soit } c_{\text{A1}} = \frac{c_{\text{B}}V_{\text{E1}}}{V_1} = \frac{0,100 \times 10,0}{25,0} = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

La quantité de matière d'ions hydroxyde apportée en plus pour atteindre l'équivalence est $n_2 = c_{\text{B}}V_{\text{E2}}$ et est égale à celle de l'acide éthanóïque initialement présent dans le prélèvement de solution titrée ($n_{\text{A2}} = c_{\text{A2}}V_1$), d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage, d'où $c_{\text{B}}V_{\text{E2}} = c_{\text{A2}}V_1$

$$\text{soit } c_{\text{A2}} = \frac{c_{\text{B}}V_{\text{E2}}}{V_1} = \frac{0,100 \times 17,6}{25,0} = 7,04 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

3. a. On ajoute de l'eau distillée dans la solution à titrer pour obtenir une solution plus diluée et pouvoir négliger la dilution lors de l'ajout de solution titrante. Il faut un volume total d'au moins 150 mL.

b. Dans la première partie de la courbe, chaque ion HO^- apporté par la solution titrante est accompagné d'un ion Na^+ et consomme un ion H_3O^+ .

Comme $\lambda_{\text{Na}^+} < \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$, la conductivité de la solution diminue (droite décroissante) jusqu'à la première équivalence.

Les ions H_3O^+ ayant été tous consommés, lorsqu'on ajoute de la solution titrante (HO^- , Na^+), les ions HO^- réagissent avec les molécules CH_3COOH (espèces non ioniques) et forment les ions CH_3COO^- . La conductivité du mélange réactionnel augmente (droite croissante).

Après la deuxième équivalence, les ions HO^- et Na^+ de la solution titrante s'accumulent dans le mélange réactionnel, la conductivité du mélange réactionnel augmente (droite croissante avec une pente plus élevée car $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} < \lambda_{\text{HO}^-}$).

c. On trace au plus près des points de mesure des portions de droites, l'abscisse du point d'intersection des deux premières droites donne $V_{E1} = 11,0 \text{ mL}$.

L'abscisse du point d'intersection de deux droites suivantes donne V : le volume total de solution titrante pour atteindre la deuxième équivalence vaut $28,0 \text{ mL}$.

$$V_{E2} = V - V_{E1} = 17,0 \text{ mL}$$

d. De la même façon qu'en question **2a**, on trouve :

- première équivalence, $c_B V_{E1} = c_{A1} V_1$

$$\text{soit } c_{A1} = \frac{c_B V_{E1}}{V_1} = \frac{0,100 \times 11,0}{25,0} = 4,40 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1};$$

- deuxième équivalence, $c_B V_{E2} = c_{A2} V_1$

$$\text{soit } c_{A2} = \frac{c_B V_{E2}}{V_1} = \frac{0,100 \times 18,0}{25,0} = 7,20 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

4. Le suivi conductimétrique est une méthode plus précise car on obtient des portions de droites bien marquées (au contraire du saut de pH lors du titrage pH-métrique qui est peu marqué) et plus simple à mettre en œuvre (on a juste à prolonger des droites).

11 a. On ajoute progressivement le réactif titrant dans le mélange réactionnel contenant le réactif titré. L'équivalence est obtenue lorsque les réactifs titrant et titré ont été apportés dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage.

Lors d'un titrage colorimétrique, on visualise l'équivalence par un changement de coloration du mélange réactionnel.

b. À l'équivalence, le mélange réactionnel passe d'un mélange incolore à violet.

c. Voir ci-contre.

d. La quantité de matière d'ions MnO_4^- (aq) apportée à l'équivalence est $n = c_2 V_E$. D'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage, la quantité de matière d'acide oxalique initialement présente est $n' = \frac{5n}{2}$ (faire un tableau d'avancement pour s'en convaincre si besoin). La concentration d'acide oxalique dans la solution titrée est donc :

$$c_1 = \frac{5c_2 V_E}{2V_1} = 3,53 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

