

Exercice

3 Écrire l'équation de la réaction

Voici des extraits de protocoles expérimentaux.

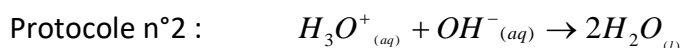
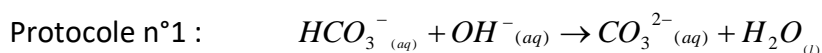
Protocole 1. On réalise expérimentalement un titrage dont la réaction support de titrage est une réaction acido-basique d'une solution d'acide méthanoïque (HCO_2H) par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}), \text{HO}^-(\text{aq})$).

Protocole 2. On réalise expérimentalement un titrage dont la réaction support de titrage est une réaction acido-basique de l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$) par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}), \text{HO}^-(\text{aq})$). On ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré (BBT).

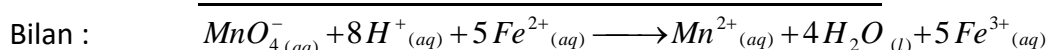
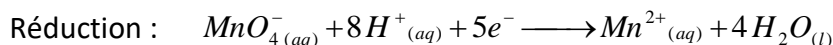
Protocole 3. On réalise expérimentalement un titrage dont la réaction support de titrage est une réaction d'oxydoréduction d'une solution contenant des ions permanganate MnO_4^- par une solution contenant des ions fer (II) Fe^{2+} .

Pour chaque protocole, écrire l'équation de la réaction support de titrage.

Données. Demi-équations rédox : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^- = \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$;
 $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 e^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell)$.



Protocole n°3 :



4 Donner une relation à l'équivalence

a. Définir l'équivalence d'un titrage.

b. Déterminer, pour chaque protocole de l'exercice **3**, la relation à l'équivalence entre la quantité de réactif titré initialement introduit et celle du réactif titrant versé à l'équivalence.

L'équivalence est l'état du système pour lequel les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.

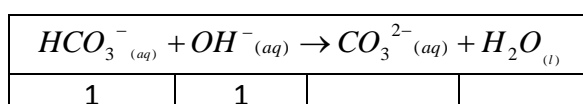
Ou bien :

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

Ou bien :

A l'équivalence il y a changement de réactif limitant.

Relations entre les quantités de réactifs :



$n(\text{HCO}_3^-)$	$n(\text{OH}^-)$		
$n(\text{HCO}_3^-) = n(\text{OH}^-)$			

$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$		
1	1	
$n(\text{H}_3\text{O}^+)$	$n(\text{OH}^-)$	
$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-)$		

$\text{MnO}_4^-_{(aq)} + 8\text{H}^+_{(aq)} + 5\text{Fe}^{2+}_{(aq)} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 5\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$			
1	 	5	
$n(\text{MnO}_4^-)$	 	$n(\text{Fe}^{2+})$	
$5.n(\text{MnO}_4^-) = n(\text{Fe}^{2+})$			

Ex n°18 P 487 :

Evolution des concentrations dans la solution :

	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
$[\text{OH}^-]$	≈ 0	\nearrow
$[\text{H}_3\text{O}^+]$	\searrow	≈ 0
$[\text{Na}^+]$	\nearrow	\nearrow
$[\text{NO}_3^-]$	$=$	$=$

On considère que le volume de soude ajouté est négligeable devant le volume de la solution (20mL \ll 200mL) : en conséquence, le volume de la solution reste constant au cours du dosage.

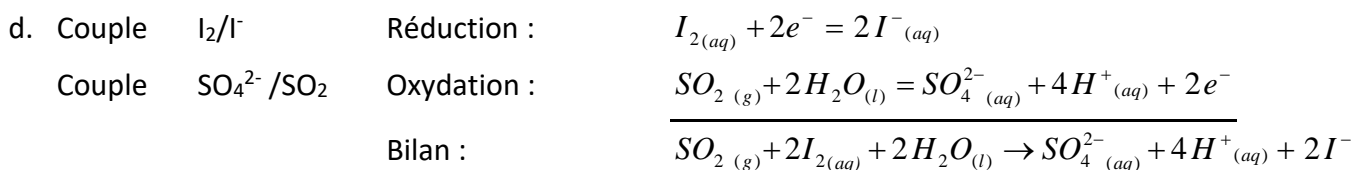
La concentration des ions nitrates reste constante tout au long du dosage : elle n'a donc aucune incidence sur la variation de la conductivité.

Avant l'équivalence, les ions H_3O^+ disparaissent (consommés par la réaction de dosage avec les OH^-) et des ions Na^+ apparaissent (apportés par la soude) ; les ions H_3O^+ sont donc remplacés par les ions Na^+ . Or la conductivité des ions Na^+ est plus faible que celle des ions H_3O^+ : la conductivité de la solution diminue.

Après l'équivalence, les concentrations d' OH^- et de Na^+ augmentent (aucun n'est consommé, il n'y a plus de réaction). La conductivité de la solution augmente.

Ex n°24 P 490

- On a ajouté de l'empois d'amidon, un indicateur qui devient bleu en présence de diiode. Il s'agit donc d'un dosage colorimétrique qui utilise un indicateur de fin de réaction.
- Le réactif titrant est le diiode ; le réactif titré est le dioxyde de soufre.
- La réaction support du dosage est une réaction d'oxydoréduction :



e. Relation entre les quantités de réactifs :

$\text{SO}_{2(g)} + 2\text{I}_{2(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + 2\text{I}^-$			
1	2	 	
$n(\text{SO}_2)$	$n(\text{I}_2)$	 	

$$n(\text{SO}_2) = \frac{1}{2}n(\text{I}_2)$$

f. $n(SO_2) = C_s \cdot V_s$ et $n(I_2) = C \cdot V_e$

D'où $C_s \cdot V_s = \frac{1}{2} C \cdot V_e$

et donc $C_s = \frac{C \cdot V_e}{2V_s}$ A.N. $C_s = \frac{50 \times 8,0}{2 \times 10} = 40 \text{ mmol.L}^{-1}$

Remarque : inutile de convertir : $[C_s] = \frac{\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \times \text{mL}}{\text{mL}} = \text{mmol.L}^{-1}$

Ex n°23 P 489

a. Equivalence atteinte à l'intersection des deux droites. $V_{\text{eq}} = 10,0 \text{ mL}$

b. A l'équivalence, $n(\text{NH}_3) = n(\text{H}_3\text{O}^+)$

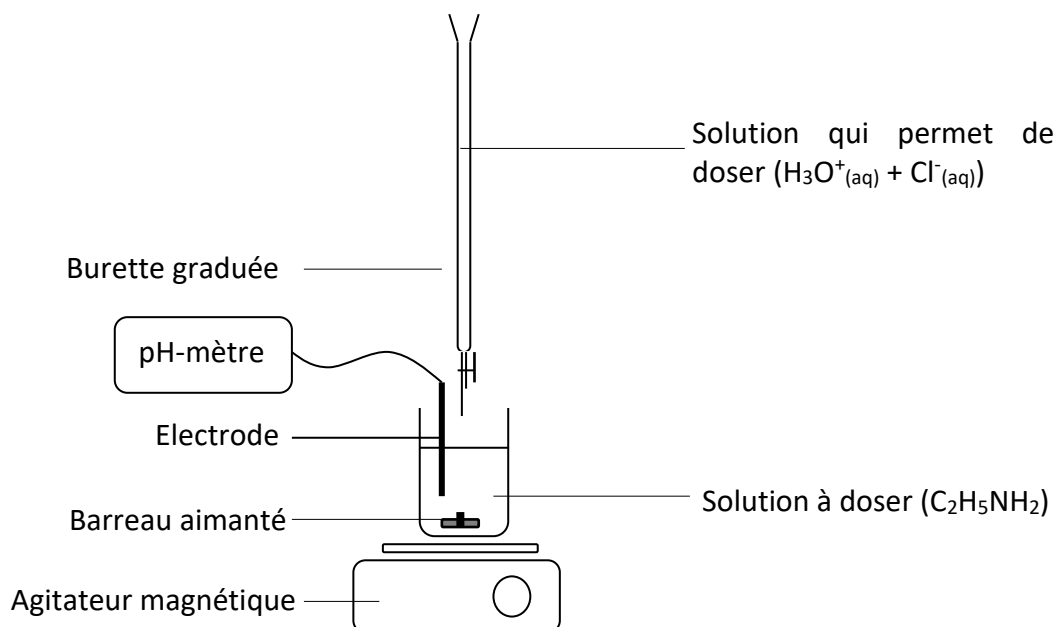
c. $n(\text{NH}_3) = C_s \cdot V_s$ et $n(\text{H}_3\text{O}^+) = C \cdot V_{\text{eq}}$

D'où $C_s \cdot V_s = C \cdot V_e$

et donc $C_s = \frac{C \cdot V_e}{V_s}$ A.N. $C_s = \frac{2,00 \times 10^{-2} \times 10,0}{200} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

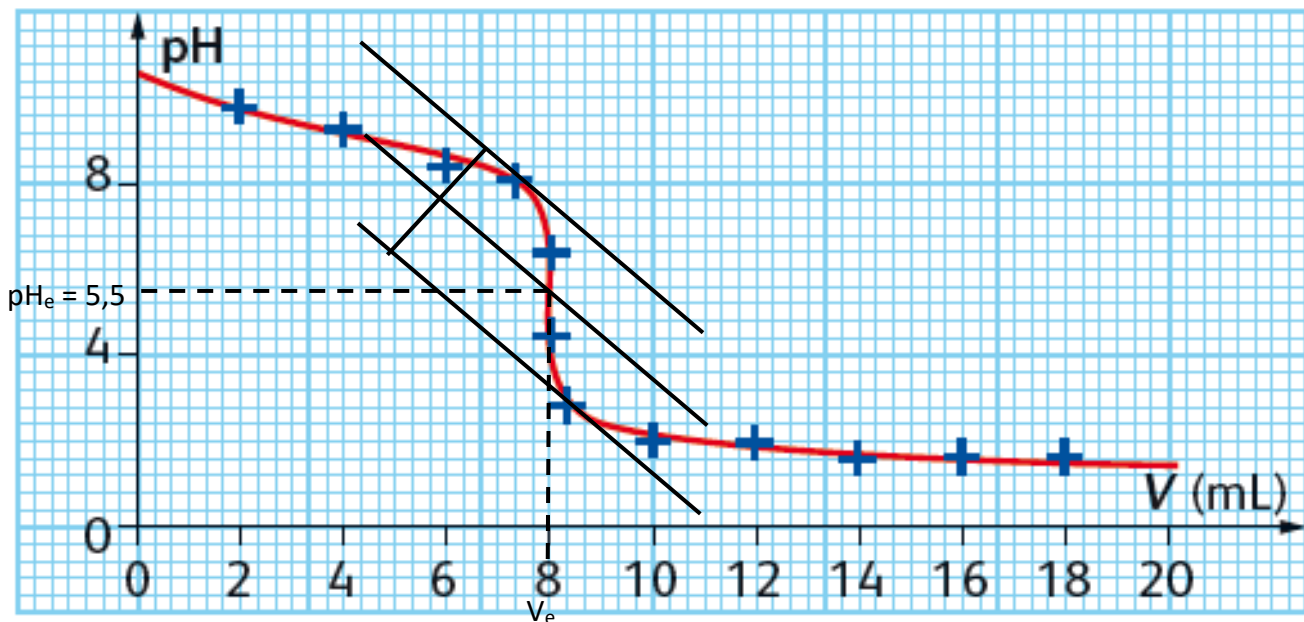
Ex n°26 P 490

a.



b. Equation de la réaction support du dosage : $C_2H_5NH_{2(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow C_2H_5NH_3^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

c. Détermination du volume de l'équivalence par la méthode des tangentes :



Le volume de l'équivalence est : $V_e = 8,0\text{mL}$

- d. L'équivalence du dosage est le moment où il y a changement de réactif limitant.
- e. $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = C_S \cdot V_S$ et $n(\text{H}_3\text{O}^+) = C \cdot V_{\text{eq}}$
D'où $C_S \cdot V_S = C \cdot V_e$
et donc $C_S = \frac{C \cdot V_e}{V_S}$ A.N. $C_S = \frac{1,0 \times 10^{-1} \times 8,0}{20,0} = 4,0 \times 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$
- f. Le jaune d'alizarine est inadapté car sa zone de virage est en dehors du saut de pH.
- g. La zone de virage de l'indicateur doit contenir le pH de l'équivalence, or $\text{pH}_e = 5,5$; on choisit donc le rouge de chlorophénol.

Ex n°33 P 492

- a. A l'équivalence, $n_i = n_e$.
- b. Le point d'intersection des deux droites correspond à l'équivalence du dosage.
 $V_e = 11,4 \text{ mL}$
- c. $n_i = C_S \cdot V_S$ et $n_e = C \cdot V_e$
D'où $C_S \cdot V_S = C \cdot V_e$
et donc $C_S = \frac{C \cdot V_e}{V_S}$ A.N. $C_S = \frac{20 \times 11,4}{20,0} = 11 \text{mmol.L}^{-1}$
- d. $C_M = C_S \cdot M$ A.N. $C_M = 11 \times 10^{-3} \times 35,5 = 0,39 \text{g.L}^{-1}$

Ex n°31 P 492

- a. Protocole de dilution : Rappel de la relation à utiliser pour les dilutions : $F = \frac{C_{\text{mère}}}{C_{\text{fille}}} = \frac{V_{\text{fille}}}{v_{\text{prélevé}}}$
- On doit diluer 100 fois : $F = 100$
Le volume de la solution fille doit être : $V_{\text{fille}} = 1,00 \text{ L}$
Le volume à prélever est donné par : $v_p = V_{\text{fille}} / F$ A.N. $v_p = 1,00 / 100 = 0,0100 \text{ L}$ soit 10,0mL
- On prélève 10,0mL de solution S_0 à l'aide d'une pipette jaugée (de 10,0mL)
On introduit le volume prélevé dans une fiole jaugée de 1,00L.
- b. L'expérimentateur indique la précision avec laquelle il a fait la mesure ; le volume de l'équivalence est de 6,0mL à 0,1mL près.

- c. Lorsqu'on dose la solution d'hydroxyde de sodium diluée par l'acide chlorhydrique, on passe d'une solution basique à une solution neutre.
Le bleu de bromothymol passe du bleu au jaune.
- d. La couleur jaune doit être persistante.
- e. Equation de la réaction support du dosage : $H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$
- f. A l'équivalence, $n(OH^-) = n(H_3O^+)$
 $n(OH^-) = C_1 \cdot V_1$ et $n(H_3O^+) = C \cdot V_e$
 D'où $C_1 \cdot V_1 = C \cdot V_e$
 et donc $C_1 = \frac{C \cdot V_e}{V_1}$ A.N. $C_1 = \frac{0,10 \times 6,0}{21,0} = 2,9 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$
- g. $C_0 = 100 \times C_1$ A.N. $C_1 = 2,9 mol.L^{-1}$

Exercice

27 ** Acide citrique

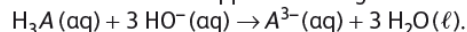
Compétence générale Restituer ses connaissances



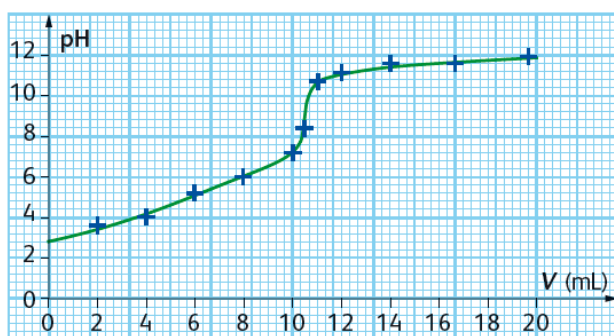
L'acide citrique est un additif alimentaire utilisé dans l'industrie comme acidifiant. Il est présent naturellement en grande quantité dans le citron. C'est un triacide, c'est-à-dire que chaque molécule d'acide citrique peut céder trois ions H^+ . On le note H_3A .

On réalise le titrage pH-métrique d'une solution d'acide citrique (H_3A) de volume $V_S = 10,0$ mL, de concentration c_S , par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)}, HO^-_{(aq)}$) de concentration $c = 2,0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$.

L'équation de la réaction support de titrage s'écrit :



En suivant l'évolution du pH en fonction du volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé, on obtient la courbe de titrage ci-dessous.



- a. Déterminer le volume V_e versé à l'équivalence.
- b. Définir l'équivalence de ce titrage.
- c. Déterminer la relation à l'équivalence entre la quantité de réactif titré initialement introduit et celle de réactif titrant versé à l'équivalence.
- d. Déterminer la concentration c_S de la solution d'acide citrique.
- a. Volume de l'équivalence : $V_e = 10,5$ mL
- b. A l'équivalence, il y a changement de réactif limitant.
- c. A l'équivalence : $n(OH^-) = 3n(AH)$
 $n(AH) = C_S \cdot V_S$ et $n(OH^-) = C \cdot V_e$
 D'où $3C_S \cdot V_S = C \cdot V_e$
 et donc $C_S = \frac{C \cdot V_e}{3V_S}$ A.N. $C_S = \frac{2,0 \times 10^{-2} \times 10,5}{10,0} = 2,1 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$

Exercice

28 ** Déterminer une valeur de pK_a

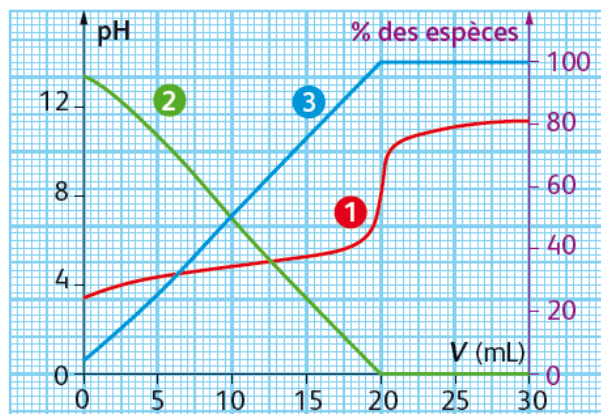
Compétences générales Extraire et exploiter des informations – Restituer ses connaissances

On titre une solution d'acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}), \text{HO}^-(\text{aq})$).

Les courbes tracées à l'aide d'un logiciel représentent :

– l'évolution du pH en fonction du volume V de solution d'hydroxyde de sodium ajoutée (courbe 1) ;

– les pourcentages des espèces acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et ions éthanoate CH_3CO_2^- en fonction du volume V (courbes 2 et 3).



- Écrire l'équation de la réaction support de titrage.
- Déterminer, grâce à la courbe 1, la valeur du volume V_e versé à l'équivalence.
- Déterminer la valeur du volume $\frac{V_e}{2}$ correspondant à la demi-équivalence. Quelle est la valeur du pH correspondante ? La comparer à la valeur du pK_a du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$.
- Identifier les courbes 2 et 3.
- Que peut-on dire des concentrations des espèces acide et basique conjuguées présentes dans le mélange au point d'intersection des courbes 2 et 3 ?
- Donner la relation entre la constante d'acidité K_a du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ et les concentrations des espèces du milieu.
- En déduire une valeur approchée du pK_a du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$.
- Le pH du milieu varie-t-il de manière significative autour de la demi-équivalence ? Quelle propriété possède alors le milieu ?

Donnée. $pK_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,8$.

a. Equation de la réaction support du dosage :

✘

b. Par la méthode des tangente : $V_e = 20,0\text{mL}$

c. $V_e/2 = 10,0\text{mL}$; alors $\text{pH} = 4,8 = pK_a$

d. Courbe 2 : donne l'évolution de la concentration en acide éthanoïque CH_3COOH au cours du dosage
 Courbe 3 : donne l'évolution de la concentration en ion éthanoate CH_3COO^- au cours du dosage

e. Au point d'intersection : $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ dans la solution

f. Lorsque $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$ et donc $\text{pH} = pK_a$

g. On remarque que $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ lorsque $V_b = V_e/2$; on a déjà remarqué qu'alors $\text{pH} = 4,8 = pK_a$

h. Le pH varie peu autour de la demi-équivalence, lors d'ajout d'acide ou de base. Une solution constituée en proportion égale d'acide et de base conjuguée est une solution tampon.

Exercice

Bien que l'acide lactique ne soit pas le seul acide présent, on caractérise l'acidité du lait par son équivalent en acide lactique. Dans la détermination de l'acidité du lait, le protocole standard prescrit l'usage de phénolphthaléine et un titrage par une solution de soude ($\text{Na}^+(\text{aq}), \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration $1/9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, dite soude Dornic. Le volume équivalent est relevé lorsque la couleur de la solution devient rose.

a. Écrire l'équation de la réaction support de titrage.

b. Dans l'industrie laitière, l'acidité d'un lait s'exprime en **degré Dornic** ($^{\circ}\text{D}$). Un degré Dornic correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre de lait. L'acidité d'un lait frais doit être inférieure à 18 $^{\circ}\text{D}$.

Dans un bécher, on verse un échantillon de lait de volume $V_S = 10,0 \text{ mL}$ et on ajoute deux gouttes de solution de phénolphthaléine. La burette est remplie de soude Dornic. L'apparition d'une couleur rose correspond à un volume de soude Dornic versé de 3,2 mL.

Avec quel instrument de verrerie prélève-t-on 10,0 mL de lait ?

c. Déterminer l'acidité du lait, exprimée en degré Dornic. Ce lait est-il frais ?

d. Expliquer l'intérêt de la soude Dornic et du degré Dornic. Pourquoi prélever un échantillon de lait de 10 mL ?

Données

– Couple acido-basique : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3/\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$.

– Masse molaire de l'acide lactique : $M = 90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

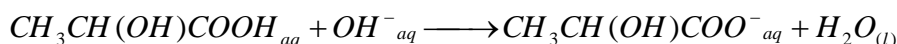
29 ★★ Acide lactique

Compétence générale Justifier un protocole expérimental

On s'intéresse à la détermination de l'acidité d'un lait.

Le lait frais contient essentiellement de l'eau (87 % en masse) mais aussi des glucides, des protéines et des corps gras. Le lactose $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ est le glucide le plus abondant. Des bactéries peuvent provoquer sa transformation en acide 2-hydroxypropanoïque, usuellement appelé acide lactique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$).

a. Equation de la réaction support du dosage :



b. Le volume est prélevé avec une pipette jaugée

c. On appelle AH l'acide lactique.

- Détermination de la concentration molaire en acide lactique :

A l'équivalence : $n(\text{OH}^-) = n(\text{AH})$

$n(\text{AH}) = C_S \cdot V_S$ et $n(\text{OH}^-) = C \cdot V_e$

D'où $C_S \cdot V_S = C \cdot V_e$

et donc $C_S = \frac{C \cdot V_e}{V_S}$ A.N. $C_S = \frac{1/9 \times 3,2}{10,0} = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- Détermination de la concentration massique en acide lactique :

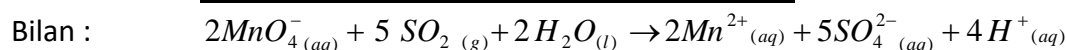
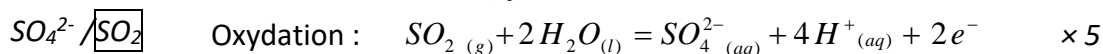
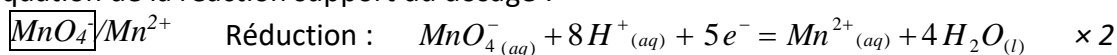
$t_S = C_S \times M$ A.N. $t_S = 3,6 \times 10^{-2} \times 90 = 3,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

d. L'acidité du lait est de $3,2/0,1 = 32 \text{ }^{\circ}\text{D}$. Le lait n'est plus frais.

e. Intérêt de prélever 10mL : permet d'obtenir directement le $^{\circ}\text{D}$ en multipliant le volume de l'équivalence par 10.

Ex n°36 P 493

a. Equation de la réaction support du dosage :



b. A l'équivalence, il y a changement de réactif limitant

c. Relation entre les quantités de matière :

$2MnO_4^- (aq) + 5SO_2 (g) + 2H_2O (l) \rightarrow 2Mn^{2+} (aq) + 5SO_4^{2-} (aq) + 4H^+ (aq)$		
2	5	
n_e	n_1	

$$n_1 = \frac{5}{2} n_e$$

d. $n_1 = C_1 \cdot V_1$ et $n_e = C \cdot V_e$

$$C_1 \cdot V_1 = \frac{5}{2} C \cdot V_e \quad \text{d'où} \quad C_1 = \frac{5}{2} \frac{C \cdot V_e}{V_1} \quad \text{A.N.} \quad C_1 = \frac{5}{2} \times \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 8,0}{10,0} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

e. $m = n \cdot M = C_1 \cdot V_0 \cdot M$ A.N. $m = 2,0 \times 10^{-2} \times 1,00 \times (32 + 16 \times 2) = 1,28 \text{ g}$

f. Pour 1 m^3 : $m' = 1,28 / 1,0 \times 10^4 = 1,28 \times 10^{-4} \text{ g}$ soit $128 \mu\text{g}$

g. Cette valeur est inférieure au seuil d'alerte.