

Exercices

Corrigé de l'exercice 1 — Choisir la grandeur suivie

- a) **pH-métrie** (réaction acide-base : le pH varie fortement) **et conductimétrie** (les ions H_3O^+ très conducteurs sont remplacés par Na^+ , puis $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ s'accumulent); pas de colorimétrie : toutes les espèces sont incolores (sans indicateur coloré — chapitre 6).
- b) **Colorimétrie** : le diode est la seule espèce colorée, sa **décoloration persistante** signale l'équivalence.
- c) **Conductimétrie** : la composition ionique évolue (Cl^- remplacés par NO_3^- , puis accumulation); le pH ne varie pas (aucun transfert de proton) et aucune espèce n'est colorée.
- d) **pH-métrie et conductimétrie** : réaction acide-base, et la composition ionique évolue (CH_3COO^- et Na^+ apparaissent — courbe croissante avec rupture de pente, sans inversion, comme dans l'E.C.E.).

Corrigé de l'exercice 2 — Des coefficients dans la relation à l'équivalence

- (1) L'ion permanganate est violet : tant que l'équivalence n'est pas atteinte, il est entièrement consommé et la solution reste incolore ; la première goutte en léger excès après l'équivalence produit une **teinte violette persistante**. Le réactif titrant est son propre indicateur.

- (2) À l'équivalence, les réactifs sont en proportions stœchiométriques : $\frac{n(\text{Fe}^{2+})_{\text{prélevé}}}{5} = \frac{n(\text{MnO}_4^-)_{\text{versé}}}{1}$, soit $n(\text{Fe}^{2+}) = 5 c_2 \cdot V_E$.

$$(3) c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{5 c_2 \cdot V_E}{V_1} = \frac{5 \times 2,00 \times 10^{-2} \times 12,4}{20,0} = 6,20 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Corrigé de l'exercice 3 — Un titrage suivi par pH-métrie

- (1) L'espèce titrée est ici une **base** : le réactif versé est un acide, le milieu s'acidifie au fil des ajouts et le pH **diminue** — le saut de pH se fait vers le bas.

- (2) Tangentes parallèles : $V_E = 14,0 \text{ mL}$.

$$(3) \text{ Réaction 1 pour 1 : } c_B = \frac{c_A \cdot V_E}{V_B} = \frac{5,00 \times 10^{-2} \times 14,0}{20,0} = 3,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Corrigé de l'exercice 4 — Composition en cours de titrage

Quantité initiale :

$$n(\text{NH}_3) = c_B \cdot V_B = 7,0 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Quantité d'ions oxonium versée :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = c_A \cdot V,$$

avec Cl^- spectateur en quantité $c_A \cdot V$.

1. Pour $V = 7,0 \text{ mL} < V_E$, l'acide versé est limitant :

$$x_{\max} = c_A \cdot V = 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

État	avancement	NH_3	$+ \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$	$+ \text{H}_2\text{O}$	
Initial	0	$c_B \cdot V_B$	$c_A \cdot V$	0	beaucoup
Final	$x_{\max} = c_A \cdot V$	$c_B \cdot V_B - c_A \cdot V$	0	$c_A \cdot V$	beaucoup

Composition :

$$n(\text{NH}_3) = c_B \cdot V_B - c_A \cdot V = 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol,}$$

$$n(\text{NH}_4^+) = c_A \cdot V = 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol,}$$

$$n(\text{Cl}^-) = 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

2. Pour $V = 18,0 \text{ mL} > V_E$, l'ammoniac est épuisé : $x_{\max} = c_B \cdot V_B$.

État	avancement	NH_3	$+ \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$	$+ \text{H}_2\text{O}$	
Initial	0	$c_B \cdot V_B$	$c_A \cdot V$	0	beaucoup
Final	$x_{\max} = c_B \cdot V_B$	0	$c_A \cdot V - c_B \cdot V_B$	$c_B \cdot V_B$	beaucoup

Composition :

$$n(\text{NH}_3) = 0,$$

$$n(\text{NH}_4^+) = c_B \cdot V_B = 7,0 \times 10^{-4} \text{ mol,}$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = c_A \cdot V - c_B \cdot V_B = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol,}$$

$$n(\text{Cl}^-) = c_A \cdot V = 9,0 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Corrigé de l'exercice 5 — Interpréter une courbe conductimétrique

- (1) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.
- (2) L'intersection des deux droites donne $V_E = 11,4 \text{ mL}$ (toute lecture entre 11,3 et 11,5 mL est acceptable) : l'équivalence tombe **entre deux points de mesure** — c'est le cas général, seule la modélisation permet de la localiser.
- (3) **Avant l'équivalence**, chaque ion HO^- versé consomme un ion H_3O^+ (λ très élevée), remplacé en solution par Na^+ (λ sept fois plus faible) : σ **diminue fortement**; Cl^- est spectateur. **Après l'équivalence**, Na^+ et HO^- s'accumulent : σ **augmente**. À l'équivalence la solution contient encore les ions Na^+ et Cl^- : $\sigma(V_E) \neq 0$.

$$(4) \ c_1 = \frac{c_2 \cdot V_E}{V_1} = \frac{1,00 \times 10^{-1} \times 11,4}{20,0} = 5,70 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Exercice d'approfondissement — L'étiquette du Destop®

- (1) La dilution a divisé la concentration par 50 : $c = 50 \times c_B = 50 \times 6,15 \times 10^{-2} = 3,08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (3,075 gardée en mémoire).
- (2) $c_m = c \cdot M = 3,075 \times 40,0 = 123 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- (3) La masse volumique du Destop vaut $\rho = d \times \rho_{\text{eau}} = 1,215 \times 1000 = 1215 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, d'où (fiche **R2**)

$$t = \frac{c_m}{\rho} = \frac{123}{1215} = 0,101 = 10,1 \%,$$

en accord avec l'étiquette (10 %).

Problème de Fermi — Neutraliser un estomac

Un estomac contient environ 1 L de suc gastrique, très acide : $\text{pH} \sim 1$, soit $[\text{H}_3\text{O}^+] \sim 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et donc $n(\text{acide}) \sim 10^{-1} \text{ mol}$. Un comprimé pèse environ 1 g ; avec $M(\text{NaHCO}_3) \sim 10^2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, il apporte $n \sim 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions HCO_3^- . La réaction support est 1 pour 1 :

$$N \sim \frac{10^{-1}}{10^{-2}} \sim 10^1 \text{ comprimés.}$$

Le modèle conduit donc à une dizaine de comprimés. Cette estimation ne constitue pas une recommandation : elle suppose un litre homogène à $\text{pH} = 1$ et ignore notamment le renouvellement du suc gastrique, les équilibres chimiques et la physiologie de l'estomac. Elle illustre surtout la sensibilité du résultat aux hypothèses choisies.

E.C.E. — Exploitation

1. La réaction support **consomme** des ions (HCO_3^- , puis rien) tandis que le titrant en **apporte** (Cl^- , puis H_3O^+ en excès) : la composition ionique du bécher évolue au fil des ajouts, donc la conductivité σ varie et permet de repérer V_E .
2. Diluer **dix fois** en préparant 50,0 mL : prélever $V = \frac{50,0}{10} = 5,0 \text{ mL}$ de S_0 à la **pipette jaugée** de 5,0 mL, dans une **fiolle jaugée** de 50,0 mL ; compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée, homogénéiser (fiche **R5**).
3. L'eau distillée n'apporte et ne consomme **aucun ion** : les **quantités de matière** prélevées — les seules qui interviennent dans la relation à l'équivalence — sont inchangées, donc V_E aussi. Intérêts : **immerger la cellule** du conductimètre, et **limiter l'effet de dilution** dû aux ajouts (branches quasi rectilignes, cf. l'encadré Cap études du cours).
4. Chaque branche est bien modélisée par une droite ; leur **intersection** donne $V_E = 15,3 \text{ mL}$.

5. **Avant l'équivalence**, chaque ion H_3O^+ versé consomme un ion HCO_3^- ; l'ion Cl^- reste en solution : tout se passe comme si les HCO_3^- ($\lambda = 4,45 \times 10^{-3}$) étaient **remplacés** par des Cl^- ($7,63 \times 10^{-3}$) : σ **croît doucement**. Le CO_2 formé n'est **pas un ion** : il ne contribue pas. La quantité de Na^+ ne change pas. **Après l'équivalence**, H_3O^+ ($35,0 \times 10^{-3}$, très conducteur) et Cl^- **s'accumulent** : σ **croît fortement**. À chaque étape on ne fait que **gagner** en conductivité : la pente est rompue en V_E mais jamais décroissante.
6. Quantité titrée :

$$n(\text{HCO}_3^-) = c_A \cdot V_E = 2,50 \times 10^{-2} \times 15,3 \times 10^{-3} = 3,83 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

En gardant $3,825 \times 10^{-4}$ mol en mémoire :

$$c_S = \frac{n}{V_1} = 1,91 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La solution S est un dixième de S_0 , donc

$$c_{S_0} = 10 c_S = 1,91 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La fiole de 100,0 mL contient alors

$$n_0 = 1,91 \times 10^{-2} \text{ mol,}$$

soit

$$m(\text{NaHCO}_3) = n_0 \cdot M = 1,61 \text{ g.}$$

Pureté (titre massique) :

$$t = \frac{m(\text{NaHCO}_3)}{m_{\text{poudre}}} = \frac{1,61}{1,68} = 0,956,$$

soit $t = 95,6 \%$.

7. $u(t) = t \cdot \frac{u(V_E)}{V_E} = 95,6 \times \frac{0,2}{15,3} = 1,25 \%$, arrondie **par excès** à un chiffre significatif : $u(t) = 2 \%$, d'où $t = 96 \pm 2 \%$. Écart normalisé (calculé avec la valeur non arrondie) :

$$z = \frac{|95,6 - 99,0|}{1,25} = 2,7 > 2 :$$

dans le modèle admis, la mesure est **incompatible** avec l'indication de l'étiquette. Cet écart peut traduire une poudre moins pure, un biais expérimental ou des incertitudes négligées : la conclusion dépend donc des hypothèses simplificatrices énoncées dans la question.

Programmation Python

Le petit algorithme à compléter :

```

for V_A in volumes:
    if c_A * V_A < c_B * V_B:
        n_H3O.append(0.0)
        n_HO.append((c_B * V_B - c_A * V_A) * 1e-3)
    else:
        n_H3O.append((c_A * V_A - c_B * V_B) * 1e-3)
        n_HO.append(0.0)

```

Interprétation. Avant l'équivalence, $n(\text{HO}^-) = c_B \cdot V_B - c_A \cdot V_A$: c'est une fonction **affine** du volume versé, d'où la décroissance **linéaire** (chaque mL d'acide consomme la même quantité d'ions hydroxyde). Le point où les deux courbes se rejoignent sur l'axe des abscisses est l'**équivalence** : les deux réactifs s'y annulent simultanément (changement de réactif limitant), et son abscisse redonne $V_E = 12,3$ mL — une lecture graphique de l'équivalence, sans tangentes. Script complété : scripts/Ch04_evolution_quantites_corrige.py.