

## Corrections des exercices ex n°10-16-17-19-21-23 p478-484

### Exercice n°17

1. Il est difficile, voire impossible, de repérer l'équivalence du titrage en l'absence d'ions chromate, car, à l'équivalence, le milieu réactionnel contient le précipité blanc opaque de chlorure d'argent. L'ajout ultérieur de solution titrante de nitrate d'argent ne fait que diluer le mélange qui reste tout de même blanc opaque.

2. En présence d'ions chromate, à la première goutte de nitrate d'argent en excès, un précipité rouge brique intense se forme. L'équivalence est ainsi facilement repérée.

#### 3. Méthode 1 : utilisation du tableau d'avancement :

Equation		$\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$		
Instant	Avancement	Quantités de matière (mol)		
Initial	$x = 0$	$n(\text{Cl}^-)_i$	$n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}} = C_1 \times V_{\text{versé}}$	0
Intermédiaire	$x$	$n(\text{Cl}^-)_i - x$	$C_1 \times V_{\text{versé}} - x$	$x$
A l'équivalence	$x_E$	$n(\text{Cl}^-)_i - x_E = 0$	$C_1 \times V_E - x_E = 0$	$x_E$

A l'équivalence, les quantités de matière en réactif sont nulles, ainsi :

$$n(\text{Cl}^-)_i - x_E = 0 \quad \text{et} \quad C_1 \times V_E - x_E = 0$$

$$\text{D'où : } x_E = n(\text{Cl}^-)_i = C_1 \times V_E$$

$$\text{soit : } [\text{Cl}^-] \cdot V_S = C_1 \cdot V_E \quad \text{donc : } [\text{Cl}^-] = \frac{C_1 \times V_E}{V_S} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2} \times 7,7 \cdot 10^{-3}}{20,0 \cdot 10^{-3}} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

#### Méthode 2 : sans tableau d'avancement (moins recommandée - risque d'erreurs) :

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits en respectant les nombres stœchiométriques de l'équation de titrage, ainsi :

$$\frac{n(\text{Cl}^-)_i}{1} = \frac{n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}}}{1} \Leftrightarrow \frac{[\text{Cl}^-] \cdot V_S}{1} = \frac{C_1 \cdot V_E}{1} \quad \text{donc : } [\text{Cl}^-] = \frac{C_1 \times V_E}{V_S} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La concentration en ions chlorure de l'eau de Vichy St-Yorre a pour valeur  $9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

4. Déterminons la concentration massique :

$$\text{Soit : } t(\text{Cl}^-) = [\text{Cl}^-] \cdot M(\text{Cl}^-) = 9,625 \times 10^{-3} \times 35,5 = 0,34 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

5. Le dosage a montré que la concentration massique en ions chlorure de l'eau de Vichy St-Yorre est de  $340 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , ce qui est supérieur aux normes européennes.

Il n'est donc pas raisonnable de ne boire quotidiennement que de cette eau.

### Exercice n°19 (très important pour le bac)

1. La conductivité initiale  $\sigma_0$  n'est pas nulle, car le lait contient des ions sodium et chlorure ainsi que d'autres ions (calcium, magnésium, etc.).

2. On ajoute un volume de 250 mL d'eau distillée dans le bécher pour travailler dans un grand volume afin de pouvoir négliger l'effet de dilution qui résulte de l'ajout de la solution titrante.

3. En linéarisant le graphe  $\sigma = f(V_2)$  avant et après le changement de pente, on détermine le point équivalent  $V_E = 12,0 \text{ mL}$ .

4. a. Avant l'équivalence, la conductivité vaut :  $\sigma = \sigma_0 + \lambda_1 \cdot [\text{Cl}^-] + \lambda_2 \cdot [\text{NO}_3^-]$

Or :  $n(\text{Cl}^-) = n(\text{Cl}^-)_{\text{initialement présent}} - n(\text{Cl}^-)_{\text{qui a réagit avec Ag}^+}$

En effet, la quantité de matière en ions  $\text{Ag}^+$  versé par la burette dans la solution consomme une partie des ions chlorure initialement présent.

Donc :  $n(\text{Cl}^-)_{\text{qui a réagit avec Ag}^+} = n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}} = C_2 \cdot V_2$

Par conséquent :  $n(\text{Cl}^-) = C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2$  donc :  $[\text{Cl}^-] = \frac{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}}$

Par ailleurs, les ions nitrate sont des ions spectateurs dont la concentration a pour valeur :  $[\text{NO}_3^-] = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}}$

Puisque :  $n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}} = n(\text{NO}_3^-)_{\text{versé}}$

Ainsi :  $\sigma = \sigma_0 + \lambda_1 \cdot \frac{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}} + \lambda_2 \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}}$

$$\sigma = \sigma_0 + \lambda_1 \cdot \frac{C_1 \cdot V_1}{V_{\text{tot}}} + (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}}$$

b. Les deux premiers termes de l'expression précédente sont constants, alors que le troisième terme est variable : il est négatif (car  $\lambda_2 < \lambda_1$ ) et  $V_2$  augmente au fur et à mesure des ajouts. Ce dernier terme est responsable de la diminution de la conductivité globale de la solution.

Autre solution : la quantité de matière en ions  $\text{Cl}^-$  diminue lors de chaque ajout de solution de nitrate d'argent puisque les ions chlorure sont consommés par les ions argent. Chaque ion  $\text{Cl}^-$  consommé est « remplacé » par un ion nitrate dont la conductivité molaire ionique est inférieure à celle des ions chlorure, ainsi la conductivité de la solution diminue.

5. Après l'équivalence la conductivité vaut :  $\sigma = \sigma_0 + \lambda_3 \cdot [\text{Ag}^+] + \lambda_2 \cdot [\text{NO}_3^-]$  puisque les ions chlorure ont été entièrement consommés à l'équivalence.

Soit : (1)  $\sigma = \sigma_0 + \lambda_3 \cdot \frac{C_2 \cdot (V_2 - V_E)}{V_{\text{tot}}} + \lambda_2 \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}}$

Car  $n(\text{Ag}^+) = n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}} - n(\text{Ag}^+)_{\text{consommé par les ions Cl}^-} = C_2 \cdot V_2 - C_2 \cdot V_E$

Les deux derniers termes de l'expression (1) augmentent avec  $V_2$ , ce qui explique l'augmentation de la conductivité globale de la solution après l'équivalence.

Autre solution : La conductivité augmente après l'équivalence puisque les concentrations en ions argent et nitrate augmentent lors du versement de la solution titrante.

6. A l'équivalence, les réactifs ont été introduits en respectant les nombres stœchiométriques de l'équation de titrage, ainsi :

$$\frac{n(\text{Cl}^-)_i}{1} = \frac{n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}}}{1} \Leftrightarrow \frac{C_1 \cdot V_1}{1} = \frac{C_2 \cdot V_E}{1} \text{ donc : } C_1 = \frac{C_2 \cdot V_E}{V_1} = \frac{5,00 \times 10^{-3} \times 12,0}{10,0}$$

$$\Leftrightarrow C_1 = 6,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme le lait a été dilué cinq fois :  $C_0 = 5 \times C_1 = 5 \times 6,00 \times 10^{-3} = 3,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

7. La concentration massique en ions chlorure dans le lait analysé vaut :

$$t_{\text{Cl}^-} = C_0 \cdot M_{\text{Cl}} = 3,00 \times 10^{-2} \times 35,5 = 1,07 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le lait analysé est donc consommable, car on reste dans l'intervalle autorisé pour la concentration massique en ions chlorure.

### Exercice n° 23

1. Pour prélever le volume  $V = 20,0$  mL d'eau à doser, il est nécessaire d'utiliser une pipette jaugée munie de son dispositif de pipetage.

2. La solution tampon a pour rôle de maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur constante.

3. A l'équivalence, les réactifs ont été introduits en respectant les nombres stœchiométriques de l'équation de titrage, ainsi :

$$n_E(\text{EDTA}) = n_0(\text{Ca}^{2+}) + \bar{n}_0(\text{Mg}^{2+})$$

4. On a la relation :  $C \cdot V_E = [\text{Ca}^{2+}] \cdot V + [\text{Mg}^{2+}] \cdot V$

$$\text{Soit : } [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = \frac{C \cdot V_E}{V}$$

5. Pour l'eau n° 1 :

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] &= \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 6,7}{20,0} \\ &= 3,35 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3,35 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &\approx 3,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

Pour l'eau n° 2 :

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] &= \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 2,9}{20,0} \\ &= 1,45 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,45 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &\approx 1,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

6. Pour l'eau n° 1 (eau non filtrée), le TH vaut 34 °f, alors que pour l'eau n° 2 (eau filtrée) le TH vaut 15 °f.

7. L'eau non filtrée est la plus dure, car son TH est supérieur à celui de l'eau filtrée.

8. La carafe filtrante est efficace puisqu'elle permet de convertir une eau caractérisée comme dure en une eau douce.

9. Pour cette eau minérale :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{t(\text{Ca}^{2+})}{M_{\text{Ca}}} = \frac{78 \times 10^{-3}}{40,1} = 1,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{t(\text{Mg}^{2+})}{M_{\text{Mg}}} = \frac{24 \times 10^{-3}}{24,3} = 9,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{Alors : } [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 2,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le TH de cette eau vaut 29 °f. Il s'agit d'une eau dure, plus dure que l'eau filtrée par la carafe.