



Corrigé des exercices du livre – Chapitre 2

Analyse d'un système

Exercice 16 : Exploiter des données expérimentales

- a. En comparant les solutions S_2 et S_3 , on peut en déduire que le cation qui a la plus grande conductivité ionique molaire est l'ion Pb^{2+} .
En comparant les solutions S_1 et S_2 , on peut en déduire que l'anion qui a la plus grande conductivité ionique molaire est l'ion SO_4^{2-} .
- b. $G_1 = \frac{\sigma_1}{k} = \frac{26,7}{1,08 \cdot 10^2} = 0,247 \text{ mS}$
 $G_2 = \frac{\sigma_2}{k} = \frac{25,9}{1,08 \cdot 10^2} = 0,240 \text{ mS}$
 $G_3 = \frac{\sigma_3}{k} = \frac{29,0}{1,08 \cdot 10^2} = 0,269 \text{ mS}$

Exercice 20 : Exercice rapide

D'après l'équation de la réaction de titrage, $n_{I_2} = \frac{n_{S_2 O_3^{2-}}}{2}$

Exercice 22 : Exploiter un titrage conductimétrique

- a. Par lecture graphique, le volume à l'équivalence est $V_{\text{éqv}} = 10,0 \text{ mL}$.
- b. D'après l'équation de la réaction de titrage, $n_{NH_3} = n_{H_3O^+} \Rightarrow c_1 V_1 = c_2 V_{\text{éqv}}$
 $\Rightarrow c_1 = \frac{c_2 V_{\text{éqv}}}{V_1} = \frac{20,0 \cdot 10^{-3} \times 10,0}{200} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
- c. On néglige la dilution due à l'augmentation du volume de la solution.

Avant l'équivalence	$[H_3O^+] = 0$ $[Cl^-] \nearrow$ $[NH_4^+] \nearrow$	$\sigma \nearrow$
Après l'équivalence	$[H_3O^+] \nearrow$ $[Cl^-] \nearrow$ $[NH_4^+] = 0$ $\lambda_{H_3O^+} > \lambda_{NH_4^+}$	$\sigma \nearrow \nearrow$

Exercice 28 : Sel régénérant

- a. On néglige la dilution due à l'augmentation du volume de la solution.

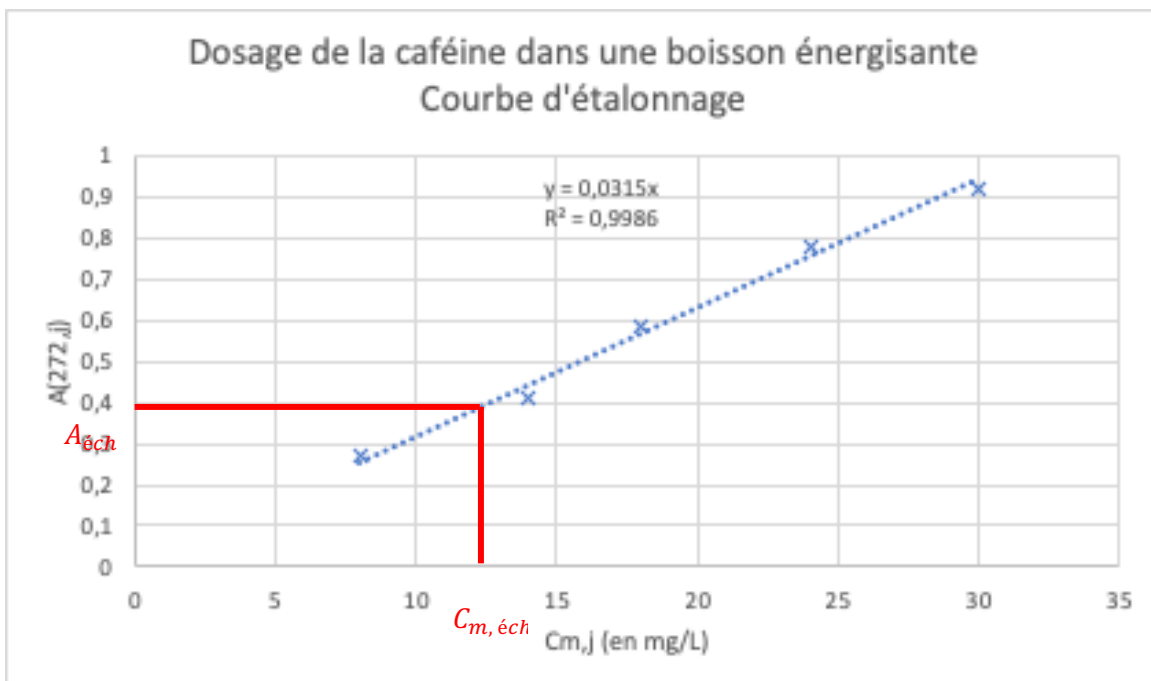
Avant l'équivalence	$[Ag^+] = 0$ $[Cl^-] \searrow$ $[NO_3^-] \nearrow$ $[Na^+] =$ $\lambda_{Cl^-} > \lambda_{NO_3^-}$	$\sigma \searrow$
A l'équivalence	$[Ag^+] = 0$ $[Cl^-] = 0$	
Après l'équivalence	$[Ag^+] \nearrow$ $[Cl^-] = 0$ $[NO_3^-] \nearrow$ $[Na^+] =$	$\sigma \nearrow$



- b. D'après l'équation de la réaction de titrage, $n_{Cl^-} = n_{Ag^+}$
 $\Rightarrow n_{Cl^-} = cV_{\text{éqv}} = 200 \cdot 10^{-3} \times 8,30 \cdot 10^{-3} = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $\Rightarrow m_{NaCl_i} = n_{Cl^-} M = 1,66 \cdot 10^{-3} \times 58,4 = 9,69 \cdot 10^{-2} \text{ g}$
 $\Rightarrow m_{NaCl_0} = 10 m_{NaCl_i} = 10 \times 9,69 \cdot 10^{-2} = 9,69 \cdot 10^{-1} \text{ g}$
 $\Rightarrow \%_{NaCl_0} = \frac{m_{NaCl_i}}{m_{\text{sel}}} \times 100 = \frac{9,69 \cdot 10^{-1}}{1,00} \times 100 = 96,9 \%$
 L'indication sur l'emballage est fautive.

Exercice 31 : Caféine dans une boisson énergisante

- a. La bande à 1680 cm^{-1} correspond aux liaisons C=O, et la bande à 1645 cm^{-1} correspond probablement aux liaisons C=C.
 b. La longueur d'onde de travail $\lambda = 272 \text{ nm}$ a été choisie car l'absorbance est maximale pour cette longueur d'onde. Elle se trouve dans le domaine des UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$).
 c.



$$C_{m,\text{éch}} = 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'échantillon a été obtenu par dilution de la boisson énergisante :

Lors d'une dilution, il y a conservation de la masse de soluté

$$m_b = m_{\text{éch}} \Rightarrow C_{m,b} V_b = C_{m,\text{éch}} V_{\text{éch}} \Rightarrow C_{m,b} = \frac{C_{m,\text{éch}} V_{\text{éch}}}{V_b} = \frac{12 \times 250}{10,0} = 3,0 \cdot 10^2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Exercice 37 : Formule d'une amine

Équation de la réaction de titrage : $C_n H_{2n+1} NH_2(aq) + H_3 O^+(aq) \rightarrow C_n H_{2n+1} NH_3^+(aq) + H_2 O(l)$

D'après l'équation de la réaction de titrage, $n_{C_n H_{2n+1} NH_2} = n_{H_3 O^+}$

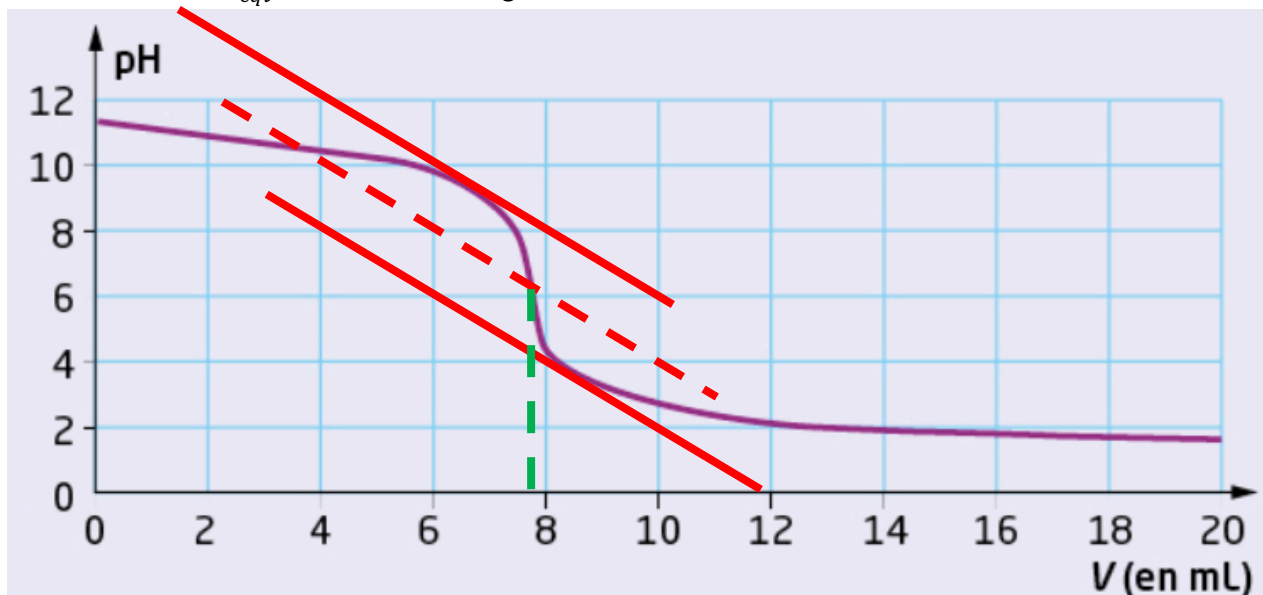
$$\Rightarrow n_{C_n H_{2n+1} NH_2} = c_A V_{\text{éqv}} \Rightarrow \frac{m_{C_n H_{2n+1} NH_2}}{M_{\text{amine}}} = c_A V_{\text{éqv}} \Rightarrow M_{\text{amine}} = \frac{m_{C_n H_{2n+1} NH_2}}{c_A V_{\text{éqv}}}$$

$$\Rightarrow n M_C + (2n + 3) M_H + M_N = \frac{m_{C_n H_{2n+1} NH_2}}{c_A V_{\text{éqv}}} \Rightarrow n(M_C + 2M_H) = \frac{m_{C_n H_{2n+1} NH_2}}{c_A V_{\text{éqv}}} - 3M_H - M_N$$

$$\Rightarrow n = \frac{\frac{m_{C_n H_{2n+1} NH_2}}{c_A V_{\text{éqv}}} - 3M_H - M_N}{M_C + 2M_H}$$



Détermination de $V_{\text{éqv}}$: Méthode des tangentes



$$V_{\text{éqv}} = 7,8 \text{ mL} \Rightarrow n = \frac{0,146}{0,25 \times 7,8 \cdot 10^{-3} - 3 \times 1,00 - 14,0} = 4,1 \approx 4$$

La formule brute de l'amine est $C_4H_9NH_2$.

Exercice 38 : La simulation comme outil prédictif

- a. A : Mg^{2+}
 B : HO^-
 C : $Mg(OH)_2$
 S_A : Cl^-
 S_B : Na^+

b.

	Mg^{2+}	HO^-	$Mg(OH)_2$	Cl^-	Na^+
Avant l'équivalence	$n_0 - \frac{c_B V}{2}$	0	$\frac{c_B V}{2}$	$2n_0$	$c_B V$
A l'équivalence	0	0	$\frac{c_B V_{\text{éqv}}}{2}$	$2n_0$	$c_B V_{\text{éqv}}$
Après l'équivalence	0	$c_B (V - V_{\text{éqv}})$	$\frac{c_B V_{\text{éqv}}}{2}$	$2n_0$	$c_B V$

c.

```
plt.figure('Quantité de matière',figsize=(7,8))
plt.plot(v,nA,label='$n_{A}=n_{\text{titré}}$')
plt.plot(v,nB,label='$n_{B}=n_{\text{titrant}}$')
plt.plot(v,nC,label='$n_{C}$')
plt.plot(v,nS_A,'.',label='$n_{\text{Spectateur-titré}}$')
plt.plot(v,nS_B,'.',label='$n_{\text{Spectateur-titrant}}$')
```

```
# Label des axes
plt.xlabel('Volume $v$ de solution titrante versé (en mL)')
plt.ylabel('Quantité de matière des espèces (en mmol)')
```

```
# Limite des axes
```



```
y_max = max(max(nA),max(nB),max(nC),max(nS_A),max(nS_B))
plt.xlim(0,max(v))
plt.ylim(0,y_max*1.1)
```

```
# Titre supérieur
plt.suptitle("Evolution des quantités de matière lors d'un titrage")
```

```
# Titre affichant la réaction support de titrage et les données
reactifs = ' Mg$^{2+}$ (aq) + 2 OH$^{-}$ (aq)'
produits = ' MgOH$_{2}$ (s)'
equation = reactifs+'$ \longrightarrow $ '+produits
```

```
data1 ='$c_{B}$ = '+%.2f'%cB+' mol$\cdot$L^{-1}$, '
data2 ='$n_{0}$ = '+%.2f'%(n0)+' mmol, '
data3 ='$v_{Eqv}$ = '+%.1f'%vEqv+' mL'
data=data1+data2+data3
plt.title('Réaction support de titrage : '+equation+'\n'+data)
```

```
# Affichage d'une grille et de la légende
plt.grid(ls='--')
plt.legend()
plt.show()
```

d. On néglige la dilution due à l'augmentation du volume de la solution.

Avant l'équivalence	$[Mg^{2+}] \searrow$ $[HO^{-}] = 0$ $[Cl^{-}] =$ $[Na^{+}] \nearrow$ $\lambda_{Mg^{2+}} > 2\lambda_{Na^{+}}$	$\sigma \searrow$
A l'équivalence	$[Mg^{2+}] = 0$ $[Cl^{-}] = 0$	
Après l'équivalence	$[Ag^{+}] = 0$ $[HO^{-}] \nearrow$ $[Cl^{-}] =$ $[Na^{+}] \nearrow$	$\sigma \nearrow$

e.

===== Tracé de la courbe de suivi conductimétrique =====

```
vA=float(input("\nVolume initial du réactif titré en mL : vA = "))
print("\nConductivités molaires ioniques en mS.m^2.mol^-1 :")
l_A=float(input("lambda_A = "))
l_B=float(input("lambda_B = "))
l_C=float(input("lambda_C = "))
l_S_A=float(input("lambda_S_A = "))
l_S_B=float(input("lambda_S_B = "))
```

Conversions des listes v, nA, nB, nC, nS_A, nS_B en tableaux 1D

```
V= np.array(v)
N_A=np.array(nA)
N_B=np.array(nB)
N_C=np.array(nC)
N_S_A=np.array(nS_A)
N_S_B=np.array(nS_B)
```

Calcul de la conductivité du système sigma en S.m-1
pour chaque valeur de V en mL (sigma : tableau à 1D)



```

sigma=(N_A*I_A + N_B*I_B + N_C*I_C + N_S_A*I_S_A +
N_S_B*I_S_B)/(vA+V)

# Titre et initialisation de la fenetre graphique
plt.figure('Suivi conductimétrique', figsize=(7,8))

# Tracé de sigma = f(V)
plt.plot(v,sigma,label='$\sigma$')

# Label des axes
plt.xlabel('Volume $v$ de solution titrante versé (en mL)')
plt.ylabel('$\sigma$ (en S$\cdot$m$^{-1}$)')

# Axe des ordonnées en écriture scientifique
plt.ticklabel_format(axis='y',style='scientific',scilimits=(0,0))

# Limite des axes
y_max = max(sigma)
plt.xlim(0,max(v)*1.1)
plt.ylim(0,y_max*1.2)

# Titre supérieur
plt.suptitle('Suivi conductimétrique lors d\'un titrage')

# Titre affichant la réaction support de titrage et les données
reactifs = ' Mg$^{2+}$ (aq) + 2 OH$^{-}$ (aq)'
produits = ' MgOH$_{2}$ (s)'
equation = reactifs+'$ \longrightarrow $ '+produits

data1 = '$c_{B}$ = '+%.2f'%cB+' mol$\cdot$L$^{-1}$, '
data2 = '$n_{0}$ = '+%.2f'%(n0)+' mmol, '
data3 = '$v_{Eqv}$ = '+%.1f'%vEqv+' mL'
data=data1+data2+data3

plt.title('Réaction support de titrage : '+equation+'\n'+data)

# Affichage d'une grille et de la légende
plt.grid(ls='--')
plt.legend()
plt.show()

```

L'exécution du code confirme l'allure prévue. Le point d'équivalence est facilement lisible, et ce titrage peut donc être utilisé pour contrôler la pureté du nigari.

Exercice 39 : Titrage spectrophotométrique

- a. $A = k[[NiY]^{2-}]$
b.

	Ni^{2+}	H_2Y^{2-}	$[NiY]^{2-}$
Avant l'équivalence	$n_0 - cV$	0	cV
A l'équivalence	0	0	$cV_{éqv}$



Après l'équivalence	0	$c(V - V_{\text{éqv}})$	$cV_{\text{éqv}}$
---------------------	---	-------------------------	-------------------

c. Avant l'équivalence : $A = k[[NiY]^{2-}] = k \frac{cV}{V_S + V}$

Après l'équivalence : $A = k[[NiY]^{2-}] = k \frac{cV_{\text{éqv}}}{V_S + V}$

d. $V_{\text{max}} = 12 \text{ mL} < V_S = 50 \text{ mL} \Rightarrow \begin{cases} \text{avant l'équivalence: } A = k \frac{cV}{V_S} \nearrow \\ \text{après l'équivalence: } A = k \frac{cV_{\text{éqv}}}{V_S} = \end{cases}$

Ces expressions sont cohérentes avec le tracé expérimental.

e. D'après la courbe, le volume à l'équivalence est $V_{\text{éqv}} = 5,0 \text{ mL}$.

f. D'après l'équation de la réaction de titrage, $n_{Mg^{2+}_i} = n_{H_2Y^{2-}_E}$

$$\Rightarrow c_S V_S = c V_{\text{éqv}} \Rightarrow c_S = \frac{c V_{\text{éqv}}}{V_S} = \frac{1,00 \times 5,0}{50,0} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow c_{\text{bain}} = 10c_S = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$$

Exercice 40 : Analyse d'une chauffelette

- a. Équation de la réaction du titrage : $CH_3CO_2^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow CH_3CO_2H(aq) + H_2O(l)$
 b. On néglige la dilution due à l'augmentation du volume de la solution.

Avant l'équivalence	$[CH_3CO_2^-] \searrow$ $[H_3O^+] = 0$ $[Na^+] =$ $[Cl^-] \nearrow$ $\lambda_{Cl^-} > \lambda_{CH_3CO_2^-}$	$\sigma \nearrow$
A l'équivalence	$[CH_3CO_2^-] = 0$ $[H_3O^+] = 0$	
Après l'équivalence	$[CH_3CO_2^-] = 0$ $[H_3O^+] \nearrow$ $[Na^+] =$ $[Cl^-] \nearrow$	$\sigma \nearrow \nearrow$

c. D'après l'équation de la réaction de titrage, $n_{CH_3CO_2^-}_i = n_{H_3O^+}_E = c_A V_{A,\text{éqv}}$

$$\Rightarrow \frac{m_{CH_3CO_2Na,xH_2O}}{M_{CH_3CO_2Na,xH_2O}} = c_A V_{A,\text{éqv}} \Rightarrow \frac{m_{CH_3CO_2Na,xH_2O}}{M_{CH_3CO_2Na} + xM_{H_2O}} = c_A V_{A,\text{éqv}}$$

$$\Rightarrow x = \frac{m_{CH_3CO_2Na,nH_2O} - c_A V_{A,\text{éqv}} M_{CH_3CO_2Na}}{M_{H_2O} c_A V_{A,\text{éqv}}} = \frac{152,8 \cdot 10^{-3} - 0,108 \times 10,4 \cdot 10^{-3} \times 82,0}{18,0 \times 0,108 \times 10,4 \cdot 10^{-3}} = 3$$

Exercice 44 : Méthode de Monte-Carlo

1. A partir d'une série de données expérimentales, le code fourni permet d'extraire la valeur moyenne et l'incertitude-type d'une grandeur calculée (ici la masse de vitamine C dans un comprimé) à partir de ces données.
 2. D'après l'équation de la réaction de titrage, on a $n_{A,\text{début}} = n_{B,\text{éqv}}$
 $\Rightarrow \frac{m_{A,\text{début}}}{M_A} = c_B V_{\text{éqv}} = \frac{n_B}{V_B} V_{\text{éqv}} = \frac{m_B}{M_B V_B} V_{\text{éqv}} \Rightarrow m_{A,\text{début}} = \frac{m_B}{M_B V_B} V_{\text{éqv}} M_A$, ce qui correspond à la formule de la ligne 24 du code.

- 3.
- ```

9 # Listes [Grandeur,incertitude-type]
10 m_B=[8.00,0.01] # (en g)
11 V_B=[1.0,0.5e-3] # (en L)
12 M_A=[176,0.5e-3] # (en g/mol)
13 M_B=[40.0,0.5e-3] # (en g/mol)
14 V_Eqv=[14.0e-3,0.2e-3] # (en mL)
15
16 # Tirage aléatoire selon la loi normale

```



```
17 def Alea(L):
18 return np.random.normal(L[0],L[1])
19
20 # Simulation d'une distribution d pour m_A (en mg)
21 d=[]
22 Iteration=100000
23 for j in range(Iteration):
24 Alea_mA=1000*Alea(m_B)*Alea(V_Eqv)*Alea(M_A)/(Alea(M_B)*Alea(V_B))
25 d.append(Alea_mA)
26
27 m_A=np.mean(d) # Valeur moyenne de d -> m_A
28 u_mA=np.std(d,ddof=1) # Incertitude-type de m_A
29
30 # Affichage de la masse d'acide ascorbique dans le comprimé mA et
31 # de l'incertitude-type u_mA avec le nombre adapté de chiffres
32 # significatifs
33 print('Masse d\'acide ascorbique dans le comprimé : mA = ',
34 '%.2f'%m_A,' mg')
35 print('Incertitude-type : u(mA) =', '%.1f'%u_mA,' mg')
36
37 # Histogramme
38 plt.hist(d,bins=50,color='blue',edgecolor='black')
39 plt.xlabel('Masse d\'acide ascorbique (en mg)')
40 plt.ylabel('Effectif')
41 plt.title('Pour %i' %Iteration + ' iterations')
42
43 plt.show()
```

4. Lorsque le nombre d'itérations augmente, on constate une diminution de l'incertitude-type. Le nombre d'itération proposé à la ligne 22 permet donc d'avoir un résultat fiable.
5. Les incertitudes-type sur les mesures de masse et de volumes ont un impact important sur l'incertitude-type sur la masse de vitamine C dans le comprimé. Il est donc important d'utiliser des instruments précis pour les mesures (burette graduée et fiole jaugée plutôt qu'éprouvette graduée ou bécher).
6. Les données simulées sont  $m_A = 493 \text{ mg}$  et  $\Delta m_A = 7 \text{ mg}$ .  
 $m_{réf} = 500 \text{ mg} \in [m_A - \Delta m_A ; m_A + \Delta m_A] = [486 ; 500] \text{ mg}$ .  
La valeur moyenne simulée est donc cohérente avec la valeur de référence.