

TERMINALE SPÉCIALITÉ · PHYSIQUE-CHIMIE · CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE · CHAPITRE 3



R. RINGUET · 2026 – 2027

Approfondissement Titrages

Établir la loi $\sigma(V)$, composition du système, incertitudes composées, régression Python, titrage en retour, problème ouvert

6 exercices · niveau ●●● · durée conseillée : 2 h 15 · calculatrice autorisée

★ À RETENIR — Ce qu'il faut savoir faire à la fin de la feuille

- Établir littéralement l'expression de la conductivité et des concentrations de toutes les espèces au cours d'un titrage, avant et après l'équivalence, et en déduire l'allure exacte des courbes.
- Composer des incertitudes-types relatives sur une concentration déterminée par titrage, identifier le terme dominant et conclure par un écart normalisé ; exploiter une régression linéaire en Python.
- Comprendre le principe d'un titrage en retour ; concevoir entièrement le contrôle d'une solution commerciale.

Exercice 1 Établir la loi $\sigma(V)$ d'un titrage conductimétrique

●●●

On titre un volume $V_A = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_A = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_B = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On note V le volume versé et l'on admet que les volumes s'ajoutent.

■ **DONNÉES** λ à 25°C en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$: H_3O^+ 35,0 • HO^- 19,9 • Na^+ 5,01 • Cl^- 7,63

- 1.1 Calculer le volume équivalent V_E . Pour $V < V_E$, exprimer les quantités de matière de H_3O^+ , Cl^- et Na^+ présentes dans le bécher en fonction de c_A , V_A , c_B et V , puis leurs concentrations.
- 1.2 En déduire l'expression de la conductivité σ mesurée, puis celle de la conductivité corrigée $\sigma' = \sigma \times \frac{V_A + V}{V_A}$.
Montrer que σ' est une fonction affine de V et exprimer son coefficient directeur en fonction des λ_i , de c_B et de V_A .
- 1.3 Reprendre la question précédente pour $V > V_E$ et exprimer le nouveau coefficient directeur.
- 1.4 Calculer $\sigma'(0)$, $\sigma'(V_E)$ et les deux coefficients directeurs, en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ et $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{mL}^{-1}$. Vérifier que les deux droites se coupent bien en $V = V_E$.
- 1.5 Calculer la conductivité réellement mesurée pour $V = 4,0 \text{ mL}$ et la comparer à $\sigma'(4,0 \text{ mL})$. Expliquer pourquoi la courbe $\sigma_{\text{mes}} = f(V)$ n'est pas formée de deux segments de droite, alors que $\sigma' = f(V)$ l'est.

Exercice 2 Toutes les concentrations au cours d'un titrage

●●●

On titre $V_A = 25,0 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_A = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_B = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La réaction support $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ est totale.

- 2.1 Exprimer V_E en fonction de c_A , V_A et c_B , puis le calculer.
- 2.2 Pour $V < V_E$, établir les expressions de $[\text{Na}^+]$, $[\text{Cl}^-]$ et $[\text{HO}^-]$ en fonction de V . Calculer ces trois concentrations pour $V = 5,0 \text{ mL}$.
- 2.3 Pour $V > V_E$, établir l'expression de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et la calculer pour $V = 15,0 \text{ mL}$. Vérifier l'électroneutralité de la solution pour ce volume.
- 2.4 Étudier le sens de variation de $[\text{Na}^+]$ et de $[\text{Cl}^-]$ en fonction de V , puis représenter l'allure des trois courbes $[\text{Na}^+]$, $[\text{Cl}^-]$ et $[\text{HO}^-]$ sur $[0 ; 15,0]$, en mL.

- 2.5** Montrer que l'égalité $[\text{Cl}^-] = [\text{HO}^-]$ est atteinte pour $V = \frac{V_E}{2}$, quelles que soient les valeurs de c_A , V_A et c_B . Interpréter ce résultat en termes de quantités de matière.

Exercice 3 Incertitudes sur une concentration déterminée par titrage



Un laboratoire contrôle une solution d'acide chlorhydrique dont l'étiquette annonce $c_{\text{ét}} = 7,000 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Un volume $V_A = 20,00 \text{ mL}$, prélevé à la pipette jaugée, est titré par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_B = 1,000 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; le volume équivalent vaut $V_E = 14,20 \text{ mL}$. Incertitudes-types : $u(c_B) = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ • $u(V_E) = 0,05 \text{ mL}$ • $u(V_A) = 0,03 \text{ mL}$.

■ **DONNÉES** incertitudes composées : si $y = \frac{a \cdot b}{d}$, alors $\frac{u(y)}{y} = \sqrt{\left(\frac{u(a)}{a}\right)^2 + \left(\frac{u(b)}{b}\right)^2 + \left(\frac{u(d)}{d}\right)^2}$ • écart normalisé $z = \frac{|x_{\text{mes}} - x_{\text{réf}}|}{u(x)}$, compatibilité admise si $z < 2$

- 3.1** Calculer la concentration mesurée c_{mes} .
- 3.2** Calculer les trois incertitudes-types relatives, puis l'incertitude-type relative sur c_{mes} et l'incertitude-type absolue. Écrire le résultat sous la forme $c_{\text{mes}} = (\dots \pm \dots) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 3.3** Quel terme domine cette incertitude ? Calculer l'incertitude que l'on obtiendrait avec une burette dix fois plus précise ($u(V_E) = 0,005 \text{ mL}$) : le gain justifie-t-il l'investissement ?
- 3.4** Calculer l'écart normalisé entre c_{mes} et $c_{\text{ét}}$, puis conclure.
- 3.5** Citer deux causes possibles d'erreur *systématique* dans ce titrage, et indiquer dans quel sens chacune fausserait c_{mes} .

Exercice 4 Python : le volume équivalent par régression sur les deux segments



Le programme ci-dessous exploite les mesures conductimétriques du titrage de l'exercice 1 : il ajuste une droite $\sigma' = aV + b$ sur les points situés avant l'équivalence, une autre sur les points situés après, puis calcule l'abscisse de leur point d'intersection.

```

1 V1 = [0.0, 2.0, 4.0, 6.0]          # avant l'équivalence
2 s1 = [852.6, 702.7, 552.7, 402.8]
3 V2 = [10.0, 12.0, 14.0, 16.0]     # après l'équivalence
4 s2 = [377.4, 501.9, 626.5, 751.0]
5
6 def regression(x, y):
7     n = len(x)
8     xm, ym = sum(x) / n, sum(y) / n
9     a = sum((x[i]-xm)*(y[i]-ym) for i in range(n)) / sum((x[i]-xm)**2 for i in range(n))
10    b = ...                          # ligne à compléter
11    return a, b
12
13 a1, b1 = regression(V1, s1)
14 a2, b2 = regression(V2, s2)
15 Veq = ...                          # ligne à compléter
16 print(round(a1, 2), round(a2, 2), round(Veq, 2))

```

- 4.1** Compléter les lignes 10 et 15. On établira d'abord l'expression de V_E en fonction de a_1 , b_1 , a_2 et b_2 .
- 4.2** Le programme affiche -74.97 62.27 8.0. Interpréter chacun de ces trois nombres, avec son unité, et les comparer aux résultats de l'exercice 1.
- 4.3** Pourquoi cette méthode est-elle plus fiable qu'une lecture directe du point le plus bas de la courbe ? Pourquoi écarte-t-on volontairement les points situés entre $V = 6,0 \text{ mL}$ et $V = 10,0 \text{ mL}$?
- 4.4** Le technicien dispose en réalité des conductivités *mesurées*, non corrigées. Écrire la ligne de programme qui construit la liste des conductivités corrigées à partir d'une liste `sm` de conductivités mesurées et d'une liste `V` de volumes, pour $V_A = 20,0 \text{ mL}$.

Exercice 5 Un titrage en retour (hors programme — pour aller plus loin)



Le carbonate de calcium solide ne peut pas être titré directement : sa réaction avec un acide est trop lente et l'équivalence serait impossible à repérer. On procède donc en deux temps. Une masse $m = 0,260$ g de coquille d'œuf finement broyée est introduite dans $V_1 = 25,0$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_1 = 0,500$ mol·L⁻¹, en excès ; la réaction, d'équation $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, est totale. L'acide restant est ensuite titré par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_2 = 0,500$ mol·L⁻¹ : le volume équivalent vaut $V_E = 15,0$ mL.

■ **DONNÉES** $M(\text{CaCO}_3) = 100,1$ g·mol⁻¹ • volume molaire des gaz $V_m = 24,0$ L·mol⁻¹

- 5.1 Calculer la quantité d'ions oxonium introduite, puis celle qui reste en excès à la fin de la première transformation.
- 5.2 En déduire la quantité d'ions oxonium ayant réagi avec le carbonate de calcium, puis la masse de carbonate de calcium contenue dans l'échantillon et le pourcentage massique de CaCO_3 dans la coquille.
- 5.3 Pourquoi l'acide doit-il être en excès ? Décrire une observation simple permettant de s'assurer que c'est bien le cas avant de commencer le second titrage.
- 5.4 Calculer le volume de dioxyde de carbone dégagé lors de la première transformation. Avant le second titrage, on chauffe légèrement le mélange pour chasser le dioxyde de carbone resté dissous : expliquer pourquoi, à l'aide du couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$.
- 5.5 Que trouverait-on si une partie de la coquille n'avait pas réagi faute de broyage suffisant ? Indiquer le sens de l'erreur commise sur le pourcentage massique.

Exercice 6 Problème ouvert : contrôler une lessive de soude



Une lessive de soude commerciale porte l'étiquette « hydroxyde de sodium 30 % en masse », densité $d = 1,33$. Le laboratoire dispose : d'une burette graduée de 25,0 mL (incertitude-type 0,05 mL), d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_B = 1,000 \times 10^{-1}$ mol·L⁻¹ (incertitude-type 5×10^{-4} mol·L⁻¹), de pipettes jaugées de 5,00 mL, 10,0 mL et 20,0 mL (incertitude-type 0,03 mL), de fioles jaugées de 100,0 mL, 250,0 mL, 500,0 mL et 1,000 L, d'un pH-mètre et d'un conductimètre.

■ **DONNÉES** $\rho_{\text{eau}} = 1,00$ g·mL⁻¹ • $M(\text{NaOH}) = 40,0$ g·mol⁻¹ • λ à 25 °C en mS·m²·mol⁻¹ : H_3O^+ 35,0 • HO^- 19,9 • Cl^- 7,63 • incertitudes composées : si $y = \frac{a \cdot b}{d}$, alors $\frac{u(y)}{y} = \sqrt{\left(\frac{u(a)}{a}\right)^2 + \left(\frac{u(b)}{b}\right)^2 + \left(\frac{u(d)}{d}\right)^2}$ • écart normalisé $z = \frac{|x_{\text{mes}} - x_{\text{réf}}|}{u(x)}$, compatibilité admise si $z < 2$

Concevoir entièrement le contrôle de cette étiquette et estimer la précision attendue. La réponse comportera : la concentration attendue d'après l'étiquette ; le choix justifié d'un facteur de dilution et d'une prise d'essai conduisant à un volume équivalent compris entre 15 mL et 20 mL ; le protocole détaillé (verrerie, sécurité, mode de repérage de l'équivalence, en justifiant le choix entre pH-métrie et conductimétrie) ; le volume équivalent attendu ; enfin l'incertitude-type relative sur la concentration mesurée, en négligeant celle due aux dilutions, et le pourcentage massique correspondant. On discutera pour finir de la capacité de ce protocole à déceler un écart de 2 % sur la teneur annoncée.