

*Prérequis - Compétences attendues en début de formation*

*Quantité de matière, concentration, étalonnage*

*Etablir une équation bilan connaissant les réactifs et les produits formés.*

*A partir de l'équation bilan et des quantités de réactifs introduites, déterminer le réactif limitant. Déterminer les quantités de réactifs à introduire pour réaliser une transformation dans les conditions stoechiométriques.*

*Connaître les définitions et les relations pour les concepts de masse, masse molaire, volume, concentration molaire, concentration massique, densité, pourcentage massique.*

*A partir d'une équation bilan associée à un dosage, déterminer la concentration du réactif titré en fonction des conditions opératoires choisies.*

*Déterminer les conditions opératoires à mettre en œuvre pour réaliser un titrage, lorsque l'on connaît l'ordre de grandeur de la concentration en réactif titré et la concentration du réactif titrant.*

*Calculer les quantités de matière et les concentrations lors des étapes de solubilisation, de dilution, de mélange, d'extraction, de précipitation.*

*A partir d'un solide et par des étapes de dilution, préparer une gamme d'étalonnage en fonction de la plage de concentration visée.*

*Traiter un échantillon liquide ou solide pour adapter la concentration du réactif à doser au système de mesure.*

*Exploiter les résultats d'un dosage pour déterminer la concentration ou la quantité de matière présente dans un échantillon.*

*Mettre en œuvre une méthode d'étalonnage interne (préparation des solutions d'étalonnage, préparation de la solution à doser, exploitation des résultats)*

## Un premier jeu d'exercices avec leurs solutions

La lessive de soude du commerce est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium qui contient 30% de NaOH. Sa densité est  $d = 1.33$ . Que faut-il faire pour préparer 5L d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire en soluté égale à  $0.2 \text{ mol.L}^{-1}$  ?

→ **Il faut placer 0,1L de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dans une fiole de 5L.**

On dissout 7.42g de carbonate de sodium anhydre, de formule  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ , dans l'eau. On obtient ainsi 250 mL de solution aqueuse.

1) Calculer les concentrations molaires des espèces présentes dans la solution (on ne tiendra pas compte des réactions acido-basiques pouvant intervenir).  
2) On ajoute 150 mL d'une solution aqueuse de concentration massique en chlorure de sodium égale à  $11.7 \text{ g.L}^{-1}$ . Quelles sont les concentrations molaires de tous les ions du mélange?

→  **$[\text{Na}^+] = 0,56 \text{ mol.L}^{-1}$  ,  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,28 \text{ mol.L}^{-1}$**

	n / mol	[x] / mol/L
Na+	0,17	0,425
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,07	0,175
Cl-	0,03	0,075

Le sulfate de cuivre anhydre est un solide blanc. Lorsqu'il est hydraté, ce solide est bleu et sa formule chimique est  $\text{CuSO}_4(\text{s}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  où x est le nombre de moles de molécules d'eau associées à une molécule de  $\text{CuSO}_4(\text{s})$ . On prépare 100mL d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre bleu (10g). Une mesure de concentration permet de déterminer la concentration molaire d'ions cuivre de la solution obtenue:  $[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] = 4,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Déterminer x.

→  **$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**

On a préparé au laboratoire 250 mL d'une solution de concentration égale à  $0,020 \text{ mol/L}$  en disposant d'une pipette jaugée de 5,0 mL et d'une fiole jaugée de 250 mL. Quelle était la concentration molaire de la solution initiale ?

→  **$[\text{solution initiale}] = 1 \text{ M}$**

On souhaite doser un débouchant pour évier (hydroxyde de sodium environ 4M). On dispose d'une solution titrée  $0,0985 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide chlorhydrique, d'une burette de 25 mL, pipettes et fioles jaugées, phénolphtaléine. Définir le mode opératoire.

→ **Dilution de la solution de débouchant d'un facteur 40 (25 mL dans 1000mL), puis dosage de 20mL de la solution diluée**

Une boisson énergétique pour sportifs particulièrement adaptée aux efforts d'endurance ou a répétition est obtenue en dissolvant 790g de poudre dans de l'eau pour obtenir 5.0L de solution.

Sur l'étiquette on lit : 100g de poudre contiennent 47.5 mg de vitamine C de Formule  $C_6H_8O_6$  et 0.958mg de vitamine B1 de formule  $C_{12}H_{17}ON_4SCl$ . Déterminer les concentrations molaires moléculaires des vitamines C et B1.

→ **[vitamine C]=  $4,2 \cdot 10^{-4} M$ ; [vitamine B1] =  $5 \cdot 10^{-6} M$**

Dosage du peroxyde d'hydrogène

Réaction de dosage : Réactifs  $MnO_4^-$ ,  $H_2O_2$ ,  $H^+$  ; Produits :  $Mn^{2+}$ ,  $O_2(g)$ ,  $H_2O$   
Diluer 20 fois la solution commerciale. Doser 20 mL de la solution diluée de peroxyde d'hydrogène (acidifier par 10 mL d'acide sulfurique  $2 \text{ mol L}^{-1}$ ) par la solution de permanganate de potassium ( $0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$ ) jusqu'à l'apparition de la coloration rose des ions permanganate en excès. Le volume équivalent est obtenu à 18,2 mL. En déduire la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la solution commerciale.

→ **[solution commerciale]=  $0,91 M$**

On veut déterminer la concentration en acide chlorhydrique d'un détartrant. Pour cela on dilue 200 fois ce détartrant. On prélève  $V = 100 \text{ mL}$  de la solution diluée S obtenue, on ajoute tout en agitant une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $0,096 \text{ mol/L}$ . On mesure la conductance de la solution et on obtient le graphe ci-dessous.

1. Comment réaliser la dilution du détartrant?

→ **5ml dans 1 L**

2. Quelle est la réaction de dosage? Ecrire son équation.

→  **$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$**

3. Justifier qualitativement l'évolution de la conductance au cours du dosage.

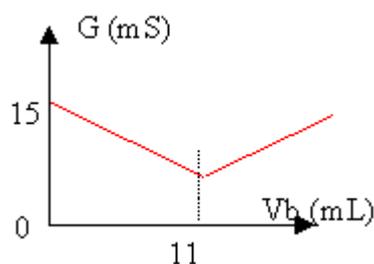
→ **espèce les plus conductrices :  $H^+ > OH^- > Na^+ > Cl^-$**

**Au début: G dirigé par  $H^+$  → neutralisation → G dirigé par  $Na^+$ ,  $Cl^-$**

**Après l'équivalence G correspond à l'évolution de  $OH^-$ .**

4. Déterminer le volume versé à l'équivalence puis en déduire la concentration des ions oxonium dans la solution S, puis la concentration en acide chlorhydrique du détartrant.

→ **2 M**



Le chlorure de calcium proposé en ampoule de 10 mL contient 1 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ . On veut déterminer la valeur de  $x$  par conductimétrie. On dispose pour étalonner la cellule conductimétrique, d'une échelle de concentration en chlorure de calcium. Le tableau ci dessous donne la conductance de ces différentes solutions:

c (mmol/L)	1	2,5	5	7,5	10
G(mS)	0,53	1,32	2,63	3,95	5,21

1. Comment préparer la gamme de concentration à partir de chlorure de calcium anhydre solide et du matériel classique de laboratoire.
2. Le contenu d'une ampoule a été dilué 100 fois. La mesure de la conductance donne  $G=2,42 \text{ mS}$ . En déduire la valeur de la concentration de la solution diluée, puis celle de l'ampoule.

→  **$[\text{Solution diluée}] = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Solution ampoule}] = 0,46 \text{ M}$**

3. Calculer la masse  $m$  de  $\text{CaCl}_2$  contenue dans une ampoule et en déduire  $x$ .

→  **$m = 0,5 \text{ g}$  ;  $x = 6$**

Pour doser le  $\text{Fe}^{3+}$  par une méthode d'étalonnage interne, on souhaite préparer une gamme d'étalonnage en ion  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  avec des rapports des concentrations de 0,25 - 0,5 - 1 et 2, avec une concentration en métal voisine de  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On dispose d'une solution aqueuse commerciale de chlorure de fer(III) : pourcentage massique 42 %, densité 1,45, et de nitrate de cobalt anhydre solide.

Décrire le mode opératoire pour préparer la gamme d'étalonnage.

**Calcul pour 1 Litre.**

**Rapport  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}] = 0,25 - 0,5 - 1$  et  $2$  avec  $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Co}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$**

**$R = 1 \Rightarrow n_{\text{Fe}^{3+}} = 0,005 \text{ mol}$  et  $n_{\text{Co}^{2+}} = 0,005 \text{ mol}$**

**$R = 2 \Rightarrow n_{\text{Fe}^{3+}}/n_{\text{Co}^{2+}} = 2$  et  $n_{\text{Fe}^{3+}} + n_{\text{Co}^{2+}} = 0,01 \text{ M}$  donc  $2n_{\text{Co}^{2+}} + n_{\text{Co}^{2+}} = 0,01 \text{ mol}$**

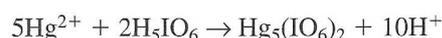
**$n_{\text{Fe}^{3+}} = 0,00666$  et  $n_{\text{Co}^{2+}} = 0,0033 \text{ mol}$ .**

**ETC...**

Vous devez être capable à minima de traiter les exercices des chapitres ci-dessous :  
 Les méthodes gravimétriques d'analyse (chapitre 12 exercices impairs 15 à 27)  
 Les méthodes titrimétriques, titrage par précipitation (chapitre 13 exercices impairs 13-9 à 13-17 et 13-21 à 13-29)  
 Introduction aux méthodes spectrochimiques (chapitre 24 exercices 19-21-23-27)

Les réponses aux exercices sont dans les feuilles suivantes

- 12-1.** Expliquez la différence entre  
 \*(a) un précipité colloïdal et un précipité cristallin.  
 (b) une gravimétrie par précipitation et une gravimétrie par volatilisation.  
 \*(c) la précipitation et la coprecipitation.  
 (d) la peptisation et la coagulation d'un colloïde.  
 \*(e) l'occlusion et la formation de cristaux mixtes.  
 (f) la nucléation et la croissance particulaire.
- 12-2.** Définissez  
 \*(a) le mûrissement.  
 (b) l'adsorption.  
 \*(c) la reprecipitation.  
 (d) la précipitation homogène.  
 \*(e) la couche de contre-ions.  
 (f) la solution mère.  
 \*(g) la sursaturation.
- \*12-3.** Quelles sont les caractéristiques structurales d'un agent chélatant ?
- 12-4.** Comment la sursaturation relative peut-elle être contrôlée lors de la formation d'un précipité ?
- \*12-5.** Une solution aqueuse contient  $\text{NaNO}_3$  et  $\text{KBr}$ . L'ion bromure est précipité sous forme de  $\text{AgBr}$  par addition de  $\text{AgNO}_3$ . Après addition d'un excès de réactif précipitant,  
 (a) quelle est la charge à la surface des particules colloïdales coagulées ?  
 (b) quelle est l'origine de cette charge ?  
 (c) quels sont les ions prépondérants dans la couche des contre-ions ?
- 12-6.** Suggérez une méthode de précipitation homogène de  $\text{Ni}^{2+}$  sous forme de  $\text{NiS}$ .
- \*12-7.** Qu'est-ce que la peptisation et comment peut-on l'éviter ?
- 12-8.** Suggérez une méthode de précipitation pour séparer  $\text{K}^+$  de  $\text{Na}^+$  et  $\text{Li}^+$ .
- 12-9.** Écrivez une équation montrant comment la masse de substance recherchée peut être transformée en masse de substance pesée dans la colonne de droite.
- forme 0,2912 g de  $\text{AgCl}$ . Calculez le pourcentage de  $\text{KCl}$  dans l'échantillon.
- 12-11.** L'aluminium présent dans un échantillon de 0,910 g de sulfate d'aluminium ammonium impur a été précipité par une solution d'ammoniaque sous forme de l'hydrate  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Le précipité a été filtré et calciné à  $1000^\circ\text{C}$  pour donner 0,2001 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anhydre. Exprimez le résultat de cette analyse en termes de  
 (a) %  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$   
 (b) %  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 (c) %  $\text{Al}$ .
- \*12-12.** Quelle masse de  $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$  peut-on former à partir de 0,500 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ?
- 12-13.** Quelle masse de  $\text{KIO}_3$  est nécessaire pour transformer 0,2000 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$  ?
- \*12-14.** Quelle masse de  $\text{AgI}$  peut-on produire à partir d'un échantillon de 0,512 g qui titre 20,1% de  $\text{AlI}_3$  ?
- 12-15.** Pour le dosage gravimétrique de l'uranium, on peut utiliser comme précipités  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  (634,0 g/mol),  $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$  (714,0 g/mol) et  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{UO}_3$  (753,9 g/mol). Laquelle de ces formes de pesage fournit la plus grande masse de précipité pour une quantité donnée d'uranium ?
- 12-16.** Un échantillon de 0,8102 g de  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$  impur a été décomposé par  $\text{HCl}$  ; le  $\text{CO}_2$  libéré, recueilli sur oxyde de calcium, pèse 0,0515 g. Calculez le pourcentage d'aluminium dans l'échantillon.
- 12-17.** Par distillation, on a extrait le sulfure d'hydrogène d'un échantillon de 75,0 g de pétrole brut et on l'a recueilli dans une solution de  $\text{CdCl}_2$ . Le précipité de  $\text{CdS}$  a été ensuite filtré, lavé et calciné en  $\text{CdSO}_4$ . Calculez le pourcentage de  $\text{H}_2\text{S}$  dans l'échantillon, sachant qu'on a obtenu 0,117 g de  $\text{CdSO}_4$ .
- \*12-18.** On a fait brûler dans un courant d'oxygène un échantillon de 0,2121 g d'un composé organique et on a recueilli le  $\text{CO}_2$  formé dans une solution d'hydroxyde de baryum. Calculez le pourcentage de carbone dans l'échantillon, sachant qu'il s'est formé 0,6006 g de  $\text{BaCO}_3$ .
- 12-19.** Un échantillon de 5,000 g d'un pesticide a été décomposé par du sodium métallique dans l'alcool, et l'ion chlorure libéré a été précipité sous forme de  $\text{AgCl}$ . Exprimez les résultats de cette analyse en termes de pourcentage en DDT ( $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$ ) basé sur la récupération de 0,1606 g de  $\text{AgCl}$ .
- \*12-20.** Le mercure d'un échantillon de 0,8142 g a été précipité par un excès d'acide paraperiodique  $\text{H}_5\text{IO}_6$  :



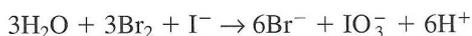
**\*12-10.** Lorsqu'on traite 0,2500 g d'un échantillon de chlorure de potassium impur par un excès de  $\text{AgNO}_3$ , il se

Recherché	Pesé	Recherché	Pesé
*(a) $\text{SO}_2$	$\text{BaSO}_4$	(f) $\text{MnCl}_2$	$\text{Mn}_3\text{O}_4$
(b) $\text{Mg}$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	(g) $\text{Pb}_3\text{O}_4$	$\text{PbO}_2$
*(c) $\text{In}$	$\text{In}_2\text{O}_3$	(h) $\text{U}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$	$\text{P}_2\text{O}_5$
(d) $\text{K}$	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$	*(i) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{B}_2\text{O}_3$
*(e) $\text{CuO}$	$\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$	(j) $\text{Na}_2\text{O}$	†

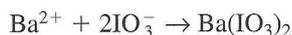
†  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Le précipité a été filtré, lavé de l'agent précipitant, séché et pesé pour donner 0,4114 g. Calculez le pourcentage de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  dans l'échantillon.

- 12-21.** L'iodure présent dans un échantillon contenant également du chlorure a été transformé en iodate après traitement par un excès de brome :

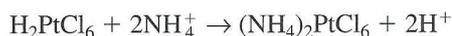


On a chassé par ébullition le brome en excès, puis on a ajouté un excès d'ions baryum pour précipiter l'iodate :



Lors de l'analyse d'un échantillon de 1,97 g, on a recueilli 0,0612 g d'iodate de baryum. Exprimez les résultats de cette analyse en pourcentage en iodure de potassium.

- \*12-22.** On peut doser l'azote ammoniacal en traitant l'échantillon par de l'acide chloroplatinique pour former du chloroplatinate d'ammonium très peu soluble :

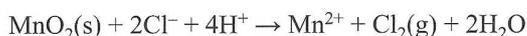


Lors de la calcination, le précipité se décompose en platine métallique et en produits gazeux :



Calculez le pourcentage d'ammoniac dans un échantillon de 0,2115 g qui laisse un résidu de 0,4693 g de platine.

- 12-23.** On ajoute 0,6447 g de dioxyde de manganèse à une solution acide dans laquelle on a dissous 1,1402 g d'un échantillon contenant du chlorure. On observe un dégagement de chlore selon la réaction :

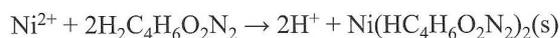


À la fin de la réaction, le  $\text{MnO}_2$  en excès a été filtré, lavé et pesé ; on en a récupéré 0,3521 g. Exprimez les résultats de cette analyse en termes de pourcentage en chlorure d'aluminium.

- \*12-24.** Une série d'échantillons de sulfate doit être analysée par précipitation sous forme de  $\text{BaSO}_4$ . Sachant que la teneur en sulfate dans ces échantillons est comprise entre 20% et 55%, quelle masse minimale d'échantillon faut-il prendre pour que les masses de

précipité soient toutes supérieures à 0,200 g ? À quelle masse maximale de précipité peut-on s'attendre ?

- 12-25.** L'addition de diméthylglyoxime,  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ , à une solution qui contient des ions nickel(II) donne naissance à un précipité :



Le produit formé est un précipité floconneux difficile à manipuler en quantité supérieure à 175 mg. La quantité de nickel dans un type d'alliage à magnétisation permanente se situe entre 24 et 35%. Calculez la taille d'échantillon à ne pas dépasser lors de l'analyse de la teneur en nickel de ces alliages.

- \*12-26.** L'efficacité d'un certain catalyseur dépend fortement de sa teneur en zirconium. Le matériau de base pour cette préparation est fourni en lots qui titrent de 68 à 84% en  $\text{ZrCl}_4$ . On peut effectuer des analyses de routine basées sur la précipitation de  $\text{AgCl}$ , car il a été établi que  $\text{ZrCl}_4$  est la seule source d'ions chlorure dans l'échantillon.

- (a) Quelle masse d'échantillon faut-il prendre pour être sûr que le précipité de  $\text{AgCl}$  pèse au moins 0,400 g ?
- (b) Pour cette masse d'échantillon, à quelle masse maximale de  $\text{AgCl}$  peut-on s'attendre lors de cette analyse ?
- (c) Pour simplifier les calculs, quelle masse d'échantillon faut-il prendre pour que le pourcentage de  $\text{ZrCl}_4$  excède de 100 fois la masse de  $\text{AgCl}$  produit ?

-  **12-27.** Un échantillon de 0,8720 g d'un échantillon constitué seulement de bromure de sodium et de bromure de potassium produit 1,505 g de bromure d'argent. Quel est le pourcentage des deux sels dans l'échantillon ?

- \*12-28.**  À partir d'un échantillon de 0,6407 g contenant des ions chlorure et iodure, on a obtenu un précipité d'halogénure d'argent pesant 0,4430 g. Ce précipité a ensuite été vivement chauffé dans un courant de  $\text{Cl}_2$  gazeux pour transformer  $\text{AgI}$  en  $\text{AgCl}$  ; à la fin de ce traitement, le précipité pesait 0,3181 g. Calculez le pourcentage en chlorure et en iodure de l'échantillon.

- 12-29.** Le phosphore contenu dans un échantillon de 0,1969 g a été précipité sous forme de  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  très peu soluble. Ce précipité a été filtré, lavé et ensuite redissous dans de l'acide. En traitant la solution résultante par un excès de  $\text{Pb}^{2+}$ , on a obtenu 0,2554 g de  $\text{PbMoO}_4$ . Exprimez les résultats de cette analyse en termes de pourcentage en  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

**\*13-6.** Pourquoi le dosage de Volhard de l'ion iodure nécessite-t-il moins d'étapes que le dosage de Volhard de

- (a) l'ion carbonate ?
- (b) l'ion cyanure ?

**13-7.** Pourquoi la charge superficielle des particules de précipité change-t-elle de signe au point d'équivalence d'un titrage ?

**\*13-8.** Décrivez la préparation de

- (a) 500 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,0750 M à partir du réactif solide.
- (b) 2,00 L de  $\text{HCl}$  0,325 M à partir d'une solution 6,00 M du réactif.
- (c) 750 mL d'une solution 0,0900 M en  $\text{K}^+$  à partir de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  solide.
- (d) 600 mL de  $\text{BaCl}_2$  aqueux à 2,00% (m/v) à partir d'une solution de  $\text{BaCl}_2$  0,500 M.
- (e) 2,00 L de  $\text{HClO}_4$  0,120 M à partir du réactif commercial [ $\text{HClO}_4$  à 60% (m/m), densité 1,60].
- (f) 9,00 L d'une solution à 60,0 ppm en  $\text{Na}^+$  à partir de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solide.

**13-9.** Décrivez la préparation de

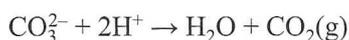
- (a) 1,00 L de  $\text{KMnO}_4$  0,150 M à partir du réactif solide.
- (b) 2,50 L de  $\text{HClO}_4$  0,500 M à partir d'une solution 9,00 M du réactif.
- (c) 400 mL d'une solution 0,0500 M en  $\text{I}^-$  à partir de  $\text{MgI}_2$ .
- (d) 200 mL de  $\text{CuSO}_4$  aqueux à 1,00% (m/v) à partir d'une solution de  $\text{CuSO}_4$  0,218 M.
- (e) 1,50 L de  $\text{NaOH}$  0,215 M à partir du réactif commercial concentré [ $\text{NaOH}$  à 50% (m/m), densité 1,525].
- (f) 1,50 L d'une solution à 12,0 ppm en  $\text{K}^+$  à partir de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  solide.

**\*13-10.** Une solution  $\text{HClO}_4$  a été étalonnée par dissolution de 0,4125 g de  $\text{HgO}$  de qualité étalon primaire dans une solution de  $\text{KBr}$  :



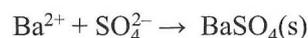
Il a fallu 46,52 mL d'acide pour neutraliser les  $\text{OH}^-$  libérés. Calculez la molarité de  $\text{HClO}_4$ .

**13-11.** Un échantillon de 0,4512 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de qualité étalon primaire a requis 36,44 mL d'une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour atteindre le point de fin de titrage de la réaction



Quelle est la molarité de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ?

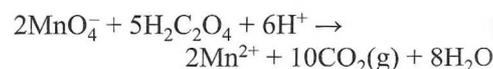
**\*13-12.** Un échantillon de 0,4000 g contenant 96,4% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a été titré par 41,25 mL d'une solution de chlorure de baryum. La réaction est



Calculez la molarité analytique de  $\text{BaCl}_2$  dans la solution.

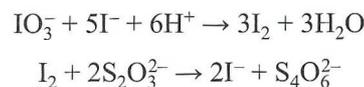
**\*13-13.** Un échantillon de 0,3125 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de qualité étalon primaire a été traité par 40,00 mL d'acide perchlorique dilué. La solution a été portée à l'ébullition pour chasser le  $\text{CO}_2$ , puis l'excès de  $\text{HClO}_4$  a été titré en retour par 10,12 mL de  $\text{NaOH}$  dilué. Dans une autre expérience, 25,00 mL de la même solution de  $\text{NaOH}$  ont été neutralisés par 27,43 mL de  $\text{HClO}_4$ . Calculez les molarités de  $\text{HClO}_4$  et  $\text{NaOH}$ .

**13-14.** Le titrage de 50,00 mL de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,05251 M a requis 36,75 mL d'une solution de permanganate de potassium.



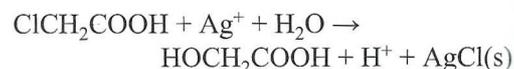
Calculez la molarité de la solution de  $\text{KMnO}_4$ .

**\*13-15.** Le titrage du  $\text{I}_2$  produit à partir de 0,1045 g de  $\text{KIO}_3$  de qualité étalon primaire a requis 30,72 mL de thiosulfate de sodium.



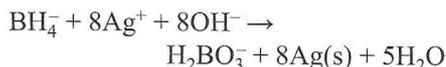
Calculez la concentration du  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**\*13-16.** L'acide monochloracétique ( $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ ), un agent conservateur contenu dans 100,0 mL d'une boisson carbonatée, a été extrait par de l'éther diéthylique et remis en solution aqueuse sous forme de  $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$  par extraction par  $\text{NaOH}$  1 M. Cette solution aqueuse a été acidifiée et traitée par 50,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,04521 M. La réaction est



Après filtration du  $\text{AgCl}$ , le titrage du filtrat et des eaux de lavage a nécessité 10,43 mL d'une solution de  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Le titrage d'un blanc soumis à la totalité de la procédure a consommé 22,98 mL de  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Calculez la masse (en milligrammes) de  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  dans l'échantillon.

13-17. L'analyse de l'ion borohydrate est basée sur sa réaction avec  $\text{Ag}^+$  :



Pour déterminer la pureté d'un échantillon de  $\text{KBH}_4$  qui doit être utilisé en synthèse organique, on dilue 3,213 g du matériau jusqu'à exactement 500,0 mL, on traite une prise de 100,0 mL par 50,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,2221 M, et on titre l'excès d'ions argent par 3,36 mL de  $\text{KSCN}$  0,0397 M. Calculez le pourcentage de pureté du  $\text{KBH}_4$  (53,941 g/mol).

\*13-18. L'arsenic contenu dans un échantillon de 1,010 g de pesticide a été converti en  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  par un traitement approprié. On a ensuite neutralisé l'acide et on a ajouté exactement 40,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,06222 M pour précipiter quantitativement l'arsenic sous forme de  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ . L'excès de  $\text{Ag}^+$  dans le filtrat et les eaux de lavage a été titré par 10,76 mL de  $\text{KSCN}$  0,1000 M. La réaction est



Calculez la fraction massique de  $\text{As}_2\text{O}_3$  dans l'échantillon.

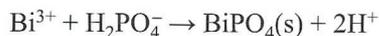
\*13-19. L'Association of Official Analytical Chemists recommande le titrage Volhard pour l'analyse de l'insecticide heptachlore,  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_7$ . Le pourcentage d'heptachlore est donné par

% d'heptachlore =

$$\frac{(\text{mL}_{\text{Ag}} \times c_{\text{Ag}} - \text{mL}_{\text{SCN}} \times c_{\text{SCN}})}{\text{masse d'échantillon}} \times 37,33$$

Que révèle cette équation concernant la stœchiométrie du titrage ?

13-20. Pour libérer Bi d'un échantillon de 0,6423 g contenant un minerai d'eulytine ( $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ), il a fallu le fondre en présence de carbonate. La masse fondue a été dissoute dans de l'acide dilué, après quoi  $\text{Bi}^{3+}$  a été titré par 27,36 mL de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,03369 M. La réaction est



Calculez le pourcentage de pureté de l'eulytine (1112 g/mol) dans l'échantillon.

\*13-21. Une solution de  $\text{Ba(OH)}_2$  a été étalonnée par 0,1175 g d'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (122,12 g/mol) de qualité étalon primaire. Un point de fin de titrage a été observé après addition de 40,42 mL de base.

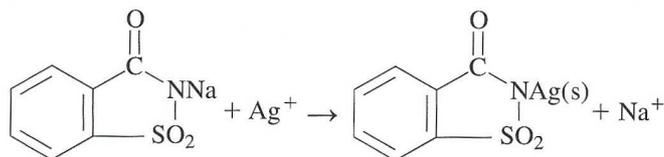
- Calculez la molarité de la base.
- Calculez l'écart-type de la molarité si l'écart-type valait  $\pm 0,2$  mg pour la pesée et  $\pm 0,03$  mL pour la mesure du volume.
- En faisant l'hypothèse d'une erreur de  $-0,3$  mg sur la pesée, calculez l'erreur systématique absolue et relative sur la molarité.

13-22. Une solution de  $\text{Ba(OH)}_2$  0,1475 M a été utilisée pour titrer de l'acide acétique (60,05 g/mol) en solution diluée. Les résultats suivants ont été obtenus.

Échantillon	Volume de l'échantillon/mL	Volume de $\text{Ba(OH)}_2$ /mL
1	50,00	43,17
2	49,50	42,68
3	25,00	21,47
4	50,00	43,33

- Calculez le pourcentage (m/v) moyen d'acide acétique dans l'échantillon.
- Calculez l'écart-type des résultats.
- Calculez l'intervalle de confiance à 90% pour la moyenne.
- Au degré de confiance de 90%, ne faudrait-il pas écarter certains résultats ?
- En faisant l'hypothèse que la burette utilisée pour mesurer le volume d'acide acétique présente une erreur systématique de  $-0,05$  mL pour tous les volumes délivrés, calculez l'erreur systématique sur le résultat moyen.

\*13-23. Un échantillon de 20 comprimés de saccharine soluble a été traité par 20,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,08181 M. La réaction est



Après élimination du solide, le titrage du filtrat et des eaux de lavage a nécessité 2,81 mL de  $\text{KSCN}$  0,04124 M. Calculez la masse moyenne (en mg) de saccharine (205,17 g/mol) dans chaque comprimé.

13-24. (a) Un échantillon de 0,1752 g de  $\text{AgNO}_3$  étalon primaire a été dissous dans 502,3 g d'eau distillée. Calculez la molarité massique de  $\text{Ag}^+$  dans cette solution.

(b) La solution étalon décrite en (a) a été utilisée pour titrer un échantillon de 25,171 g d'une solution de KSCN. Le point de fin de titrage a été obtenu après addition de 23,765 g de la solution de  $\text{AgNO}_3$ . Calculez la molarité massique de la solution de KSCN.

(c) Les solutions décrites en (a) et (b) ont été utilisées pour doser le  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans un échantillon de 0,7120 g. On a ajouté 20,102 g du  $\text{AgNO}_3$  à une solution de l'échantillon, et l'excès de  $\text{AgNO}_3$  a été titré en retour par 7,543 g de la solution de KSCN. Calculez la fraction massique de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans l'échantillon.

**13-25.** On a préparé une solution en dissolvant 10,12 g de  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (277,85 g/mol) dans assez d'eau pour atteindre 2,000 L. Calculez

(a) la concentration analytique molaire de  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$  dans cette solution.

(b) la concentration molaire en  $\text{Mg}^{2+}$ .

(c) la concentration molaire en  $\text{Cl}^-$ .

(d) le pourcentage (m/v) de  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

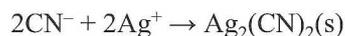
(e) le nombre de millimoles de  $\text{Cl}^-$  dans 25,0 mL de cette solution.

(f) les ppm de  $\text{K}^+$ .

**\*13-26.** Le formaldéhyde contenu dans un échantillon de 5,00 g de produit désinfectant pour semences a été entraîné à la vapeur et la phase aqueuse du distillat a été recueillie dans une fiole jaugée de 500,0 mL. Après mise au trait, une prise de 25,0 mL a été traitée par 30,0 mL de KCN 0,121 M pour transformer le formaldéhyde en cyanohydrine de potassium.

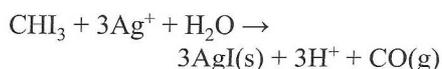


L'excès de KCN a été éliminé par addition de 40,0 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,100 M.



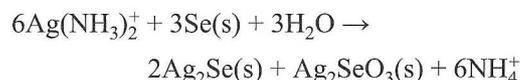
L'excès de  $\text{Ag}^+$  dans le filtrat et les eaux de lavage a été titré par 16,1 mL de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  0,134 M. Calculez le pourcentage de  $\text{CH}_2\text{O}$  dans l'échantillon.

**\*13-27.** L'action d'une solution alcaline de  $\text{I}_2$  sur la warfarine raticide  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (308,34 g/mol) donne naissance à 1 mol d'iodoforme  $\text{CHI}_3$  (393,73 g/mol) par mole de réactif. L'analyse du raticide peut être basée sur la réaction entre  $\text{CHI}_3$  et  $\text{Ag}^+$ .



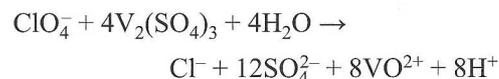
Le  $\text{CHI}_3$  produit à partir d'un échantillon de 13,96 g a été traité par 25,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,02979 M, et l'excès de  $\text{Ag}^+$  a ensuite été titré par 2,85 mL de  $\text{KSCN}$  0,05411 M. Calculez le pourcentage de warfarine dans l'échantillon.

**13-28.** On a traité 5,00 mL d'une suspension aqueuse de sélénium élémentaire par 25,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  ammoniacal 0,0360 M. La réaction est



À la fin de cette réaction, on a ajouté de l'acide nitrique pour dissoudre  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  mais pas  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Le  $\text{Ag}^+$  résultant du  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  dissous et de l'excès de réactif a consommé 16,74 mL de  $\text{KSCN}$  0,01370 M dans un titrage de Volhard. Quelle était la teneur en Se (en milligrammes par millilitre) dans l'échantillon ?

**\*13-29.** Un échantillon de 1,998 g contenant  $\text{Cl}^-$  et  $\text{ClO}_4^-$  a été dissous dans assez d'eau pour obtenir 250,0 mL de solution. Une prise de 50,00 mL a consommé 13,97 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,08551 M pour titrer les  $\text{Cl}^-$ . Une seconde prise de 50,00 mL a été traitée par  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$  pour réduire les  $\text{ClO}_4^-$  en  $\text{Cl}^-$  :



Le titrage de l'échantillon réduit a requis 40,12 mL de la solution de  $\text{AgNO}_3$ . Calculez les pourcentages en  $\text{Cl}^-$  et en  $\text{ClO}_4^-$  dans l'échantillon.

**13-30.** Pour chacun des titrages par précipitation suivants, calculez les concentrations en cation et en anion à l'équivalence, ainsi que les volumes de réactif correspondant à  $\pm 20,00$  mL,  $\pm 10,00$  mL et  $\pm 1,00$  mL de l'équivalence. Construisez une courbe de titrage à partir des données, en portant la fonction p du cation en fonction du volume de réactif.

(a) 25,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,05000 M par  $\text{NH}_4\text{SCN}$  0,02500 M

(b) 20,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,06000 M par KI 0,03000 M

(c) 30,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,07500 M par NaCl 0,07500 M

(d) 35,00 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,4000 M par  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,2000 M

(e) 40,00 mL de  $\text{BaCl}_2$  0,02500 M par  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05000 M

13-13. 0,1799 M en HClO<sub>4</sub> ; 0,1974 M en NaOH

13-15. 0,09537 M

13-16. 116,7 mg d'analyte

13-18. 4,61% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

13-19. La stœchiométrie est 1 : 1, donc un seul des sept chlorures est titré.

13-21. (a) ~~1,19 · 10<sup>-3</sup> M~~ en Ba(OH)<sub>2</sub> (b) 2,2 · 10<sup>-5</sup> M  
(c) erreur relative = -3‰ ; erreur absolue = -3,0 · 10<sup>-5</sup> M

13-23. 15,60 mg de saccharine par comprimé

13-26. 21,5% de CH<sub>2</sub>O

13-27. 0,4348% de warfarine

13-29. 10,60% Cl<sup>-</sup> ; 55,65% ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>

(c) La *précipitation* est un processus au cours duquel une phase solide se forme et se sépare d'une solution lorsque le produit de solubilité d'une espèce chimique est dépassé. La *coprécipitation* est un processus au cours duquel une espèce, normalement soluble, s'incorpore à un précipité durant sa formation.

(e) L'*occlusion* est un type de coprécipitation dans lequel un composé est piégé dans une cavité formée au cours de la croissance rapide de cristaux. La *formation de cristaux mixtes* est un autre type de coprécipitation dans lequel un ion contaminant remplace un ion du réseau cristallin.

12-2. (a) Le *mûrissement* (la maturation) est un processus au cours duquel un précipité est maintenu à chaud dans la solution où il a été formé (la *solution mère*). Le mûrissement permet d'améliorer la pureté et la filtrabilité du précipité.

(c) La *reprécipitation* consiste à dissoudre un précipité pour le reformer ensuite à partir de la nouvelle solution. Comme la concentration en impuretés de la nouvelle solution est moindre, le second précipité est moins affecté par la coprécipitation.

(e) La *couche des contre-ions* est une couche de solution entourant une particule chargée et qui contient un excès d'ions de charge opposée suffisant pour compenser la charge superficielle de la particule.

(g) La *sursaturation* décrit un état instable dans lequel une solution contient une concentration en solution supérieure à celle d'une solution saturée. La sursaturation est réduite par la précipitation de l'excès de soluté.

12-3. Un *agent chélatant* est un composé organique qui contient deux ou plusieurs groupements donneurs d'électrons disposés de telle sorte que la complexation d'un cation par ces groupements entraîne la formation de cycles à cinq ou à six atomes.

12-5. (a) positive (b) l'adsorption d'ions Ag<sup>+</sup> (c) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

12-7. La *peptisation* ramène un colloïde coagulé à son état de dispersion initial lorsqu'on diminue la concentration en électrolyte de la solution en contact avec le précipité. On évite la peptisation d'un colloïde coagulé en le lavant avec une solution d'électrolyte plutôt qu'avec de l'eau pure.

12-9. *M* étant la masse molaire,

$$(a) \text{ masse de SO}_2 = \text{masse de BaSO}_4 \times \frac{M_{\text{SO}_2}}{M_{\text{BaSO}_4}}$$

$$(c) \text{ masse de In} = \text{masse de In}_2\text{O}_3 \times \frac{2M_{\text{In}}}{M_{\text{In}_2\text{O}_3}}$$

$$(e) \text{ masse de CuO} = \text{masse de Cu}_2(\text{SCN})_2 \times \frac{2M_{\text{CuO}}}{M_{\text{Cu}_2(\text{SCN})_2}}$$

$$(i) \text{ masse de Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{masse de B}_2\text{O}_3 \times \frac{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{2M_{\text{B}_2\text{O}_3}}$$

12-10. 60,59% de KCl

12-12. 0,828 g Cu(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

12-14. ~~0,778 g AgI~~

12-18. 17,23% de C

12-20. 41,46% de Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

12-22. 38,74% de NH<sub>3</sub>

12-24. 0,550 g BaSO<sub>4</sub>

12-26. (a) 0,239 g d'échantillon

(b) 0,494 g AgCl

(c) 0,406 g d'échantillon

12-28. 4,72% Cl<sup>-</sup> 27,05% I<sup>-</sup>

12-30. 0,498

12-32. (a) 0,369 g Ba(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (b) 0,0149 g BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O

## Chapitre 13

13-2. (a) La *millimole* est la quantité d'une espèce élémentaire telle que atome, ion, molécule ou électron. Une millimole contient 10<sup>-3</sup> mole ou

$$6,02 \cdot 10^{23} \frac{\text{particules}}{\text{mole}} \times 10^{-3} \frac{\text{mole}}{\text{millimole}} = 6,02 \cdot 10^{20} \frac{\text{particules}}{\text{millimole}}$$

(c) Le *facteur stœchiométrique* est le rapport entre les coefficients stœchiométriques de deux espèces qui figurent dans une équation chimique équilibrée.

13-3. (a) Le *point d'équivalence* d'un titrage est le point où suffisamment de titrant a été ajouté pour que des quantités stœchiométriques d'analyte et de titrant soient en présence. Le *point de fin de titrage* est le point qui signale le point d'équivalence par un changement physique observable.

13-4. La méthode de Fajans de dosage du chlorure implique un titrage direct alors que la méthode de Volhard nécessite deux solutions étalons et une étape de filtration pour éliminer AgCl.

13-5. (a)  $\frac{1 \text{ mol H}_2\text{NNH}_2}{2 \text{ mol I}_2}$  (c)  $\frac{1 \text{ mol Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol H}^+}$

13-6. Contrairement à Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et AgCN, la solubilité de AgI est indépendante du pH. De plus, AgI est moins soluble que AgCN. L'étape de filtration n'est donc pas nécessaire pour le dosage de l'iodure, ce qui n'est pas le cas pour le carbonate ou le cyanure.

13-8. (a) Dissoudre 6,37 g de AgNO<sub>3</sub> dans l'eau et l'amener à 500 mL.

(b) Amener 108,3 mL de HCl 6,00 M à 2,00 L avec de l'eau.

(c) Dissoudre 6,22 g de K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> dans l'eau et l'amener à 750 mL.

(d) Amener 115 mL de BaCl<sub>2</sub> 0,500 M à 600 mL avec de l'eau.

(e) Amener 25,0 mL de réactif commercial à 2,00 L avec de l'eau.

(f) Dissoudre 1,67 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans l'eau et l'amener à 9,00 L.

13-10. 8,190 · 10<sup>-2</sup> M

13-12. 0,06581 M

- \*24-19.** Une solution contenant 8,75 ppm de  $\text{KMnO}_4$  a une transmittance de 0,743 dans une cellule de 1,00 cm à 520 nm. Calculez le coefficient d'absorption molaire de  $\text{KMnO}_4$ .
- 24-20.** Le béryllium(II) forme un complexe avec l'acétylacétone (166,2 g/mol). Calculez le coefficient d'absorption molaire du complexe, sachant qu'une solution à 1,34 ppm a une transmittance de 55,7% dans une cellule de 1,00 cm à 295 nm, la longueur d'onde du maximum d'absorption.
- \*24-21.** À 580 nm, longueur d'onde de son absorption maximale, le complexe  $\text{FeSCN}^{2+}$  a un coefficient d'absorption molaire de  $7,00 \cdot 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Calculez
- l'absorbance d'une solution  $3,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  de ce complexe à 580 nm dans une cellule de 1,00 cm.
  - l'absorbance d'une solution dont la concentration en complexe vaut deux fois celle de (a).
  - la transmittance des solutions décrites en (a) et en (b).
  - l'absorbance d'une solution dont la transmittance est la moitié de celle qui est décrite en (a).
- \*24-22.** Une prise de 5,00 mL d'une solution contenant 5,94 ppm de fer(III) est traitée par un excès de  $\text{KSCN}$  et diluée jusqu'à 50,0 mL. Quelle est l'absorbance de la solution résultante à 580 nm dans une cellule de 2,50 cm ? Voir le problème 24-21 pour la valeur du coefficient d'absorption.
- 24-23.** Une solution contenant le complexe formé par Bi(III) et la thiourée a un coefficient d'absorption molaire de  $9,32 \cdot 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  à 470 nm.
- Quelle est l'absorbance d'une solution  $6,24 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  du complexe à 470 nm dans une cellule de 1,00 cm ?
  - Quelle est la transmittance de la solution décrite en (a) ?
  - Quelle est la concentration molaire du complexe dans une solution qui a l'absorbance décrite en (a) si la mesure a été faite à 470 nm dans une cellule de 5,00 cm ?
- \*24-24.** Le complexe formé entre le Cu(I) et la phénanthroline-1,10 a un coefficient d'absorption molaire de  $7000 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  à 435 nm, la longueur d'onde du maximum d'absorption. Calculez
- l'absorbance d'une solution  $6,77 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  du complexe, mesurée dans une cellule de 1,00 cm à 435 nm.
  - le pourcentage de transmittance de la solution en (a).
  - la concentration d'une solution qui, dans une cellule de 5,00 cm, a la même absorbance que la solution en (a).
  - la longueur du trajet d'absorption à travers une solution  $3,40 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  du complexe permettant d'obtenir une absorbance identique à celle de la solution en (a).
- \*24-25.** On a mis une solution ayant une absorbance « vraie » [ $A = -\log(P/P_0)$ ] de 2,0 dans un spectrophotomètre qui a un pourcentage de lumière parasite ( $P_s/P_0$ ) de 0,75. Quelle absorbance  $A'$  mesurerait-on ? Quel serait le pourcentage d'erreur résultant ?
- 24-26.** Un composé X doit être dosé par spectrophotométrie UV/visible. On construit une courbe d'étalonnage à partir de solutions étalons de X avec les résultats suivants : 0,50 ppm,  $A = 0,24$  ; 1,5 ppm,  $A = 0,36$  ; 2,5 ppm,  $A = 0,44$  ; 3,5 ppm,  $A = 0,59$  ; 4,5 ppm,  $A = 0,70$ . Déterminez la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage et l'écart-type sur  $y$ . Sachant que l'absorbance de la solution inconnue de X vaut 0,48, calculez sa concentration et l'écart-type sur cette concentration. Construisez un graphique de la courbe d'étalonnage et déterminez manuellement la concentration inconnue à partir du graphique.
- \*24-27.** Une méthode courante pour doser le phosphore dans l'urine consiste à traiter l'échantillon, après élimination des protéines, par du molybdène(VI) et à réduire ensuite le complexe 12-molybdophosphate résultant par l'acide ascorbique pour obtenir un composé bleu intense appelé bleu de molybdène. L'absorbance du bleu de molybdène peut être mesurée à 650 nm.

24-19.  $2,33 \cdot 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

24-21. (a) 0,262 (b) 0,525

(c) 54,6% et 29,9% (d) 0,564

24-22. 0,186

24-24. (a) 0,474 (b) 33,6%

(c)  $1,35 \cdot 10^{-5}$  (d) 2,00 cm

24-25.  $A' = 1,81$  ; % erreur = -1,37%

24-27. (a) Pente = 0,206 ; ordonnée à l'origine = 0,024 ; écart-type sur  $y = 0,002366$  ; inconnu = 2,50 ppm P ; écart-type = 0,013 ppm P

(b) 0,135 g

(c) 3,88 mM

A mixture of hydrogen peroxide and hydrazine can be used as a rocket propellant:



- (a) How many moles of  $\text{H}_2\text{O}_2$  react with 0.477 mol of  $\text{N}_2\text{H}_4$ ? (b) How many moles of  $\text{HNO}_3$  can be produced in a reaction of 6.77 g of  $\text{H}_2\text{O}_2$  with excess  $\text{N}_2\text{H}_4$ ? (c) What mass of  $\text{H}_2\text{O}$  can be produced in a reaction of 49.6 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$  with excess  $\text{N}_2\text{H}_4$ ?

Octane, the principal component of gasoline, burns in excess air by the reaction



- (a) Calculate the volume of oxygen gas needed to react with 2.27 mg of  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  given that the density of oxygen is 1.43 g/L under the conditions of the experiment. (b) What volume of air is required in (a), given that air is 21%  $\text{O}_2$  by volume.

What is the limiting reactant in a reaction mixture of 12.0 kg of  $\text{SO}_2$  and 8.0 kg  $\text{H}_2\text{S}$  for the reaction



Butane,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , is used as a relatively cheap, portable heat source (for example, in cigarette lighters). From the combustion of a mixture of 4.66 g of butane and 11.1 L of  $\text{O}_2$  (density, 1.43 g/L),



- 12.7 g of  $\text{CO}_2$  was collected. (a) What is the percentage yield? (b) Calculate the mass of excess reactant.

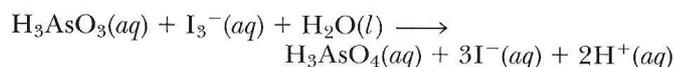
Fructose is a type of sugar that occurs in fruit and is the principal compound responsible for the sweetness of honey. Analysis of a 2.0-g sample showed it to contain 0.80 g C, 1.06 g O, and the remainder hydrogen. (a) What is the empirical formula of fructose? (b) Given that the molar mass of fructose is 180 g/mol, determine the molecular formula of the compound.

- (a) Determine the mass of anhydrous copper(II) sulfate that must be used to prepare 250 mL of a 0.20 M  $\text{CuSO}_4(aq)$  solution. (b) Determine the mass of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  that must be used to prepare 250 mL of a 0.20 M  $\text{CuSO}_4(aq)$  solution.

A forensic chemist needed to determine the concentration of HCN in the blood of a suspected homicide victim and decided to titrate a diluted sample of the blood with iodine using the reaction



A diluted blood sample of volume 15.00 mL was titrated to the stoichiometric point with 5.21 mL of an  $\text{I}_3^-$  solution. The molar concentration of the  $\text{I}_3^-$  solution was determined by titrating it against arsenic(III) oxide,  $\text{As}_4\text{O}_6$ , which in solution forms arsenious acid,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ . A volume of 10.42 mL of the triiodide solution was needed to reach the stoichiometric point on a 0.122-g sample of  $\text{As}_4\text{O}_6$  in the reaction



- (a) What is the molar concentration of the triiodide solution? (b) What is the molar concentration of HCN in the blood sample?

A vitamin C tablet was analyzed to determine whether it did in fact contain, as the manufacturer claimed, 1.0 g of the vitamin. A tablet was dissolved in 100.00 mL of water and a 10.0-mL sample was titrated with iodine (as potassium triiodide). It required 10.1 mL of 0.0521 M  $\text{I}_3^-$  to reach the stoichiometric point in the titration. Given that 1 mol  $\text{I}_3^- = 1$  mol vitamin C in the reaction, is the manufacturer's claim correct? The molar mass of vitamin C is 176 g/mol.

A solution of hydrochloric acid was prepared by measuring 10.00 mL of the concentrated acid into a 1.000-L volumetric flask and adding water up to the mark. Another solution was prepared by adding 0.530 g of anhydrous sodium carbonate to a 100.0-mL volumetric flask and adding water up to the mark. Then, 25.00 mL of the latter solution was pipeted into a flask and titrated with the diluted acid. The stoichiometric point was reached after 26.50 mL of acid had been added. (a) Write the balanced equation for the reaction of  $\text{HCl}(aq)$  with  $\text{Na}_2\text{CO}_3(aq)$ . (b) What is the molar concentration of the original hydrochloric acid?

3,34 mol  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 0,0569 mol  $\text{HNO}_3$ ; 0,0300 g  $\text{H}_2\text{O}$   
0,00556 L  $\text{O}_2$ ; 0,0265 L air  
 $\text{H}_2\text{S}$   
94,8%; 0,23 g  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  in excess (or 0,47)

$\text{COH}_2$ ;  $\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_{12}$  8,0 g  $\text{CuSO}_4$ ; 12,5g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
0,118 mol/L  $\text{I}_3^-$ ; 0,0412 mol/L HCN  
Difference 7% compare to the manufacturer claim  
0,05 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 9,43 mol/L HCl

# Prerequis groupes fonctionnels

1-3-7-9-11-19-21-29-31-35-37-41-45-49

## Functional Groups

**24.1** Write the formula of the functional groups characteristic of (a) amines; (b) alcohols; (c) carboxylic acids; (d) aldehydes.

**24.2** Name each functional group:

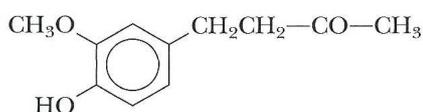
- (a) —O—
- (b) —CO—
- (c) —NO<sub>2</sub>
- (d) —Cl

**24.3** Write the general formula for each family of compounds, using R— to denote an aliphatic group and Ar— to denote an aromatic group (if necessary): (a) an alcohol; (b) an ether; (c) an acid; (d) a primary amine.

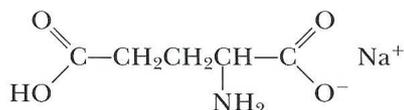
**24.4** Write the formula for the simplest aliphatic compound of the following class: (a) a ketone; (b) an alcohol; (c) a secondary amine; (d) a carboxylic acid.

**24.5** List the functional groups present in (a) vanillin (**10**), the compound responsible for the flavor of vanilla; (b) carvone (**11**), which is responsible for the flavor of spearmint.

**24.6** Identify the functional groups present in (a) zingerone, the pungent, hot component of ginger:



(b) monosodium glutamate, a flavor enhancer,



## The Hydroxyl Group

**24.7** Write the formula of the following compounds and state whether each one is a primary, secondary, or tertiary alcohol or a phenol: (a) *p*-hydroxybenzoic acid; (b) 2-butanol; (c) 1-butanol.

**24.8** Write the formula of the following compounds and state whether each one is a primary, secondary, or tertiary alcohol or a phenol: (a) 2-methyl-2-propanol; (b) 1-propanol; (c) *o*-hydroxytoluene.

**24.9** Name the following as alcohols and identify each as primary, secondary, or tertiary: (a) CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>; (b) HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; (c) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

**24.10** Name the following as alcohols and identify each as primary, secondary, or tertiary:

- (a) CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH
- (b) CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OH
- (c) HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

**24.11** Name the compounds:

- (a) CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>
- (b) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub>
- (c) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

**24.12** Write the formulas of (a) methylethyl ether; (b) 2-propylmethyl ether; (c) dimethyl ether.

**24.13** Name the products of the reaction that occurs when (a) ethanol is heated with concentrated sulfuric acid; (b) ethanol is heated with hydrochloric acid; (c) *tert*-butyl alcohol (2-methyl-2-propanol) is heated with hydrobromic acid.

**24.14** Name the products of the reaction that occurs when (a) 2-butanol is heated with concentrated sulfuric acid; (b) 2-butanol is heated with hydrobromic acid; (c) 2-propanol is heated with hydrobromic acid.

**24.15** Write the formulas of the principal products of the reaction that occurs when (a) ethylene glycol (1,2-ethanediol) is heated with stearic acid; (b) ethanol is heated with oxalic acid; (c) phenol is mixed with an excess of chlorine in aqueous solution.

**24.16** Write the formulas of the principal products of the reaction that occurs when (a) 1-butanol is heated with propanoic acid; (b) glycerol (1,2,3-propanetriol) is heated with benzoic acid; (c) phenol is mixed with sodium hydroxide in aqueous solution.

**24.17** Name and write the formula of the principal product formed by the action of sodium dichromate on 1-propanol in an acidic organic solution.

**24.18** Name and write the formula of the principal product formed by the action of sodium dichromate on 2-propanol in an acidic organic solution.

## Aldehydes and Ketones

**24.19** Identify each compound as an aldehyde or ketone and give its systematic name: (a) HCHO; (b) CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>; (c) (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO.

**24.20** Identify each compound as an aldehyde or ketone and give its systematic name: (a) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO; (b) *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO; (c) (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>.

**24.21** Write the chemical formulas of (a) methanal; (b) propanone; (c) 2-heptanone.

**24.22** Write the chemical formulas of (a) 2-ethyl-2-methylpentanal; (b) 3,5-dihydroxy-4-octanone; (c) octanal.

**24.23** Suggest an alcohol that could be used for the preparation of each of the following compounds and indicate how the reaction would be carried out: (a) ethanal; (b) 2-octanone; (c) 5-methyloctanal.

**24.24** Suggest an alcohol that could be used for the preparation of each of the following compounds and indicate how the reaction would be carried out: (a) methanal; (b) propanone; (c) 5-methyl-6-decanone.

**24.25** By analogy with the behavior of glucose and fructose, suggest what product is formed when methanol and (a) acetaldehyde or (b) acetone are mixed.

**24.26** Lithium aluminum hydride,  $\text{LiAlH}_4$ , is a reducing agent for the carbonyl group but not for the  $\text{C}=\text{C}$  double bond. Name the products formed (and give their structural formulas) when it is used to reduce (a) 3-hexanone; (b) octa-5,7-dienal; (c) ethylcyclohexa-2,6-dione.

**24.27** Suggest a method for preparing acetaldehyde from limestone, water, and coke.

**24.28** Write the products of the reaction between propanal and sodium cyanide in the presence of sulfuric acid.

### The Carboxyl Group

**24.29** Give the systematic names of (a)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ; (c)  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ .

**24.30** Give the systematic names of (a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ; (b)  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ ; (c)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ .

**24.31** Write the structural formulas of (a) benzoic acid; (b) 2-methylbutanoic acid; (c) oxalic acid (ethanedioic acid).

**24.32** Write the structural formulas of (a) propanoic acid; (b) 2,2-dichlorobutanoic acid; (c) 2,2,2-trifluoroethanoic acid.

**24.33** Suggest a method of preparing (a) ethanoic acid and (b) 2-methylbutanoic acid from an alcohol.

**24.34** Suggest a method of preparing (a) benzoic acid and (b) ethanedioic acid from an alcohol or phenol.

**24.35** Consider the following set of data:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{p}K_a = 4.74$ ;  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ,  $\text{p}K_a = 2.85$ ;  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ ,  $\text{p}K_a = 1.29$ ;  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{p}K_a = 0.52$ . Suggest an explanation for the trend in the acid ionization constants.

**24.36** Which solution has a lower pH, 0.010 M  $\text{CH}_2\text{FCOOH}(aq)$  or 0.010 M  $\text{CF}_3\text{COOH}(aq)$ ? Give your reasoning.

**24.37** Write the formula of the principal product formed from the reaction of benzoic acid with 2-propanol.

**24.38** Write a balanced equation for the reaction between methanol and octanoic acid.

**24.39** What is the formula of the polymer formed from the reaction of oxalic acid (ethanedioic acid) with 1,4-dihydroxybutane?

**24.40** Write the structural formula of the compound formed from the reaction of terephthalic acid (*p*-benzenedioic acid) and 2-propanol.

**24.41** You are given samples of an aldehyde, a ketone, and a carboxylic acid. State clearly, with chemical equations, how you could distinguish the compounds.

**24.42** Suggest an experimental method of showing that in ester formation, the oxygen atom in the eliminated water molecule comes from the carboxyl group. Does the process of amide formation shed any light on the details of the esterification reaction?

**24.43** Explain the process of condensation polymerization. How might the polymer obtained from benzene-1,2-dicarboxylic acid differ from Dacron?

**24.44** Suggest a reason why a condensation polymer (like any polymer) might not have a definite molar mass. How would that affect the osmotic measurement of its apparent molar mass?

### Amines and Amides

**24.45** Give the systematic names of the following amines and classify them as primary, secondary, or tertiary: (a)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ; (b)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ; (c) *o*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ .

**24.46** Write the formulas of the following amines and classify them as primary, secondary, or tertiary: (a) *o*-methylphenylamine; (b) triethylamine; (c) tetraethylammonium ion.

**24.47** Write the formula of the product from the reaction of (a) methylamine with hydrogen chloride; (b) ethanoic acid with diethylamine; (c) aniline (phenylamine) with bromine; (d) propanoic acid and 1,4-butanediamine.

**24.48** Suggest a method for the production of butylamine from (a) 1-bromobutane; (b) 1-butene; (c) 1-butanol.

**24.49** Write the formula of the polymer formed from the reaction of oxalic acid (ethanedioic acid) with 1,4-butanediamine.

**24.50** Write the structural formula of the product formed from a reaction between terephthalic acid (*p*-benzenedioic acid) and diethylamine.

**24.51** Deduce the structure of putrescine ( $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$ ) from the fact that it can be formed from 1,2-dibromoethene by reaction with KCN, which gives a compound of formula  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ , followed by reduction with sodium and ethanol.

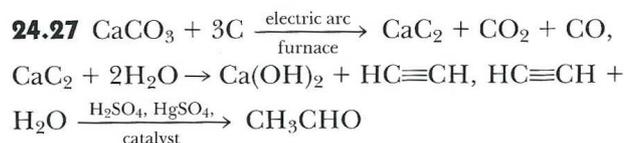
**24.52** The  $\text{p}K_a$  values of the conjugate acids of ammonia and methylamine are 9.25 and 10.64, respectively. What does this mean in terms of the relative strengths of the parent compounds as bases? Suggest an explanation of the difference.

**24.19** (a) Aldehyde, methanal (b) Ketone, propanone (c) Ketone, 3-pentanone

**24.21** (a) HCHO (b) CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>  
(c) CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COCH<sub>3</sub>

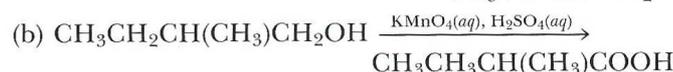
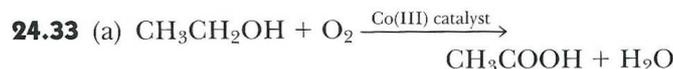
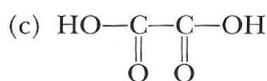
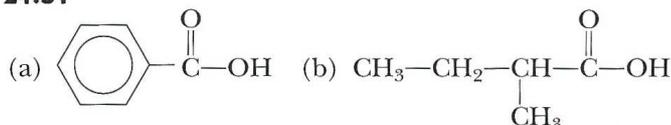
**24.23** (a) Ethanol (b) 2-Octanol  
(c) 5-Methyl-1-octanol These reactions can be accomplished with an oxidizing agent such as acidified sodium dichromate.

**24.25** (a) Hemiacetal (b) Hemiketal



**24.29** (a) Ethanoic acid (b) Butanoic acid  
(c) 2-aminoethanoic acid

**24.31**

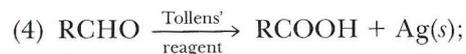
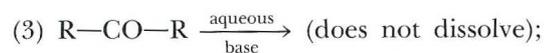
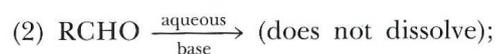
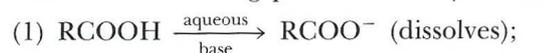


**24.35** Cl is more electronegative than H. The electronegative Cl can attract the pair of electrons in the O—H bond, thus weakening the bond so that the H<sup>+</sup> ion may break away. The more Cl's there are, the more readily this can occur.

**24.37** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

**24.39**  $\text{HOOC—CO—[OCH}_2\text{(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_2\text{—COO—CO—]}_n\text{OCH}_2\text{(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_2\text{OH}$

**24.41** The following procedures may be used:



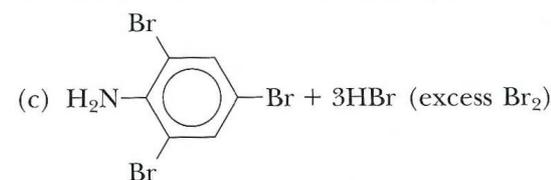
(5)  $\text{R—CO—R} \xrightarrow[\text{reagent}]{\text{Tollens'}}$  (no reaction). (1), (2), and (3) distinguish the carboxylic acid from the aldehyde and ketone; (4) and (5) distinguish the aldehyde and ketone from each other.

**24.43** 1,2-Benzenedicarboxylic acid reacts with ethylene glycol. The properties of these two polymers would be similar except that “Dacron,” due to its

more linear molecular structure, can probably be more readily spun into yarn.

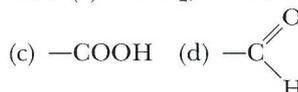
**24.45** (a) Methylamine, primary (b) Diethylamine, secondary (c) *o*-methylaniline or *o*-methylphenylamine, primary

**24.47** (a) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (b) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCOCH<sub>3</sub>



(d) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NHCOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

**24.1** (a) —NH<sub>2</sub>, —NHR or —NR<sub>2</sub> (b) —OH



**24.3** (a) R—OH (b) R—O—R (c) R—COOH  
(d) R—NH<sub>2</sub>

**24.5** (a) Hydroxyl (alcohol or phenol), methoxyl (ether), carbonyl (aldehyde) (b) Alkyl, carbonyl, alkyl

**24.7** (a)  phenol (also carboxylic acid)

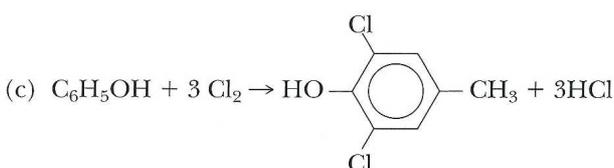
(b) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>, secondary alcohol  
(c) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, primary alcohol

**24.9** (a) 2-Propanol, secondary (b) 1-Propanol, primary (c) 2-Methyl-2-pentanol, tertiary

**24.11** (a) Dimethyl ether (b) Ethyl methyl ether  
(c) Diethyl ether

**24.13** (a) Ethene (ethylene) and water  
(b) Chloroethane (ethyl chloride) and water  
(c) *tert*-Butylbromide (2-bromo-2-methylpropane) and water

**24.15** (a)  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
(b)  $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{HOCCOOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOC}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3) + 2\text{H}_2\text{O}$



**24.17** Propanal, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO