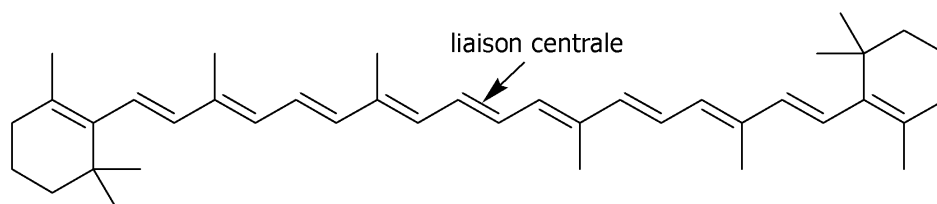


Epreuve Spécifique de Physique-Chimie - Partie Chimie

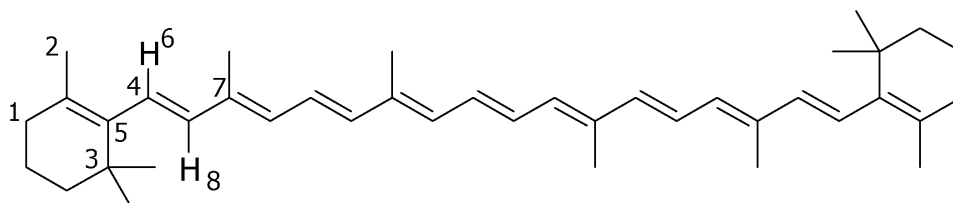
(Filière PCSI - option PC)

Partie A : Autour du β -carotène

A.1 Etude de la structure du β -carotène

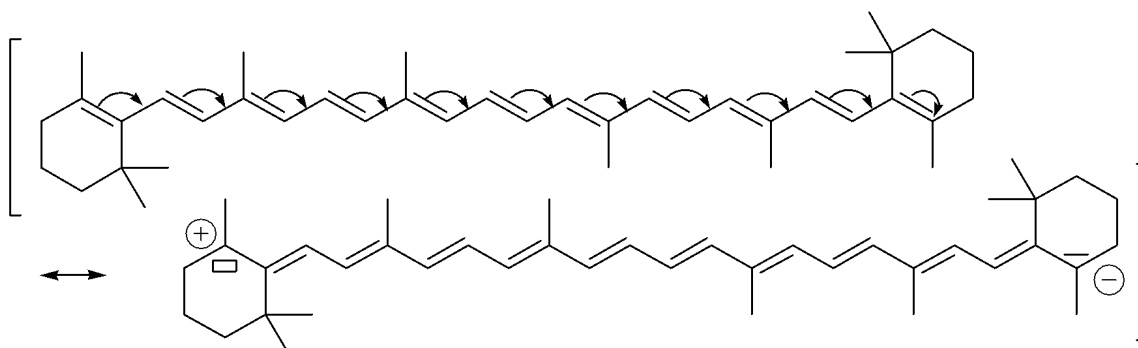


- Q1. La molécule de β -carotène ci-dessus est achirale car :
- elle possède un plan de symétrie dans l'une de ses conformations, le plan dans lequel se trouvent toutes les doubles liaisons ;
 - *ou bien* : elle possède un centre de symétrie dans l'une de ses conformations, le milieu de la liaison centrale.
- Q2. La formule type selon la méthode VSEPR est AX_3E_0 , ce qui permet de prévoir une géométrie trigonale plane.
- Q3. La configuration peut être précisée à l'aide de stéréodescripteurs obtenus par classement des substituants des carbones deux à deux selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog :
- $1 > 2 ; 3 > 4 ; 5 > 6 ; 7 > 8$; avec ">" qui signifie "est prioritaire sur"

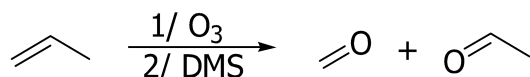


Pour la (1), le stéréodescripteur est Z, et pour la (2), le stéréodescripteur est E.

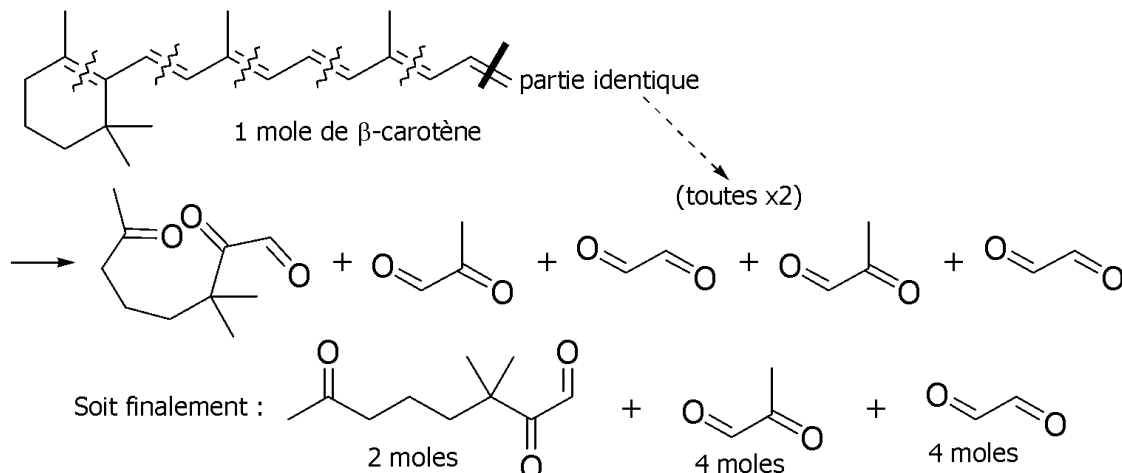
- Q4. A partir de la représentation de Lewis qui ne présente pas de charges formelles, on peut symboliser la conjugaison de la molécule par une formule mésomère dont les charges formelles sont aussi éloignées que possible.



- Q5. L'ozonolyse se fait en deux temps : l'ajout d'ozone à proprement parler (ou ozonation), suivie d'un traitement en milieu réducteur (c'est le cas avec le DMS ou diméthylsulfure) ou oxydant. Par exemple :



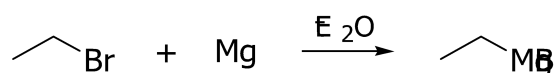
- Q6. Avec un traitement réducteur, il suffit formellement de casser complètement chacune des doubles liaisons et d'ajouter un oxygène (carbonyle) sur chacun des carbones préalablement liés dans le substrat. La molécule ayant un centre de symétrie, il suffit de considérer la moitié de la molécule et de doubler le nombre chacune des molécules obtenues finalement :



A.2 Synthèse "Roche"

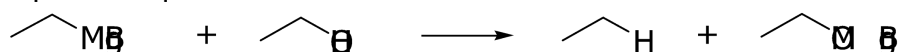
- Q7. Il faut un montage de préparation et de manipulation d'une solution d'organomagnésien :
- port de gants et de lunettes de protection ;
 - montage à reflux ;
 - solvant et réactifs anhydres ou séchés, verrerie sèche ; en effet un organomagnésien est détruit par l'eau ;
 - dans l'idéal, montage sous atmosphère inerte (flux de diazote N_2 ou argon Ar) ; en effet un organomagnésien est détruit par l'eau et le dioxyde de carbone de l'air (même s'il y en a peu pour ce dernier) ; en pratique, souvent seulement une garde desséchante contenant du chlorure de calcium anhydre.

Bilan de la synthèse :



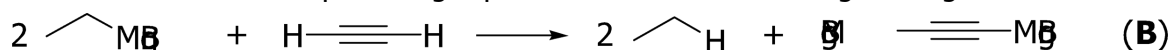
Un étheroxyde (ici l'éther diéthylique noté Et_2O) est préférable pour solvater efficacement un organomagnésien, car il y a stabilisation par formation d'un adduit de Lewis.

- Q8. Il se produit une réaction acido-basique, car l'organomagnésien est une base suffisamment forte pour déprotoner quantitativement un alcool :

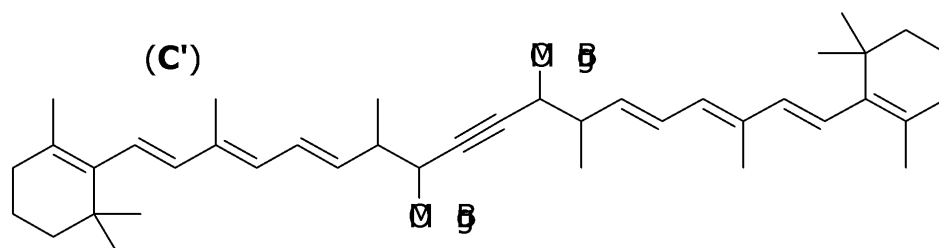


Dans ce cas, l'éthane formé se dégage probablement de la solution sous forme de gaz.

- Q9. Il s'agit alors d'une double réaction acido-basique, car les hydrogènes de l'éthyne (acétylène) sont suffisamment acides pour réagir quantitativement avec un organomagnésien :

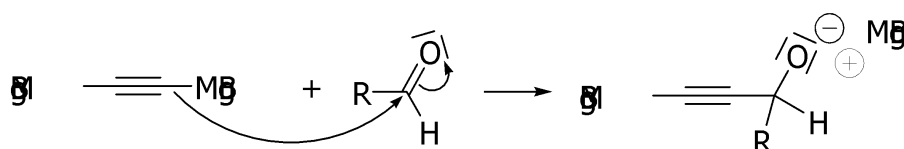


- Q10. **C'** est obtenu par une double addition nucléophile sur chacune des molécules **A** :

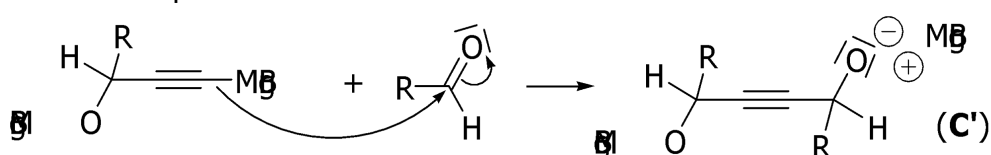


Q11. Le schéma réactionnel est le suivant, dans lequel **B** joue le rôle d'un nucléophile :

- 1^{ère} addition nucléophile.



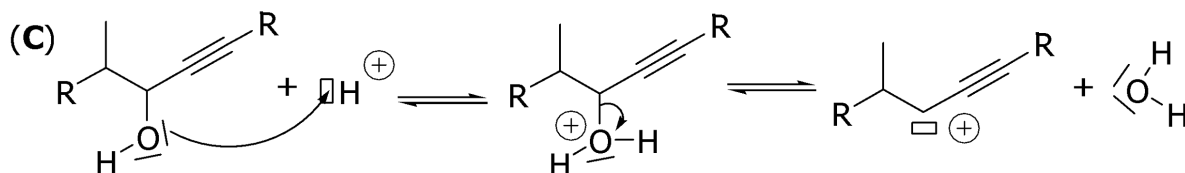
- 2nde addition nucléophile.



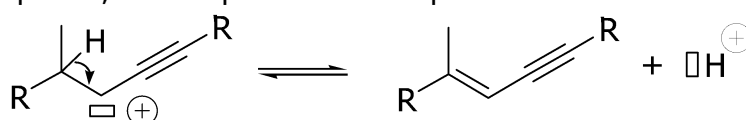
Q12. Le passage de **C** à **D** est une double déshydratation intramoléculaire d'un diol en milieu acide. Il s'agit aussi d'une β -élimination. Dans ce cas, un chauffage modéré suffit à réaliser la réaction car le produit obtenu (le β -carotène) est conjugué donc particulièrement stable : la réaction est favorisée thermodynamiquement.

Q13. Utilisons une notation simplifiée pour le substrat **C**. La réaction est catalysée par H^+ et procède selon un mécanisme E1.

- Protonation, puis formation d'un carbocation.



- Elimination d'un proton, le seul qui se trouve en β du carbone fonctionnel.

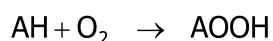


A.3 Mécanisme d'oxydation du β -carotène

Remarque : L'espèce radicalaire de formule $^{\bullet}O_2H$ est très réactive : il s'agit sans doute d'un intermédiaire réactionnel (IR), qui est formé, mais ne semble pas être consommé au cours du mécanisme proposé. Le mécanisme proposé est donc incomplet !

Q14. Il s'agit d'un mécanisme en chaîne ou mécanisme en séquence fermée, dans lequel la séquence (2)+(3) correspond à la boucle de propagation (ou maillon de la chaîne). L'acte élémentaire (1) est donc l'amorçage (ou initiation) et le (4) la rupture (ou terminaison).

Q15. Dans un mécanisme en chaîne, le bilan de la réaction est celui obtenu dans la boucle de propagation. Il s'agit donc de sommer les actes élémentaires (2) et (3) pour obtenir :



Q16. Il est sous-entendu dans l'énoncé qu'il faut considérer des vitesses volumiques. Soit v la

$$v = \frac{d[\text{AOOH}]}{dt}$$

vitesse (volumique) de la réaction :

Q17. L'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) revient à considérer qu'un IR est consommé sitôt formé, de telle sorte que sa concentration reste toujours très faible et approximativement constante. On peut alors négliger la vitesse de formation de l'IR devant

$$\frac{d[\text{IR}]}{dt} \approx 0$$

les autres vitesses mises en jeu, ce que l'on écrit formellement :

$$v = \frac{d[\text{AOOH}]}{dt} = v_3 = k_3[\text{AH}][\text{AO}_2^\bullet] \quad , \text{ vitesse de l'acte élémentaire (3).}$$

Il s'agit alors d'exprimer $[\text{AO}_2^\bullet]$ en utilisant l'AEQS.

Remarque : L'AEQS n'est pas applicable à l'IR $^\bullet\text{O}_2\text{H}$ car son devenir n'est pas précisé dans le mécanisme.

$$\frac{d[\text{A}^\bullet]}{dt} \approx 0 = v_1 - v_2 + v_3 \quad \text{et} \quad \frac{d[\text{AO}_2^\bullet]}{dt} \approx 0 = v_2 - v_3 - 2v_4$$

En sommant membres à membres les égalités : $v_1 - 2v_4 = 0 \Rightarrow v_1 = 2v_4$.

$$\text{Soit : } v_1 = 2v_4 \text{ et } v_2 = v_1 + v_3$$

L'égalité $v_1 = 2v_4$ nous permet d'exprimer $[\text{AO}_2^\bullet]$:

$$v_1 = 2v_4 \Rightarrow k_1[\text{AH}][\text{O}_2] = 2k_4[\text{AO}_2^\bullet]^2 \Rightarrow [\text{AO}_2^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}[\text{AH}]^{1/2}[\text{O}_2]^{1/2}$$

$$v = k_3[\text{AH}][\text{AO}_2^\bullet] \Rightarrow v = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}[\text{AH}]^{3/2}[\text{O}_2]^{1/2}$$

D'où finalement :

Q18. D'après la loi de vitesse obtenue, la réaction admet un ordre global 2, avec pour ordres partiels 3/2 par rapport à AH et 1/2 par rapport à O_2 .

Q19. Par identification avec la probable loi de vitesse expérimentale $v = k[\text{AH}]^{3/2}[\text{O}_2]^{1/2}$, la

$$k = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} = k_3 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2}$$

constante de vitesse globale a pour expression :

Q20. Soit la relation d'Arrhenius valable pour chaque réaction, avec E_a l'énergie d'activation et A le

$$\text{facteur préexponentiel : } k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{ou} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$k = k_3 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} \Rightarrow \ln k = \ln \left(k_3 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} \right) \Rightarrow \ln k = \ln k_3 + \frac{1}{2} \ln k_1 - \frac{1}{2} \ln k_4 - \frac{1}{2} \ln 2$$

$$\Rightarrow \ln A - \frac{E_a}{RT} = \ln A_3 - \frac{E_{a,3}}{RT} + \frac{1}{2} \left(\ln A_1 - \frac{E_{a,1}}{RT} \right) - \frac{1}{2} \left(\ln A_4 - \frac{E_{a,4}}{RT} \right) - \frac{1}{2} \ln 2$$

$$\Rightarrow \left(\ln A - \ln A_3 - \frac{1}{2} \ln A_1 + \frac{1}{2} \ln A_4 + \frac{1}{2} \ln 2 \right) - \frac{1}{RT} \times \left(E_a - E_{a,3} - \frac{1}{2} E_{a,1} + \frac{1}{2} E_{a,4} \right) = 0$$

L'égalité est valable quelle que soit la température, donc nécessairement :

$$\Rightarrow \ln A - \ln A_3 - \frac{1}{2} \ln A_1 + \frac{1}{2} \ln A_4 + \frac{1}{2} \ln 2 = 0 \quad \text{et} \quad E_a - E_{a,3} - \frac{1}{2} E_{a,1} + \frac{1}{2} E_{a,4} = 0$$

$$\text{Soit : } \ln A - \ln A_3 - \frac{1}{2} \ln A_1 + \frac{1}{2} \ln A_4 + \frac{1}{2} \ln 2 = 0 \Rightarrow \ln A = \ln \left(A_3 \sqrt{\frac{A_1}{2A_4}} \right) \Rightarrow A = A_3 \sqrt{\frac{A_1}{2A_4}}$$

$$\text{Et : } E_a - E_{a,3} - \frac{1}{2} E_{a,1} + \frac{1}{2} E_{a,4} = 0 \Rightarrow E_a = E_{a,3} + \frac{1}{2} E_{a,1} - \frac{1}{2} E_{a,4}$$

$$\text{AN : } A = 7.10^5 \sqrt{\frac{8.10^{13}}{2 \times 20}} = 7.10^5 \sqrt{\frac{10^{13}}{5}} = \frac{7.10^5}{\sqrt{5}} 10^{\frac{13}{2}} = \frac{7.10^5}{\sqrt{5}} 10^{\frac{12}{2}} \sqrt{10} = 7.10^5.10^6 \sqrt{2}$$

$$\Rightarrow \text{Soit } A = 7 \times 1,41.10^{11} = 9,9.10^{11} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ soit encore } A = 1.10^{12} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{Et } E_a = 3.10^4 + \frac{1}{2} \times 2.10^5 - \frac{1}{2} \times 2.10^4 = 3.10^4 + 10.10^4 - 10^4 = 12.10^4 \text{ soit}$$

$$E_a = 12.10^4 \text{ J.mol}^{-1}$$

Q21. Nous avons toujours la vitesse de la réaction : $v = \frac{d[\text{AOOH}]}{dt} = v_3 = k_3[\text{AH}][\text{AO}_2^\bullet]$. Et il faut dans ce cas aussi exprimer $[\text{AO}_2^\bullet]$ en utilisant l'AEQS.

Remarque : L'AEQS n'est toujours pas applicable à l'IR $^\bullet\text{O}_2\text{H}$ car son devenir n'est pas précisé dans le mécanisme.

$$\frac{d[\text{A}^\bullet]}{dt} \approx 0 = v_1 - v_2 + v_3 \quad \text{et} \quad \frac{d[\text{AO}_2^\bullet]}{dt} \approx 0 = v_2 - v_3 - 2v_4 + v_5$$

En sommant membres à membres les égalités : $v_1 + v_5 = 2v_4$ et $v_2 = v_1 + v_3$

L'égalité $v_1 + v_5 = 2v_4$ nous permet d'exprimer $[\text{AO}_2^\bullet]$:

$$v_1 + v_5 = 2v_4 \Rightarrow k_1[\text{AH}][\text{O}_2] + k_5[\text{AOOH}][\text{O}_2] = 2k_4[\text{AO}_2^\bullet]^2$$

$$\Rightarrow [\text{AO}_2^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1[\text{AH}][\text{O}_2] + k_5[\text{AOOH}][\text{O}_2]}{2k_4}} \Rightarrow v = k_3[\text{AH}] \sqrt{\frac{k_1[\text{AH}][\text{O}_2] + k_5[\text{AOOH}][\text{O}_2]}{2k_4}}$$

Q22. La loi de vitesse obtenue montre dans ce cas que la réaction n'admet pas d'ordre. Initialement, c'est-à-dire aux temps très courts, le produit AOOH n'est pas formé en quantité importante et on peut considérer que : $k_1[\text{AH}] \gg k_5[\text{AOOH}]$. Dans ce cas :

$$v \approx k_3[\text{AH}] \sqrt{\frac{k_1[\text{AH}][\text{O}_2]}{2k_4}} = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{AH}]^{3/2} [\text{O}_2]^{1/2}$$

et l'on retrouve un ordre initial égal à 2.

La vitesse (courante) montre que lorsque la concentration en produit AOOH augmente, la vitesse de la réaction augmente. Au fur et à mesure que la réaction avance, elle est d'autant plus rapide : elle est donc autocatalysée.

Partie B : Trois approches du dosage d'un mélange d'acides

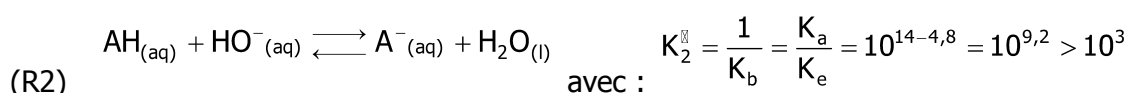
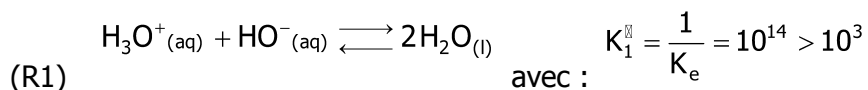
B.1 Dosage pH-métrique

Q23. Il ne faut pas oublier le pH-mètre, qui n'est rien d'autre qu'un millivoltmètre (potentiomètre).

L'électrode de verre a un potentiel qui dépend de la concentration en ion oxonium dans la solution, c'est donc l'électrode de mesure pour le pH.

L'électrode ECS (électrode au calomel saturée en KCl) a un potentiel constant, c'est-à-dire qui ne dépend pas de la composition de la solution dans le bécher, c'est donc l'électrode de référence.

- Q24. L'étalonnage du pH-mètre est nécessaire afin que la tension mesurée entre les électrodes soit convertie justement en valeur de pH. En effet, l'électrode de verre a un potentiel qui est fonction affine du pH donc la tension mesurée l'est aussi : $U = a + b \text{ pH}$. Les constantes a et b sont propres au matériel utilisé, ce qui rend un étalonnage nécessaire pour que la conversion de U en pH soit juste.
- Q25. Préalablement au titrage, l'acide chlorhydrique est un acide fort donc entièrement dissocié : on peut considérer qu'il s'agit d'ion oxonium à la concentration C_1 . Notons AH la formule chimique de l'acide éthanöïque. Les équations des réactions de titrage sont donc :



Les valeurs des constantes d'équilibre sont assez élevées : les réactions sont quantitatives.

- Q26. Le suivi pH-métrique met en évidence deux sauts de pH, même si le premier n'est pas très marqué, donc deux équivalences correspondant chacune à l'une des réactions.

A la 1^{ère} équivalence ($V = V_{E1}$), les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction (R1) : $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HO}^-, \text{éq1}} \Rightarrow C_1 V_0 = C_B V_{E1}$.

A la 2^{nde} équivalence, ($V = V_{E2}$), les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction (R2), mais il faut tenir compte de la soude versée à la 1^{ère} équivalence : $n_{\text{AH}} = n_{\text{HO}^-, \text{éq2}} - n_{\text{HO}^-, \text{éq1}} \Rightarrow C_2 V_0 = C_B V_{E2} - C_B V_{E1}$.

$$\text{Et donc : } C_1 = \frac{C_B V_{E1}}{V_0} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{C_B (V_{E2} - V_{E1})}{V_0}$$

$$\text{AN : } C_1 = \frac{0,100 \times 10}{25,0} = \frac{1}{25} \quad \text{soit} \quad C_1 = 0,040 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{et } C_2 = \frac{0,100 \times (27,6 - 10)}{25,0} = \frac{176}{25} \cdot 10^{-2} \approx \frac{175}{25} \cdot 10^{-2} \quad \text{soit} \quad C_2 = 0,070 \text{ mol.L}^{-1}$$

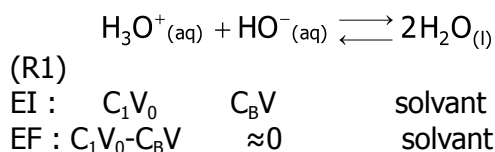
- Q27. A la seconde demi-équivalence, seule la moitié de la soude nécessaire pour neutraliser AH a

été versée, donc $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$ et $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$. Le volume de soude

$$\text{versé vaut alors : } V = V_{E1} + \frac{V_{E2} - V_{E1}}{2} = \frac{V_{E2} + V_{E1}}{2} \quad \text{soit} \quad V = 18,8 \text{ mL}.$$

B.2 Méthode de Gran

- Q28. Avant la 1^{ère} équivalence, HO^- est le réactif limitant de la réaction (R1) que l'on considère quantitative. Construisons un tableau d'avancement :



La concentration se déduit en divisant la quantité de matière par le volume total de la

$$\text{solution dans le bécher : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = \frac{C_1 V_0 - C_B V}{2V_0 + V}$$

$$\text{Q29. } \Rightarrow (2V_0 + V) \cdot 10^{-\text{pH}} = C_1 V_0 - C_B V$$

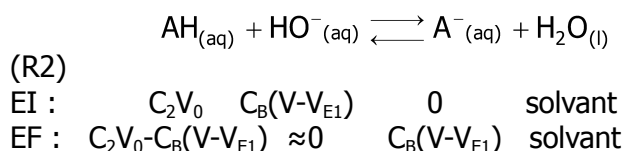
La fonction $(2V_0 + V) \cdot 10^{-\text{pH}} = f(V)$ est donc affine, ce qui se traduit graphiquement par une droite moyenne à partir des points de mesure, dont le coefficient directeur est égale à $(-C_B)$.

De plus, quand $V = V_{E1}$, on a $(2V_0 + V) \cdot 10^{-\text{pH}} = C_1 V_0 - C_B V_{E1} = 0$ (voir Q26), donc la droite moyenne coupe l'axe des abscisses quand $V = V_{E1}$, c'est-à-dire à la 1^{ère} équivalence.

Q30. L'intersection de la droite moyenne avec l'axe des abscisses a lieu pour $V = V_{E1} = 10,2 \text{ mL}$.

$$\text{Et } C_1 = \frac{C_B V_{E1}}{V_0} \Rightarrow \text{AN : } C_1 = \frac{0,100 \times 10,2}{25,0} = \frac{102}{25} \cdot 10^{-2} = \frac{102}{100} \times 4 \cdot 10^{-2} \quad \text{soit } C_1 = 0,0408 \text{ mol.L}^{-1}$$

Q31. Avant la 2^{ème} équivalence, HO^- est le réactif limitant de la réaction (R2) que l'on considère quantitative. Construisons un tableau d'avancement, en tenant compte de la quantité de HO^- introduite pour la 1^{ère} équivalence :



$$\text{La concentration en } \text{H}_3\text{O}^+ \text{ se déduit de la constante d'acidité : } K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{n_{\text{A}^-} [\text{H}_3\text{O}^+]}{n_{\text{AH}}} = \frac{C_B (V - V_{E1})}{C_2 V_0 - C_B (V - V_{E1})} [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{C_2 V_0 - C_B (V - V_{E1})}{C_B (V - V_{E1})}$$

$$\text{Q32. Avec } V' = V - V_{E1} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = K_a \times \frac{C_2 V_0 - C_B V'}{C_B V'} \Rightarrow V' \cdot 10^{-\text{pH}} = \frac{K_a}{C_B} \times (C_2 V_0 - C_B V')$$

La fonction $V' \cdot 10^{-\text{pH}} = f(V')$ est donc affine, ce qui se traduit graphiquement par une droite moyenne à partir des points de mesure.

$$\text{De plus, quand } V' = V_{E2} - V_{E1}, \text{ on a } V' \cdot 10^{-\text{pH}} = \frac{K_a}{C_B} \times (C_2 V_0 - C_B (V_{E2} - V_{E1}))$$

Or $C_2 V_0 - C_B (V_{E2} - V_{E1}) = 0$ (voir Q26), donc $V' \cdot 10^{-\text{pH}} = 0$ et la droite moyenne coupe l'axe des abscisses quand $V' = V_{E2} - V_{E1}$, soit $V = V_{E2}$, c'est-à-dire à la 2^{nde} équivalence.

Q33. L'intersection de la droite moyenne avec l'axe des abscisses a lieu pour $V' = 17,7 \text{ mL}$.

$$\text{Et } C_2 = \frac{C_B V'}{V_0} \Rightarrow \text{AN : } C_2 = \frac{0,100 \times 17,7}{25,0} = \frac{177}{25} \cdot 10^{-2} = \frac{177}{100} \times 4 \cdot 10^{-2} \quad \text{soit } C_2 = 0,0708 \text{ mol.L}^{-1}$$

Q34. Pour la méthode de Gran, verser la solution titrante avant (et jusqu'à) l'équivalence suffit à déterminer précisément le point d'équivalence. La méthode classique nécessite de relever aussi le pH après l'équivalence pour déterminer précisément la position du point d'inflexion.

- Q35. Sur la figure 3, l'ordonnée à l'origine est égale à $\frac{K_a}{C_B} \times C_2 V_0$ mais elle n'est pas lisible sur le graphe. En revanche, la pente de la droite moyenne est égale à $\frac{K_a}{C_B} \times (-C_B) = -K_a$!
 Graphiquement, avec deux points relevés sur la droite moyenne pour calculer l'opposé de la pente : $K_a = \frac{2,44 - 0,52}{15 - 5} \times 10^{-4} = \frac{1,92}{10} \times 10^{-4}$ soit $K_a = 1,9 \times 10^{-5}$
 La valeur obtenue est conforme à celle donnée dans l'énoncé.

B.3 Dosage conductimétrique

- Q36. En dehors des zones proches des équivalences, les variations de la conductivité peuvent être modélisées par des segments de droite, car la dilution de la solution dans le bécher est négligeable au cours du dosage (voir Q38). Les points d'équivalence sont situés aux intersections deux à deux des segments de droite tracés. On obtient :

$$V_{E1} = 10,0 \text{ mL} \text{ et } V_{E2} = 27,2 \text{ mL}$$

Les expressions des concentrations sont toujours valables :

$$C_1 = \frac{C_B V_{E1}}{V_0} \text{ et } C_2 = \frac{C_B (V_{E2} - V_{E1})}{V_0}$$

$$\Rightarrow \text{AN : } C_1 = \frac{0,100 \times 10,0}{25,0} \text{ soit } C_1 = 0,0400 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{AN : } C_2 = \frac{0,100 \times (27,2 - 10,0)}{25,0} = \frac{172}{100} \times 4 \cdot 10^{-2} \text{ soit } C_2 = 0,0688 \text{ mol.L}^{-1}$$

- Q37. Avant la 1^{ère} équivalence, la réaction (R1) se réalise, donc les ions H_3O^+ présents dans le bécher sont consommés avec les HO^- de la soude versé. L'ajout de soude se traduit aussi par un ajout d'ions Na^+ qui ne sont pas consommés. Donc la variation de conductivité est

$$\lambda_{\text{Na}^+}^{\infty} - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\infty} = 42,6 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} < 0$$

proportionnelle à la différence. Entre la 1^{ère} et la 2^{nde} équivalence, la réaction (R2) se réalise, donc AH est consommé par HO^- pour former A^- dont la concentration augmente dans le bécher. L'ajout de soude se traduit aussi par un ajout d'ions Na^+ qui ne sont pas consommés. Donc la variation de conductivité

$$\lambda_{\text{Na}^+}^{\infty} + \lambda_{\text{A}^-}^{\infty} = 11,7 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} > 0$$

est proportionnelle à la somme. Après la 2^{nde} équivalence, la soude est ajoutée en excès donc les concentrations en ions Na^+ et HO^- augmentent. Donc la variation de conductivité est proportionnelle à la somme

$$\lambda_{\text{Na}^+}^{\infty} + \lambda_{\text{HO}^-}^{\infty} = 27,5 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} > 0$$

Qualitativement, ces prévisions sont conformes aux mesures expérimentales.

- Q38. L'ajout d'un grand volume d'eau V'_0 dans le bécher préalablement au dosage permet de faire en sorte que le volume de solution dans le bécher ne varie que de façon négligeable par ajout de soude : $V_0 + V'_0 + V \approx V_0 + V'_0$ car $V_0 + V'_0 \gg V$. En ce cas, la conductivité n'a pas besoin d'être corrigée de la dilution pour que la modélisation par segments de droite soit possible.
- Q39. Dans cet exemple, la conductimétrie permet une grande précision pour le repérage des deux équivalences, au contraire de la pH-métrie pour laquelle le premier saut de pH n'est pas très marqué.

De plus, la conductimétrie, grâce à une modélisation par des segments de droite, nécessite un petit nombre de points de mesure, au contraire de la pH-métrie, qui nécessite un resserrage des points de mesure autour des équivalences pour avoir un joli tracé.