

## Thème 1 : Constitution et transformation de la matière

### Partie 1B. Méthodes physiques d'analyse

#### CHAP 02-EXOS Méthodes Physiques d'analyse

**CORRIGE**

EXOS en autonomie : QCM p. 69/ER p. 70 à 73/EC n° 37\*, 38\*, 47\* et 54\*

EXOS p. 74 et suiv. : n° 27-28-34-40-50-55-61-62-66+type BAC n° 71-(73)

**Données**

- Conductivités molaires ioniques [▶ Rabat IV](#)
- Valeurs du nombre d'onde [▶ Rabat V](#)

**27** Le pH de la salive d'un chien vaut 6,5.

■ Calculer sa concentration en ions oxonium.



**28** On considère une solution d'acide chlorhydrique où  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,20 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

a. Calculer le pH de cette solution.

b. Par dilution de cette solution, la concentration des ions oxonium est divisée par dix.

Calculer le pH de la solution diluée.

**27** La concentration en ions oxonium est :  
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^0 10^{-\text{pH}} = 10^{-6,5} = 3 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

**28** a. D'après la définition, le pH vaut :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = -\log(1,20 \times 10^{-3}) = 2,92$$

b. Le pH vaut donc :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = -\log(1,20 \times 10^{-4}) = 3,92$$

**34** La potasse, une solution d'hydroxyde de potassium ( $K^+_{(aq)}$ ,  $HO^-_{(aq)}$ ), a une conductivité  $\sigma$  égale à  $13,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ .

- En utilisant la loi de Kohrausch, exprimer la conductivité  $\sigma$  de la solution en fonction des concentrations des ions.
- Exprimer les concentrations de chaque ion en fonction de la concentration de la solution  $c$ .
- En déduire la relation entre  $\sigma$  et  $c$ .
- Calculer  $c$  en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  puis en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**34** a. La conductivité s'écrit  $\sigma = \lambda_{HO^-}[HO^-] + \lambda_{K^+}[K^+]$ .

b. La concentration de chaque ion est égale à la concentration  $[HO^-] = [K^+] = c$ .

c. On a  $\sigma = \lambda_{HO^-}[HO^-] + \lambda_{K^+}[K^+] = \lambda_{HO^-}c + \lambda_{K^+}c$   
 $\sigma = (\lambda_{HO^-} + \lambda_{K^+})c$

d. La concentration est donc :

$$c = \frac{\sigma}{\lambda_{HO^-} + \lambda_{K^+}} = \frac{13,6 \times 10^{-3}}{19,8 \times 10^{-3} + 7,3 \times 10^{-3}}$$

$$c = 5,02 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 5,02 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

#### **40** Acide chlorhydrique

Effectuer un calcul • Utiliser ses connaissances

Le pH d'une solution d'acide chlorhydrique vaut 3,00.

- Calculer la concentration en ions oxonium de la solution.
- On dilue dix fois cette solution. Calculer la concentration en ions oxonium. Que vaut le pH de cette solution ?
- On dilue la solution par 100. Calculer la concentration en ions oxonium. Que vaut le pH de cette solution ?
- À partir de la solution de  $\text{pH} = 3,00$ , quelle dilution faut-il réaliser pour obtenir une solution de  $\text{pH} = 6,00$  ?

**40** a. Le pH vaut  $[H_3O^+] = c^0 10^{-\text{pH}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

b. On dilue dix fois la solution d'acide chlorhydrique donc la concentration vaut  $[H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Le pH est égal à :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right) = -\log(1,0 \times 10^{-4}) = 4,00$$

c. On dilue la solution par 100 donc la concentration  $[H_3O^+]$  vaut  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et le pH est égal à :

$$-\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right) = -\log(1,0 \times 10^{-5}) = 5,00$$

d. Une baisse de 3 du pH correspond à une dilution par  $10^3 = 1\,000$ .

## 50 Mesure d'une constante de cellule

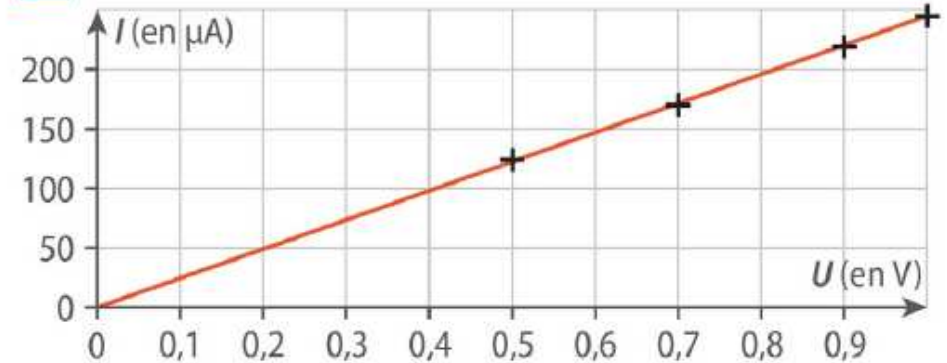
### Tracer et exploiter un graphique

Un GBF impose une tension  $U$  aux bornes d'une cellule de conductimétrie plongée dans une solution de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration  $c = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On mesure l'intensité  $I$  du courant dans la cellule pour différentes valeurs de  $U$ .

$U$ (en V)	0,500	0,700	0,900	1,00
$I$ (en $\mu\text{A}$ )	124	170	219	245

- Placer les points de mesure sur un graphique représentant  $I$  en fonction de  $U$ .
- Que signifie le fait que ces points puissent être modélisés par une droite passant par l'origine ?
- La tracer et déterminer son coefficient directeur.
- En déduire la conductance  $G$  de la solution.
- Calculer la conductivité  $\sigma$  de la solution.
- En déduire la constante de la cellule  $k = \frac{\sigma}{G}$ .

50 a.



- On peut écrire la relation d'une fonction linéaire  $I = GU$  avec  $G$  constante (égale au coefficient directeur).
- Pour calculer le coefficient directeur, on utilise deux points de la droite modèle (0,90 V ; 220  $\mu\text{A}$ ) et (0 V ; 0  $\mu\text{A}$ ). Le coefficient directeur est donc :

$$\frac{220 \times 10^{-6}}{0,90} = 2,4 \times 10^{-4} \text{ S}$$

- La conductance est égale au coefficient directeur  $G = 2,4 \times 10^{-4} \text{ S}$ .

- La conductivité est égale à :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-] = \lambda_{\text{Na}^+}c + \lambda_{\text{Cl}^-}c$$

$$\sigma = (5,0 \times 10^{-3} + 7,6 \times 10^{-3}) \times 1,00 = 1,26 \times 10^{-2} \text{ S}$$

- La constante de la cellule vaut donc :

$$k = \frac{\sigma}{G} = \frac{1,26 \times 10^{-2}}{2,4 \times 10^{-4}} = 52 \text{ m}^{-1}$$

## 55 Dosage par étalonnage de l'acide nitrique

Tracer et exploiter un graphique • Élaborer un protocole

On dispose d'une solution d'acide nitrique ( $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ ) de conductivité  $4,78 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ . On détermine sa concentration par un dosage par étalonnage conductimétrique.

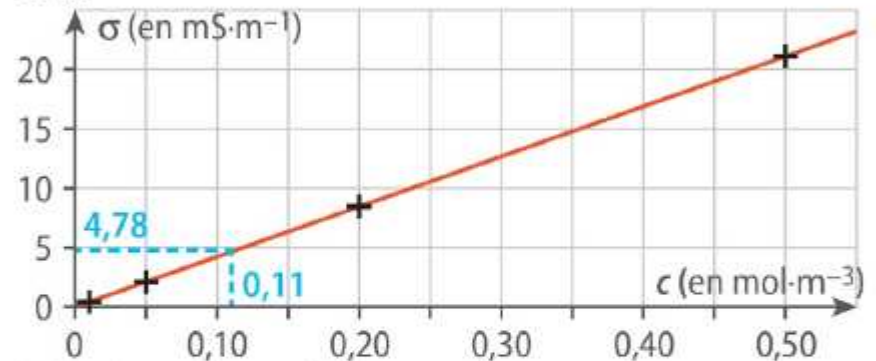
- À l'oral** Décrire les étapes d'un dosage par étalonnage.
- On mesure les conductivités  $\sigma$  de différentes solutions étalons de concentrations  $c$ .

$c$ (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )	0,500	0,200	0,050	0,010
$\sigma$ (en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ )	21,1	8,45	2,09	0,42

- Tracer la droite d'étalonnage.
- Déterminer graphiquement la concentration de la solution inconnue et l'exprimer en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Calculer le coefficient directeur de la droite d'étalonnage, puis vérifier par le calcul la concentration de la solution.

- 55** 1. Pour réaliser un tel dosage, on doit :
- préparer des solutions étalons par dilution ;
  - mesurer de la conductivité  $\sigma$  de chaque solution ;
  - tracer la courbe représentative de  $\sigma$  en fonction de  $c$  ;
  - mesurer la conductivité de la solution à doser ;
  - déterminer graphiquement la concentration  $c$  en utilisant la courbe.

2. a.



- Par lecture graphique, on trouve :  
 $c = 0,11 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 1,1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Pour calculer le coefficient directeur, on utilise deux points de la droite modèle ( $0 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  ;  $0 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ) et ( $0,50 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  ;  $21 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ).

Le coefficient directeur est :

$$k = \frac{21 \times 10^{-3}}{0,50} = 4,2 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$k = 42 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

Par le calcul on retrouve la concentration correspondant à  $A = 4,78 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ .

$$\text{Elle vaut } c = \frac{A}{k} = 0,11 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}, \text{ soit } 1,1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

## 61 Lessive de soude

BAC

Tracer et exploiter un graphique • Faire preuve d'esprit critique

La lessive de soude est une solution dont l'unique soluté est l'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ).



Pour vérifier cette indication, on mesure la conductivité  $\sigma$  de différentes solutions étalons d'hydroxyde de sodium de concentrations  $c$  connues.

On obtient les mesures suivantes :

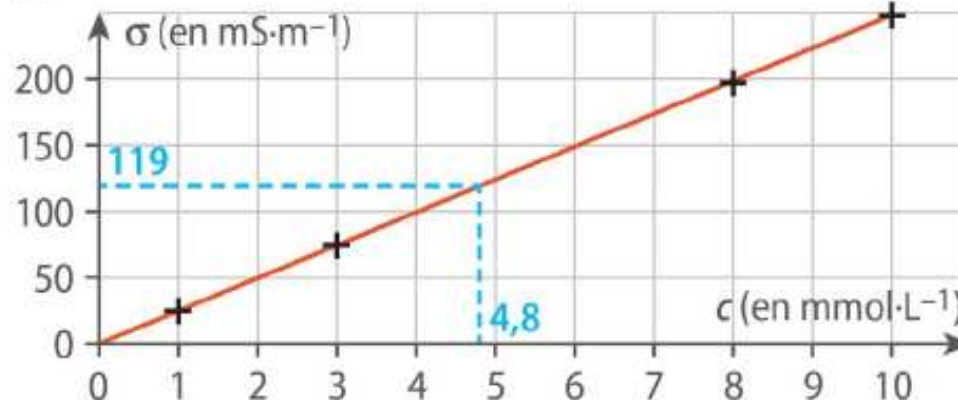
$c$ (en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	10,0	8,0	3,0	1,0
$\sigma$ (en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ )	248	197	74,4	24,8

On dilue la solution de lessive de soude 2 000 fois. La solution diluée a la conductivité  $\sigma = 119 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ .

- Pourquoi dilue-t-on la solution avant de mesurer la conductivité ? Comment choisir le facteur de dilution ?
- Tracer le graphique d'étalonnage.
- Déterminer le pourcentage en masse de cette solution.

61 a. La dilution permet d'être dans le domaine de validité de la loi de Kohlrausch mais aussi d'obtenir une concentration en rapport avec celles des solutions étalons.

b.



c. Par lecture graphique, la concentration vaut  $4,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Avant dilution cette concentration vaut donc  $c = 2\,000 \times 4,8 \times 10^{-3} = 9,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

La masse dans un litre est égale à :

$$m = nM = 9,6 \times 40,0 = 3,8 \times 10^2 \text{ g}$$

Un litre de solution pèse  $1\,330 \text{ g}$ . Le pourcentage

$$\text{massique vaut donc } \frac{380}{1\,330} = 29 \text{ \%}.$$

Cette valeur est proche de celle de l'étiquette.

## 66 Acide perchlorique

Estimer une incertitude - Faire preuve d'esprit critique

Une solution d'acide perchlorique ( $\text{H}_3\text{O}^+$  (aq),  $\text{ClO}_4^-$  (aq)) de concentration  $c = (2,2 \pm 0,1) \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  a une conductivité  $\sigma = (91,5 \pm 0,5) \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ .

a. En utilisant la loi de Kohlrausch, déterminer la conductivité molaire ionique  $\lambda_{\text{ClO}_4^-}$  de l'ion perchlorate  $\text{ClO}_4^-$ .

b. L'incertitude-type sur cette mesure vérifie :

$$\frac{u(\lambda_{\text{ClO}_4^-})}{\lambda_{\text{ClO}_4^-}} = \sqrt{\left(\frac{u(c)}{c}\right)^2 + \left(\frac{u(\sigma)}{\sigma}\right)^2}$$

Déterminer  $u(\lambda_{\text{ClO}_4^-})$  et présenter le résultat de la détermination de  $\lambda_{\text{ClO}_4^-}$  avec son incertitude-type.

c. La valeur de référence est  $\lambda_{\text{ClO}_4^-} = 6,73 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Calculer le quotient  $\frac{|\text{mesure} - \text{référence}|}{\text{incertitude-type}}$  et conclure.

📖 Fiche 6 p. 602

66 a. D'après la relation de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda_{\text{ClO}_4^-}[\text{ClO}_4^-] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ donc } \sigma = \lambda_{\text{ClO}_4^-}c + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}c$$

$$\text{On a } \lambda_{\text{ClO}_4^-} = \frac{\sigma - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}c}{c} = 6,6 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}.$$

$$\text{b. } \frac{u(\lambda_{\text{ClO}_4^-})}{\lambda_{\text{ClO}_4^-}} = \sqrt{\left(\frac{u(c)}{c}\right)^2 + \left(\frac{u(\sigma)}{\sigma}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,1}{2,2}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{91,5}\right)^2}$$

$$\frac{u(\lambda_{\text{ClO}_4^-})}{\lambda_{\text{ClO}_4^-}} = 4,6 \times 10^{-2} \text{ (sans unité)}$$

$$u(\lambda_{\text{ClO}_4^-}) = \lambda_{\text{ClO}_4^-} \times 4,6 \times 10^{-2} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{ClO}_4^-} = (6,6 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

c. Le quotient est égal à :

$$\frac{|\text{mesure} - \text{référence}|}{\text{incertitude-type}} = \frac{|6,6 \times 10^{-3} - 6,73 \times 10^{-3}|}{3,0 \times 10^{-4}} = 0,43$$

Les deux valeurs sont donc conformes.

## 71 Identification d'un acide

On se propose d'identifier une espèce chimique acide notée HA (couple HA/A<sup>-</sup>) par différentes techniques. Tout d'abord, on prépare une solution aqueuse S de concentration  $c_0 = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 1. Mesure pH-métrique

1.1 Définir une espèce acide selon Brönsted.

1.2 Écrire l'équation représentant la réaction d'une espèce acide quelconque HA avec l'eau.

1.3 La mesure du pH d'une solution de volume  $V = 200 \text{ mL}$  donne  $\text{pH} = 2,46$ . Calculer la concentration en ions oxonium dans la solution.

1.4 Par la même méthode, on détermine  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  pour différents acides.

Acide	Acide chlorhydrique	Acide nitrique	Acide éthanoïque
Ions en solution	$\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-$	$\text{H}_3\text{O}^+, \text{NO}_3^-$	$\text{H}_3\text{O}^+, \text{CH}_3\text{COO}^-$
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$3,5 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-4}$

Peut-on identifier l'acide contenu dans la solution ?

### 2. Mesure conductimétrique

Pour identifier cet acide, on réalise une mesure de conductivité de sa solution en immergeant la cellule du conductimètre dans 200 mL de cette même solution. On obtient  $\sigma_{\text{exp}} = 147,3 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ .

71 1.1. Une espèce acide est une espèce chimique capable de capter un ion  $\text{H}^+$ .

1.2. L'équation de la réaction est :



1.3. La concentration en ions oxonium est :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c^0 10^{-\text{pH}} = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

1.4. On ne peut pas identifier l'acide car deux acides sont possibles : acide chlorhydrique et acide nitrique.

**2.1** Exprimer la conductivité molaire ionique  $\lambda_{A^-}$  de la base conjuguée de l'espèce acide, en fonction de la conductivité  $\sigma$ , de,  $\lambda_{H_3O^+}$ , et  $[H_3O^+]$ .

**2.2** Calculer sa valeur.

**2.3** En considérant les valeurs de conductivités molaires ioniques du tableau ci-dessous, identifier la nature de la base conjuguée présente en solution.

**2.4** Donner la formule et le nom de l'acide recherché.

Ion	Conductivité molaire ionique (en $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ )
Ion chlorure $Cl^-$	7,6
Ion nitrate $NO_3^-$	7,1
Ion éthanoate $CH_3COO^-$	4,1

Adapté du sujet de Bac Antilles, 2003.

#### DES CLÉS POUR RÉUSSIR

**1.1** et **1.2** Utiliser les couples de l'eau et le couple  $HA/A^-$ .

**1.3** Utiliser le pH et la relation entre les concentrations des ions.

**1.4.** Comparer les concentrations.

**2.1.** Utiliser la loi de Kohlrausch.

2.1. La relation de Kohlrausch donne :

$$\sigma = \lambda_{A^-}[A^-] + \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+]$$

Comme les concentrations en ions sont égales, on peut écrire :

$$\sigma = \lambda_{A^-}[H_3O^+] + \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+] = (\lambda_{A^-} + \lambda_{H_3O^+})[H_3O^+]$$

2.2. La conductivité molaire ionique de l'ion est :

$$\lambda_{A^-} = \frac{\sigma - \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{147,3 \times 10^{-3} - 35,0 \times 10^{-3} \times 3,5}{3,5}$$

$$\lambda_{A^-} = 7,1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.3. La valeur la plus proche est celle de l'ion nitrate  $NO_3^-$ .

2.4. L'acide recherché est donc l'acide nitrique.

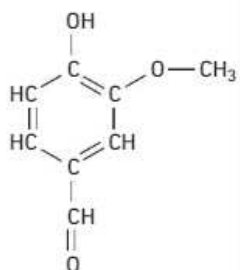


## 72 La vanilline

L'arôme de vanille, la vanilline, est utilisé dans de nombreux domaines, comme la parfumerie ou l'industrie agro-alimentaire.

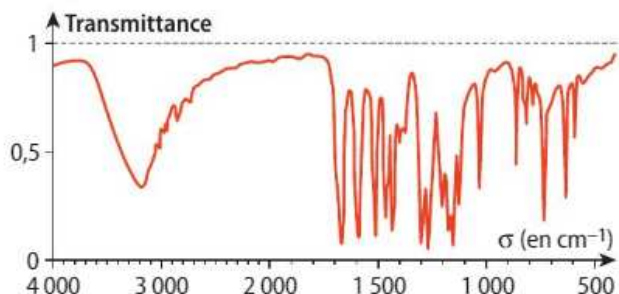
### Données

- Masse molaire moléculaire :  $M_{\text{vanilline}} = 152 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Formule semi-développée de la vanilline ci-contre.



### 1. Synthèse de la vanilline

La vanilline peut être synthétisée. Pour vérifier la nature de la molécule synthétisée, on peut étudier son spectre IR.



Justifier que ce spectre correspond à la vanilline.

### 2. Principe du dosage de la vanilline

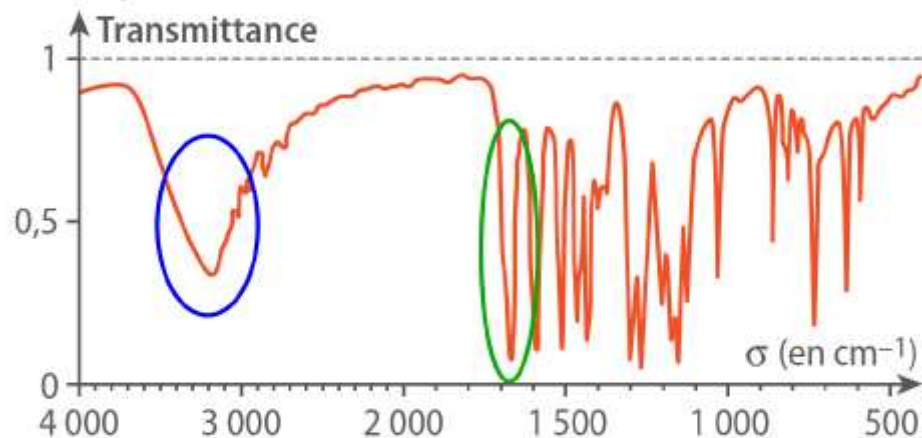
La vanilline contenue dans un échantillon du commerce est extraite à l'aide du protocole suivant :

#### Protocole

- Extraire la vanilline d'un mélange d'arôme de vanille liquide du commerce de 1 mL à l'aide du dichlorométhane.
- Traiter la phase organique par une solution d'hydroxyde de sodium à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La phase aqueuse a un volume de 250 mL.

La vanilline réagit avec l'ion hydroxyde pour former l'ion phénolate, que l'on peut doser par étalonnage.

72 1. La molécule de vanilline contient un groupe caractéristique carbonyle C=O qui correspond à la bande à  $1700 \text{ cm}^{-1}$  entourée en vert, mais aussi un groupe hydroxyle OH, bande vers  $3200\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$  entourée en bleu. Ce spectre IR peut donc correspondre à la vanilline.

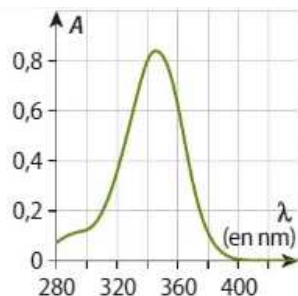


2.1. Le maximum d'absorption de la solution est à 350 nm donc elle absorbe dans le domaine UV. Elle n'est donc pas colorée.

2.2. On utilise une radiation de longueur d'onde  $\lambda = 350 \text{ nm}$  pour réaliser des mesures précises car elle correspond à l'absorbance maximale.

On précise que la concentration en vanilline est égale à celle de l'ion phénolate.

Le spectre d'absorption UV-visible de l'ion phénolate est donné ci-contre (l'absorbance est nulle au-delà de 450 nm).



**2.1** Une solution d'ion phénolate est-elle colorée ? Justifier la réponse.

**2.2** Quelle longueur d'onde faut-il utiliser pour faire la mesure avec un spectrophotomètre ?

### 3. Dosage

On réalise le dosage par étalonnage en utilisant des solutions d'ion phénolate de concentrations  $c$  connues, dont on mesure les absorbances  $A$ .

$c$ (en $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	50	40	30	20	10
$A$	1,36	1,08	0,81	0,54	0,27

L'absorbance de la solution à doser est  $A = 0,88$ .

**3.1** Tracer la courbe d'étalonnage.

**3.2** La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?

**3.3** Déterminer en détaillant la méthode utilisée la concentration en vanilline dans la solution à doser.

**3.4** Compte tenu du protocole suivi, en déduire la concentration en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de vanilline dans l'échantillon de vanille liquide du commerce.

Adapté des sujets de Bac Nouvelle-Calédonie, 2016 et de Bac Asie, 2013.

#### DES CLÉS POUR RÉUSSIR

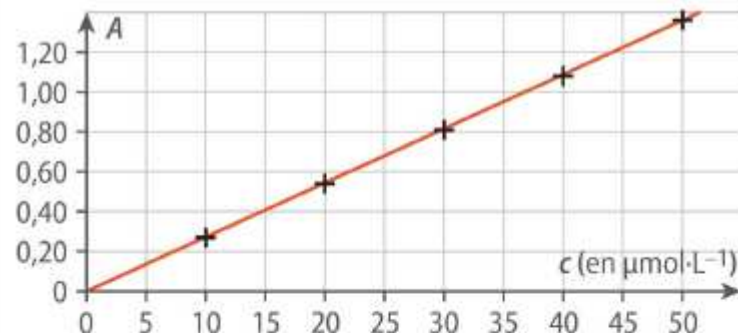
**1.** Identifier les bandes associées aux liaisons présentes dans la molécule.

**2.2.** Choisir la longueur d'onde qui permet une mesure précise de l'absorbance.

**3.3.** La concentration des ions phénolate est égale à celle de la vanilline.

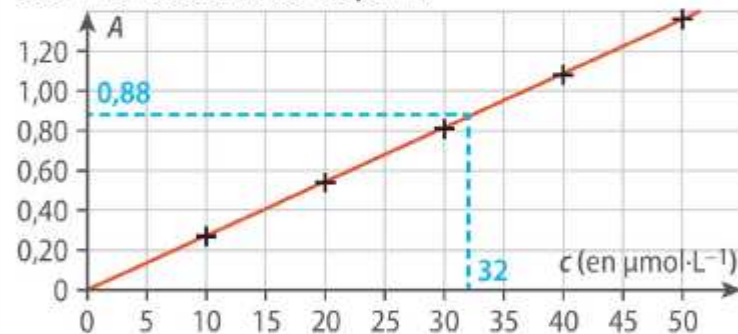
**3.4.** Utiliser la masse molaire et le volume de solution donné dans le protocole.

**3.1.**



**3.2.** La loi de Beer-Lambert est vérifiée car la courbe obtenue est une droite qui passe par l'origine.

**3.3.** On utilise le graphique, on place le point  $A = 0,88$  et on lit l'abscisse de ce point.



On lit  $c = 32 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**3.4.** Dans 250 mL de solution aqueuse, on a une quantité de matière de vanilline :

$$n = cV = 3,2 \times 10^{-5} \times 250 \times 10^{-3} = 8,0 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

Comme la quantité de l'ion phénolate est égale à celle de la vanilline, la masse de vanilline est :

$$m = nM = 8,0 \times 10^{-6} \times 152 = 1,2 \times 10^{-3} \text{ g}$$

La concentration en masse est donc, dans 1 mL :

$$C_m = \frac{m}{V} = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{1} = 1 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$