MADEMOISELLE PHYSIQUE-CHIMIE

Analyser un système chimique

— exercices

Terminale Spécialité Physique-Chimie · Constitution et transformations de la matière · Chapitre 2

I. Conductimétrie · II. Gaz parfait · III. Dosages par étalonnage

Nom : ..... Prénom : ..... Classe : ..... Date : .....

SOMMAIRE DES EXERCICES

I. Conductimétrie · loi de Kohlrausch
1 Nitrate d'argent · 2 Chlorure de potassium · 3 Dissolution de solides ioniques · 4 Mélange de solutions · 5 Chlorure de fer(III) · 6 Chlorure de calcium
II. Pression et quantité de matière de gaz
7 Volume molaire · 8 Briquet à gaz · 9 Eau oxygénée · 10 Sol truffier · 11 Sodium dans l'eau
III. Dosages par étalonnage
12 Larmes artificielles · 13 Vanilline · 14 Composition d'un bonbon

CONSEILS DE MÉTHODE

- Je **convertis** avant de calculer : L → m³, bar → Pa, °C → K, mol·L⁻¹ → mol·m⁻³ pour Kohlrausch.
- J'écris d'abord la **relation littérale**, puis je fais l'application numérique.
- Je conclus avec une **unité** et un nombre de **chiffres significatifs** adapté.

DONNÉES UTILES POUR TOUS LES EXERCICES (SAUF INDICATION CONTRAIRE DE L'ÉNONCÉ)

$R = 8{,}314$ J·K⁻¹·mol⁻¹ (= Pa·m³·K⁻¹·mol⁻¹) · 1 bar = 10^5 Pa = 1 000 hPa · $T(K) = \theta(°C) + 273{,}15$ (on pourra arrondir à 273) · 1 m³ = 1 000 L

Conductivités ioniques molaires à 25 °C, en 10^{-3} S·m²·mol⁻¹ :

Ion	H_3O^+	HO^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
λ	35,0	19,9	5,01	7,35	11,9	10,6	20,4	7,63	7,14	16,0

I Conductimétrie · loi de Kohlrausch

1 Conductivité d'une solution de nitrate d'argent

Kohlrausch

Une solution aqueuse de nitrate d'argent est constituée d'ions argent $Ag^+(aq)$ et d'ions nitrate $NO_3^-(aq)$.

1 Écrire l'expression littérale de la conductivité σ de cette solution en fonction des concentrations $[Ag^+]$ et $[NO_3^-]$ et des conductivités molaires ioniques λ_{Ag^+} et $\lambda_{NO_3^-}$.

2 Par analyse dimensionnelle, déterminer l'unité dans laquelle doivent être exprimées les concentrations $[Ag^+]$ et $[NO_3^-]$, sachant que σ s'exprime en S·m⁻¹ et que λ_{Ag^+} et $\lambda_{NO_3^-}$ s'expriment en S·m²·mol⁻¹.

2 Exploiter la valeur d'une conductivité

Effectuer un calcul

Une solution aqueuse de chlorure de potassium $K^+(aq) + Cl^-(aq)$ a une conductivité σ égale à $1{,}04\times10^{-1}$ S·m⁻¹ à 25 °C.

DONNÉES $\lambda_{K^+} = 7{,}35\times10^{-3}$ S·m²·mol⁻¹ ; $\lambda_{Cl^-} = 7{,}63\times10^{-3}$ S·m²·mol⁻¹.

1 Exprimer la conductivité σ de cette solution sachant que $[K^+] = [Cl^-] = C$.

2 Calculer la concentration des ions : **a.** en mol·m⁻³ ; **b.** en mol·L⁻¹.

3 Dissolution de solides ioniques

Kohlrausch

En TP, un élève réalise le protocole suivant : dans une fiole jaugée de 2,0 L, dissoudre 5,0 g de chlorure de potassium (KCl(s)) puis 2,0 g de sulfate de sodium (Na_2SO_4(s)) dans un peu d'eau, puis compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée et agiter pour homogénéiser. Il ne se produit aucune transformation entre les ions présents en solution.

1 Écrire l'équation de la réaction modélisant la dissolution de chaque solide ionique dans l'eau.

2 Calculer la concentration effective des ions en solution.

3 Calculer la conductivité de la solution obtenue.

DONNÉES Conductivités ioniques molaires en S·m²·mol⁻¹ à 25 °C : $\lambda_{K^+} = 7{,}4\times10^{-3}$; $\lambda_{Cl^-} = 7{,}6\times10^{-3}$; $\lambda_{Na^+} = 5{,}0\times10^{-3}$; $\lambda_{SO_4^{2-}} = 16{,}0\times10^{-3}$.
Donnée ajoutée : M(KCl) = 74,6 g·mol⁻¹ ; $M(Na_2SO_4)$ = 142,1 g·mol⁻¹.

4 Mélange de solutions ioniques

Kohlrausch

On mélange un volume V_1 = 100 mL d'une solution de chlorure de sodium (Na^+(aq) + Cl^-(aq)) de concentration en soluté apporté $C_1 = 5{,}0\times10^{-1}$ mol·L⁻¹ avec un volume V_2 = 200 mL d'une solution de nitrate de potassium (K^+(aq) + NO_3^-(aq)) de concentration en soluté apporté $C_2 = 2{,}0\times10^{-3}$ mol·L⁻¹. Il ne se produit aucune transformation chimique entre les ions présents en solution.

1 Calculer la concentration effective des ions en solution.

2 Calculer la conductivité de la solution obtenue.

3 Pour une cellule conductimétrique constituée de plaques de surface S = 1,0 cm² et séparées d'une distance L = 2,0 cm, calculer la conductance de la solution.

DONNÉES Conductivités ioniques molaires en S·m²·mol⁻¹ à 25 °C : $\lambda_{K^+} = 7{,}4\times10^{-3}$; $\lambda_{Cl^-} = 7{,}6\times10^{-3}$; $\lambda_{Na^+} = 5{,}0\times10^{-3}$; $\lambda_{NO_3^-} = 7{,}1\times10^{-3}$.

5 Conductivité d'une solution de chlorure de fer(III)

Kohlrausch

Le chlorure de fer(III) (ou chlorure ferrique) de formule $FeCl_3$ est très utilisé dans l'industrie des circuits imprimés pour attaquer le cuivre par une réaction d'oxydoréduction.

1 Donner le protocole de préparation d'une solution aqueuse S de 500 mL de chlorure de fer(III) de concentration en soluté apporté C = 0,10 mol·L⁻¹.

2 Écrire l'équation de la réaction de dissolution du chlorure de fer(III) dans l'eau.

3 Calculer les concentrations effectives des ions chlorure Cl^- et des ions fer(III) Fe^{3+} présents dans la solution S.

4 Exprimer la conductivité σ de la solution S diluée vingt fois puis calculer sa valeur.

DONNÉES Conductivités molaires ioniques à 25 °C en mS·m²·mol⁻¹ : $\lambda_{Cl^-} = 7{,}6$; $\lambda_{Fe^{3+}} = 20{,}4$. Masses molaires en g·mol⁻¹ : M(Fe) = 55,8 et M(Cl) = 35,5.
Donnée corrigée : le manuel indique 58,9 g·mol⁻¹ pour le fer, ce qui n'est pas la masse molaire du fer.

6 Chlorure de calcium

Effectuer un calcul · Utiliser un modèle

Une solution de chlorure de calcium est utilisée pour traiter les routes contre le gel. L'équation de la dissolution, supposée totale, est :

$$\mathbf{CaCl_2(s) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)}$$

La conductivité de la solution est σ = 94,9 mS·m⁻¹.

1 Donner l'expression littérale de la conductivité.

2 Quelle est la relation entre la concentration de la solution et la concentration de chaque ion ?

3 En déduire l'expression de la conductivité en fonction de la concentration de la solution.

4 Calculer la concentration de la solution.

DONNÉES Données ajoutées : $\lambda_{Ca^{2+}} = 11{,}9\times10^{-3}$ S·m²·mol⁻¹ ; $\lambda_{Cl^-} = 7{,}63\times10^{-3}$ S·m²·mol⁻¹.

II Pression et quantité de matière de gaz

7 Volume molaire d'un gaz

Équation d'état du gaz parfait

Le volume molaire d'un gaz à θ = 20 °C et sous pression atmosphérique P_{atm} = 1 013 hPa vaut 24,0 L·mol^{-1}.

1. Rappeler la définition du volume molaire d'un gaz.
2. À partir de l'équation d'état du gaz parfait, établir l'expression du volume molaire d'un gaz en fonction de T et P.
3. Retrouver la valeur du volume molaire d'un gaz à 20 °C et 1 013 hPa.

DONNÉES Constante des gaz parfaits : R = 8,314 J·mol^{-1}·K^{-1}.

8 Briquet à gaz

Résolution de problème

Les briquets à gaz contiennent du butane liquide $C_4H_{10}(l)$. Le réservoir d'un briquet est rempli aux trois-quarts de butane liquide. Dans les conditions habituelles de température et de pression (P = 1 013 hPa et θ = 20 °C), chaque utilisation du briquet consomme 20 mL de butane gazeux.

Déterminer le nombre maximal d'utilisations du briquet.

DONNÉES

- Le butane gazeux est assimilé à un gaz parfait.
- Constante des gaz parfaits : R = 8,314 Pa·m^3·mol^{-1}·K^{-1}.
- M(C_4H_{10}) = 58,0 g·mol^{-1}.
- Masse volumique du butane liquide : ρ = 580 kg·m^{-3}.
- Les dimensions intérieures du réservoir d'un briquet à gaz parallélépipédique sont 5,0 cm, 2,0 cm et 1,0 cm.

> Construire les étapes d'une résolution de problème : s'approprier (que cherche-t-on ?), analyser (quelles grandeurs relier ?), réaliser (calculs), valider (ordre de grandeur, unités).

9 L'eau oxygénée « 130 volumes »

Utiliser un modèle · Effectuer des calculs

L'eau oxygénée « 130 volumes » est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 aux propriétés oxydantes. La décomposition du peroxyde d'hydrogène a pour équation :

$$2\ H_2O_2(aq) \rightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$$

Sous une pression de 1,00 bar et à une température de 0 °C, un volume de 1,00 L d'eau oxygénée « 130 volumes » libère 130 L de dioxygène.

1. Calculer la quantité de matière de dioxygène produite par la décomposition d'un litre d'eau oxygénée à 130 volumes.
2. Déterminer la concentration C_0 en peroxyde d'hydrogène de cette solution.
3. Vérifier par un calcul l'indication du flacon « peroxyde d'hydrogène en solution 35,0 % ».

DONNÉES M(H_2O_2) = 34,0 g·mol^{-1} · 1 bar = 10^5 Pa · densité à 0 °C de l'eau oxygénée à 130 volumes : 1,13.

10 Sol truffier

Utiliser un modèle · Rédiger une argumentation

Le pourcentage massique en carbonate de calcium $CaCO_3(s)$ d'un sol truffier doit être compris entre 20 % et 60 %. Pour déterminer le pourcentage massique en carbonate de calcium d'un sol, on utilise le dispositif expérimental suivant : un échantillon de masse m = 1,2 g de sol à analyser est placé dans un erlenmeyer, relié par un tuyau à une éprouvette graduée retournée sur une cuve à eau (recueil du gaz par déplacement d'eau) ; une ampoule de coulée permet d'y introduire de l'acide chlorhydrique $H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$ **en excès**.

Une transformation a lieu, modélisée par la réaction d'équation :

$$\mathbf{CaCO_3(s) + 2\ H_3O^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) + 3\ H_2O(l)}$$

Dans l'éprouvette graduée, remplie au préalable d'eau, on recueille un volume V = 72 mL de gaz à la pression P = 1 015 hPa et à la température θ = 20 °C.

1 Expliquer pourquoi l'acide chlorhydrique doit être introduit en excès.

2 Le sol analysé est-il favorable à la culture de la truffe ?

DONNÉES Donnée ajoutée : $M(CaCO_3) = 100{,}1\ g{\cdot}mol^{-1}$ · $R = 8{,}314\ J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$.

11 Sodium métallique dans l'eau

Utiliser un modèle · Effectuer des calculs

On introduit une masse m de sodium métallique dans 250 mL d'eau distillée. Il se produit une réaction totale d'équation :

$$\mathbf{Na(s) + H_2O(l) \rightarrow Na^+(aq) + HO^-(aq) + \tfrac{1}{2}\ H_2(g)}$$

À la fin de la réaction, on a recueilli un volume de dihydrogène gazeux V = 12 mL.

1 Calculer la quantité de matière de gaz formée à une pression P = 1,0 bar et une température θ = 22 °C.

2 En déduire la quantité de matière, puis la masse de sodium Na consommée.

3 **a.** Calculer les concentrations des ions en solution. **b.** En déduire la conductivité de la solution.

DONNÉES Données ajoutées : $M(Na) = 23{,}0\ g{\cdot}mol^{-1}$; $\lambda_{Na^+} = 5{,}01{\times}10^{-3}\ S{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}$; $\lambda_{HO^-} = 19{,}9{\times}10^{-3}\ S{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}$; on suppose que le volume de la solution reste égal à 250 mL.

III Dosages par étalonnage

12 Les larmes artificielles

Adapté du Bac Métropole, sept. 2011

Les larmes artificielles, utilisées pour rincer les yeux, se trouvent sous forme de doses de 5,0 mL à usage unique. L'étiquette indique qu'une dose de solution contient **0,045 g** de chlorure de sodium. L'équation de la réaction de dissolution, supposée totale, du chlorure de sodium dans l'eau s'écrit :

$$NaCl(s) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

On dispose de solutions aqueuses de chlorure de sodium de différentes concentrations molaires c dont on a mesuré la conductivité σ. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

c (en mmol·L⁻¹)	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
σ (en mS·cm⁻¹)	0,125	0,255	0,447	0,702	0,919	1,10

On dilue par un facteur 20 la solution de larmes artificielles. La valeur mesurée de la conductivité de la solution S ainsi obtenue est **0,880 mS·cm⁻¹**.

1 Décrire le protocole détaillé permettant de préparer 100 mL de solution diluée de larmes artificielles.

2.1 Tracer la courbe d'étalonnage.

2.2 Montrer que le graphique obtenu est en accord avec la loi de Kohlrausch.

2.3 Comparer à la valeur de l'étiquette en calculant la masse de chlorure de sodium.

2.4 Pourquoi a-t-on mesuré la conductivité d'une solution de larmes diluée par un facteur 20 et non par un facteur 10 ?

DONNÉES Donnée ajoutée : M(NaCl) = 58,5 g·mol⁻¹.

DES CLÉS POUR RÉUSSIR

1. Protocole d'une dilution (pipette jaugée, fiole jaugée). · **2.1** Tracer σ en fonction de c. · **2.2** Établir la relation entre la conductivité et la concentration c ; comparer à l'allure de la courbe. · **2.3** Utiliser la courbe pour déterminer la concentration c, puis calculer la masse ou la quantité de matière. · **2.4** Calculer la concentration pour une dilution par 10.

Papier millimétré · Courbe d'étalonnage σ = f(c) (question 2.1)



13 La vanilline

Adapté du Bac Nouvelle-Calédonie 2016 et Asie 2013

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(vanilline) = 152 g·mol^{-1}.
- Formule semi-développée de la vanilline ci-contre.



VALEURS USUELLES EN IR

Liaison	σ (cm^{-1})	Intensité
O–H (lié)	3 200–3 550	forte, large
C=O (aldéhyde)	1 650–1 730	forte
C=C (aromatique)	1 450–1 600	moyenne
C–O	1 050–1 300	forte

1. Synthèse de la vanilline

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



Spectre IR (transmittance en fonction du nombre d'onde σ) — schéma reconstitué d'après le manuel

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 mol·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. 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-dessous (l'absorbance est nulle au-delà de 450 nm).



Spectre d'absorption UV-visible de l'ion phénolate (absorbance A en fonction de λ) — schéma reconstitué d'après le manuel

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 µmol·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 masse en g·L^{-1} de vanilline dans l'échantillon de vanille liquide du commerce.

> **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.

14 Composition d'un bonbon

D'après le Bac Polynésie 2019

On souhaite déterminer la nature du colorant bleu entrant dans la composition d'un bonbon. Ce colorant est la seule espèce chimique présente dans le bonbon qui absorbe dans le visible. Pour obtenir son spectre d'absorption, on réalise tout d'abord la dissolution d'un bonbon de façon à obtenir **25,0 mL** d'une solution S de couleur bleu.

Dans une cuve spectrophotométrique de largeur ℓ = 1,0 cm, on réalise le spectre d'absorption de cette solution pour le comparer à ceux de trois solutions de colorants alimentaires connus, de concentration en colorant $C_{colorant} = 1{,}00\times10^{-5}$ mol·L^{-1} : le bleu patenté E131, l'indigotine E132 et le bleu brillant E133. Les quatre spectres d'absorption obtenus sont représentés ci-dessous.



Spectres d'absorption de la solution S et des trois colorants de référence — schéma reconstitué d'après le manuel

L'Union européenne fixe, pour tous les colorants alimentaires, les valeurs de dose journalière admissible (DJA), en mg de produit absorbable par kg de masse corporelle et par jour.

Colorant	Bleu patenté E131	Indigotine E132	Bleu brillant E133
DJA (mg·kg^{-1}·jour^{-1})	2,5	5,0	10,0
Masse molaire du colorant (g·mol^{-1})	560	420	747

1 Déterminer le nom du colorant présent dans la solution S. Justifier.

2 Exprimer puis calculer le coefficient d'extinction molaire ε à la longueur d'onde λ_{max} du colorant présent dans le bonbon.

3 En déduire la concentration molaire du colorant présent dans la solution S.

4 Déterminer le nombre maximal de bonbons qu'un enfant de 40 kg peut ingérer chaque jour sans dépasser la DJA du colorant. Commenter le résultat trouvé.

> **CONSEILS**
> Questions 2 et 3 : loi de Beer-Lambert $A_\lambda = \varepsilon_\lambda \times \ell \times C$ (ε en L·mol^{-1}·cm^{-1}, ℓ en cm) — méthode 1 du cours. Question 4 : calculer d'abord la masse de colorant contenue dans un bonbon.

★ Suivi de mes exercices

Exercice	Fait	Réussi seul(e)	Avec aide	À refaire	Exercice	Fait	Réussi seul(e)	Avec aide	À refaire
1 · Nitrate d'argent					**8 · Briquet à gaz**				
2 · KCl					**9 · Eau oxygénée**				
3 · Dissolution					**10 · Sol truffier**				
4 · Mélange					**11 · Sodium dans l'eau**				
5 · $FeCl_3$					**12 · Larmes**				
6 · $CaCl_2$					**13 · Vanilline**				
7 · Volume molaire					**14 · Bonbon**				