

Comme les concentrations des ions chlorure et oxonium sont égales, on a, dans la solution diluée :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{1,74 \times 10^{-3}}{7,6 \times 10^{-3} + 35,0 \times 10^{-3}}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,08 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 4,08 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   
donc comme la solution a été diluée mille fois, on a  
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,08 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans la solution non diluée.

3. a. Le calcul de l'incertitude-type avec l'équation d'état des gaz parfaits donne :

$$\frac{u([\text{H}_3\text{O}^+])}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \sqrt{\left(\frac{u(T)}{T}\right)^2 + 4\left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2}$$

$$\frac{u([\text{H}_3\text{O}^+])}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \sqrt{\left(\frac{2}{298}\right)^2 + 4\left(\frac{10}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{1,01}\right)^2} = 6 \times 10^{-2}$$

donc  $u([\text{H}_3\text{O}^+]) = [\text{H}_3\text{O}^+] \times 6 \times 10^{-2}$   
 $u([\text{H}_3\text{O}^+]) = 4,08 \times 10^{-2} \times 6 \times 10^{-2}$   
 $u([\text{H}_3\text{O}^+]) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- On calcule l'incertitude-type avec la conductivité :

$$\frac{u([\text{H}_3\text{O}^+])}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{u(\sigma)}{\sigma} + 0,01 = \frac{0,05}{1,74} + 0,01 = 0,04 \text{ donc on a :}$$

$$u([\text{H}_3\text{O}^+]) = 0,04 \times [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,04 \times 4,08 \times 10^{-2}$$

$$u([\text{H}_3\text{O}^+]) = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- L'incertitude-type avec le pH vérifie  $\frac{u([\text{H}_3\text{O}^+])}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 0,1$

donc on a :

$$u([\text{H}_3\text{O}^+]) = 0,1 \times 4,36 \times 10^{-2} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

b. L'incertitude-type est la plus grande pour la mesure du pH, cette mesure est donc la moins précise.

#### Bilan

- On peut utiliser :
  - la conductivité ou la conductance (relation de Kohlrausch) pour des solutions électrolytiques diluées ;
  - le pH pour des solutions contenant des ions oxonium de concentration inférieure à  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
  - l'équation d'état du gaz parfait, pour obtenir une quantité de matière puis, par le calcul, la concentration du gaz dissous.
- On peut aussi utiliser une mesure de l'absorbance (solution colorée) donc on ne peut pas l'utiliser ici. On peut aussi réaliser un dosage par étalonnage mais la solution ne doit contenir qu'un seul soluté et on doit disposer de solutions étalons.

## Exercices

Exercices 1 à 21 corrigés à la fin du manuel de l'élève.

Exercices 22 et 23 corrigés dans le manuel de l'élève.

24 a. D'après l'équation d'état du gaz parfait, on peut écrire :

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{2,86 \times 10^{-2} \times 8,31 \times (273,1 + 30)}{1,01 \times 10^5}$$

$$V = 7,13 \times 10^{-4} \text{ m}^3 = 7,13 \times 10^{-1} \text{ L}$$

b. La concentration en ions oxonium est :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c^0 10^{-\text{pH}} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

c. La loi de Kohlrausch permet d'écrire :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{HCO}_3^-}[\text{HCO}_3^-]$$

$$\text{On a } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 1,3 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}.$$

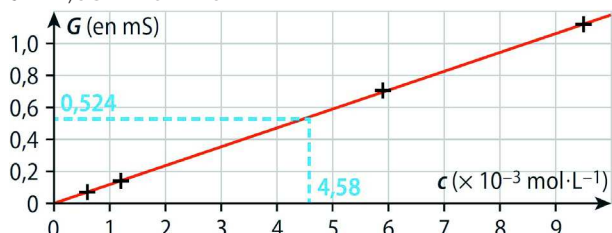
$$\sigma = 5,1 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

Exercice 25 corrigé dans le manuel de l'élève.

26 a. Voir graphique ci-dessous.

b. Par lecture graphique, la concentration vaut :

$$c = 4,58 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



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 :

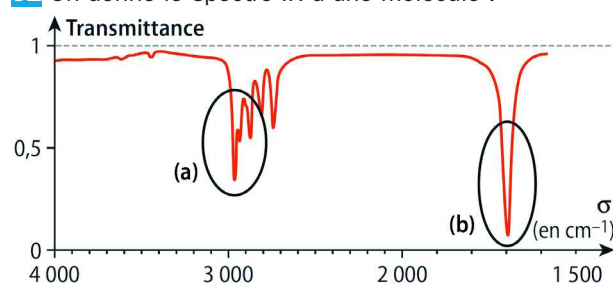
$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = -\log(1,20 \times 10^{-4}) = 3,92$$

Exercice 29 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

30

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-10}$
pH	4,00	11,00	10,00

31 On donne le spectre IR d'une molécule :



a. On observe deux bandes : une à  $3\ 000 \text{ cm}^{-1}$  (notée a) qui correspond à la liaison C-H et une bande à  $1\ 700 \text{ cm}^{-1}$  (notée b) qui correspond à la liaison C=O.

b. La molécule  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  est la seule qui ne contient pas de liaison O-H qui produit une bande vers  $3\ 300 \text{ cm}^{-1}$ .

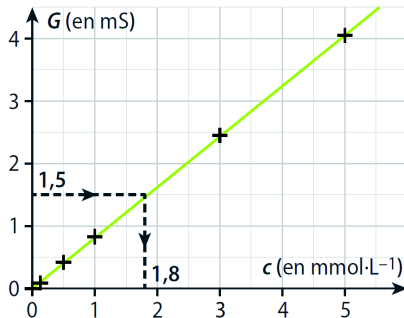
Exercices 32 et 33 corrigés à la fin du manuel de l'élève.

- 34 a. La conductivité s'écrit  $\sigma = \lambda_{\text{HO}^-}[\text{HO}^-] + \lambda_{\text{K}^+}[\text{K}^+]$ .  
 b. La concentration de chaque ion est égale à la concentration  $[\text{HO}^-] = [\text{K}^+] = c$ .  
 c. On a  $\sigma = \lambda_{\text{HO}^-}[\text{HO}^-] + \lambda_{\text{K}^+}[\text{K}^+] = \lambda_{\text{HO}^-}c + \lambda_{\text{K}^+}c$   
 $\sigma = (\lambda_{\text{HO}^-} + \lambda_{\text{K}^+})c$   
 d. La concentration est donc :

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

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

- 35 a. Par lecture graphique, on obtient une valeur proche de  $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



- b. Cette manipulation est un dosage par étalonnage.

- 36 D'après l'équation d'état du gaz parfait, on peut écrire  $n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,50 \times 10^5 \times 1,5 \times 10^{-3}}{8,31 \times (23,5 + 273,15)} = 9,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .

Exercices 37 et 38 corrigés à la fin du manuel de l'élève.

39	Boisson	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	pH
	Jus d'orange	$3,2 \times 10^{-4}$	3,49
	Lait	$3,2 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	6,50
	Café	$1,0 \times 10^{-5}$	5,00
	Thé vert	$2,9 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	5,54

- 40 a. Le pH vaut  $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^0 10^{-\text{pH}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .  
 b. On dilue dix fois la solution d'acide chlorhydrique donc la concentration vaut  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .  
 Le pH est égal à :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = -\log(1,0 \times 10^{-4}) = 4,00$$

- c. On dilue la solution par 100 donc la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  vaut  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et le pH est égal à :

$$-\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = -\log(1,0 \times 10^{-5}) = 5,00$$

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

- 41 On a :  $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = -\log(6,3 \times 10^{-4})$   
 $\text{pH} = -\log(6,3) - \log(10^{-4}) = -0,80 + 4,00 = 3,20$

- 42 La courbe verte présente un maximum d'absorption pour une longueur d'onde d'environ 550 nm, elle absorbe dans le vert donc la solution est rouge (couleur complémentaire) : il s'agit du rouge de cochenille. La courbe violette présente un maximum d'absorption pour une longueur d'onde proche de 640 nm, elle absorbe dans le rouge donc la solution est bleue (couleur complémentaire) : le bleu brillant.

- 43 a.

Solution	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$1,00 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-7}$	$2,00 \times 10^{-8}$
pH	$-\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = 3,00$	$-\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = 7,00$	$-\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = 7,70$

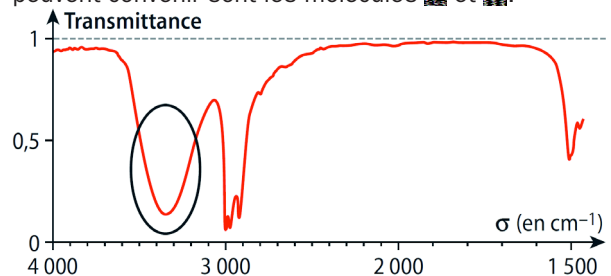
- b. La courbe orange présente une absorbance maximale pour une longueur d'onde voisine de 440 nm. Donc la solution absorbe la couleur bleue, elle est donc de couleur jaune. Le BBT est donc de couleur jaune, le pH vaut donc 3,00.

De même, la courbe violette présente une absorbance maximale pour une longueur d'onde voisine de 590 nm. Donc la solution absorbe la couleur rouge, elle est donc de couleur bleue. La couleur du BBT indique un pH proche de 8, il s'agit de la solution S<sub>3</sub> (pH = 7,70).

Par élimination, S<sub>2</sub> correspond à la courbe rouge.

- 44 On note la présence de la liaison O-H car on observe une bande vers  $3\ 600 \text{ cm}^{-1}$  mais pas de liaison C=O car on n'observe pas de bande vers  $1\ 700 \text{ cm}^{-1}$  donc les deux molécules qui peuvent correspondre sont et .

- 45 La molécule contient un groupe hydroxyle OH car on observe une bande vers  $3\ 400 \text{ cm}^{-1}$  (en bleu), mais pas de double-liaison C=O car on n'observe pas de bande vers  $1\ 700 \text{ cm}^{-1}$ . Les deux molécules qui peuvent convenir sont les molécules et .



- 46 a. La relation de Kohlrausch donne :

$$\sigma = \lambda_{\text{Ca}^{2+}}[\text{Ca}^{2+}] + \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-]$$

- b. D'après la stœchiométrie de l'équation de la réaction, on a  $[\text{Ca}^{2+}] = c$  et  $[\text{Cl}^-] = 2c$ .

- c. On peut écrire  $\sigma = \lambda_{\text{Ca}^{2+}}c + \lambda_{\text{Cl}^-}2c = (\lambda_{\text{Ca}^{2+}} + 2\lambda_{\text{Cl}^-})c$ .

- d. On a donc :

$$c = \frac{\sigma}{(\lambda_{\text{Ca}^{2+}} + 2\lambda_{\text{Cl}^-})} = \frac{94,9 \times 10^{-3}}{11,9 \times 10^{-3} + 2 \times 7,6 \times 10^{-3}}$$

$$c = 3,50 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 3,50 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Exercice 47 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

- 48 D'après la relation de Kohlrausch, on a :

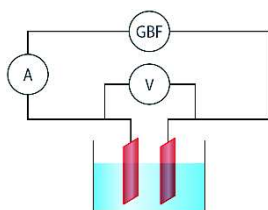
$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-] = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}c + \lambda_{\text{Cl}^-}c$$

$$\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})c$$

Pour calculer la concentration, on utilise la relation suivante  $c = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}}$ .

Concentration (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$1,00 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$
Conductivité (en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ )	42,6	21,3	8,5

49 a. On mesure la tension aux bornes de la cellule avec un voltmètre (en dérivation) et l'intensité du courant dans le circuit à l'aide d'un ampèremètre. Les deux appareils sont en mode AC.



b. Par définition, on a :

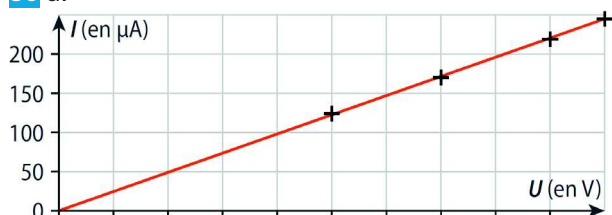
$$G = \frac{i}{u} = \frac{588 \times 10^{-6}}{500 \times 10^{-3}} = 1,18 \times 10^{-3} \text{ S}$$

c. La conductivité est donc :

$$\sigma = kG = 20,0 \times 1,18 \times 10^{-3} = 2,36 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\sigma = 23,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$$

50 a.



b. On peut écrire la relation d'une fonction linéaire  $I = GU$  avec  $G$  constante (égale au coefficient directeur).

c. 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 :

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

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

e. La conductivité est égale à :

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

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

f. La constante de la cellule vaut donc :

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

51 a. D'après la relation de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda_{\text{K}^+}[\text{K}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-] \text{ donc } \lambda_{\text{K}^+}c + \lambda_{\text{Cl}^-}c.$$

$$\text{On a } c = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}} = \frac{14,1 \times 10^{-3}}{7,3 \times 10^{-3} + 7,6 \times 10^{-3}}$$

$$c = 9,46 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 9,46 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

b. De même, on peut écrire  $\sigma = \lambda_{\text{K}^+}c + \lambda_{\text{Br}^-}c$  donc la conductivité molaire ionique de l'ion bromure est :

$$\lambda_{\text{Br}^-} = \frac{\sigma - \lambda_{\text{K}^+}c}{c} = \frac{15,6 \times 10^{-3} - 7,3 \times 10^{-3} \times 9,46 \times 10^{-1}}{9,46 \times 10^{-1}}$$

$$\lambda_{\text{Br}^-} = 9,19 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

52 a. La relation de Kohlrausch donne :

$$\sigma = \lambda_{\text{NO}_3^-}[\text{NO}_3^-] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Comme les concentrations en ions sont égales à  $c$ , on peut écrire  $\sigma = \lambda_{\text{NO}_3^-}c + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}c = (\lambda_{\text{NO}_3^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+})c$ .

La concentration est donc :

$$c = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-}} = \frac{0,105}{35,0 \times 10^{-3} + 7,1 \times 10^{-3}}$$

$$c = 2,50 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

b. Le pH est :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = -\log(2,50 \times 10^{-3}) = 2,602$$

53 a. D'après la stoechiométrie de la réaction, on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2c = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

b. Le pH est :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = -\log(3,0 \times 10^{-3}) = 2,52$$

c. La relation de Kohlrausch donne :

$$\sigma = \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}[\text{SO}_4^{2-}] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}2c + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}c$$

$$\sigma = 35,0 \times 10^{-3} \times 3,0 + 16,0 \times 10^{-3} \times 1,5$$

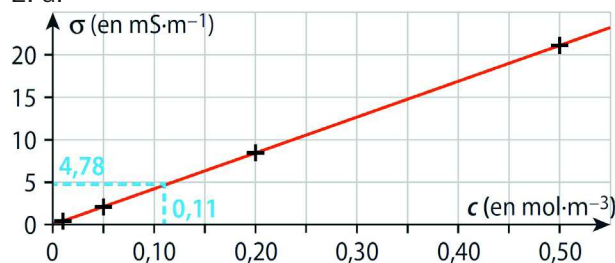
$$\sigma = 1,3 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

Exercice 54 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

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.



b. Par lecture graphique, on trouve :

$$c = 0,11 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 1,1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

c. 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  $A = 4,78 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ .

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

56 a. En utilisant la relation de Kohlrausch et la relation entre les concentrations, on a :

$$c = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-}} = \frac{8,42 \times 10^{-2}}{35,0 \times 10^{-3} + 7,1 \times 10^{-3}}$$

$$c = 2,00 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

b. L'incertitude-type se calcule en utilisant la relation suivante :

$$\frac{u(c)}{c} = \sqrt{\left(\frac{u(\sigma)}{\sigma}\right)^2 + 2\left(\frac{u(\lambda)}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-}}\right)^2}$$

$$\frac{u(c)}{c} = \sqrt{\left(\frac{0,05}{8,42}\right)^2 + 2\left(\frac{2,00 \times 10^{-4}}{35,0 \times 10^{-3} + 7,1 \times 10^{-3}}\right)^2}$$

$$\frac{u(c)}{c} = 9 \times 10^{-3} \text{ Ce quotient n'a pas d'unité.}$$

$$u(c) = 9 \times 10^{-3} \times 2,00 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La concentration  $c$  est donc égale à :

$$c = (2,00 \pm 0,02) \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

**57** 1. En utilisant l'équation d'état du gaz parfait, on obtient la quantité de matière :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,00 \times 10^5 \times 3,50}{8,31 \times (20,0 + 273,15)} = 1,44 \times 10^2 \text{ mol}$$

2. a. En utilisant la même équation d'état, on a un volume :

$$V_1 = \frac{nRT}{P} = \frac{1,44 \times 10^2 \times 8,31 \times (-56,5 + 273,15)}{2,26 \times 10^4} = 11,5 \text{ m}^3$$

b. Le volume du ballon augmente sous l'effet de la température et de la pression. Lorsque son volume devient trop grand, il explose.

**58** 1. En utilisant l'équation d'état du gaz parfait, on obtient la quantité de matière pour 12 mL soit  $12 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ .

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,0 \times 10^5 \times 12 \times 10^{-6}}{8,31 \times (22 + 273,15)} = 4,9 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

2. a. D'après l'équation de la réaction, la quantité de matière de sodium consommée est :

$$n = 2 \times 4,9 \times 10^{-4} = 9,8 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

La masse de sodium est donc :

$$m = nM = 9,8 \times 10^{-4} \times 23,0 = 2,3 \times 10^{-2} \text{ g}$$

3. a. D'après la stœchiométrie de la réaction, la quantité de matière d'ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  et d'ions sodium  $\text{Na}^+$  formées sont égales à la quantité de sodium disparue soit  $n$ , donc :

$$[\text{HO}^-] = [\text{Na}^+] = \frac{9,8 \times 10^{-4}}{0,25} = 3,9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

b. La relation de Kohlrausch donne :

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

$$\sigma = 5,0 \times 10^{-3} \times 3,9 + 19,8 \times 10^{-3} \times 3,9$$

$$\sigma = 9,7 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

**59** a. Soient deux valeurs de pH telles que :  $\text{pH}_2 = \text{pH}_1 + 0,3$

$$\text{On a } \text{pH}_1 = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{c^0}\right). \text{ De même, on a :}$$

$$\text{pH}_2 = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_2}{c^0}\right) = \text{pH}_1 + 0,3$$

On utilise une propriété de la fonction logarithme

$$\text{donc } \log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_2}\right) = 0,3 \text{ et } \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_2} = 10^{0,3} = 2.$$

Donc la diminution de 0,3 revient à doubler la concentration en ions oxonium.

b. Soient deux valeurs de pH telles que :

$$\text{pH}_2 = \text{pH}_1 + 3,0$$

$$\text{On peut donc écrire } \log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_2}\right) = 3,0.$$

Le quotient des deux concentrations est égal à :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_2} = 10^{3,0} = 1 \times 10^3$$

La concentration est divisée par 1 000, ce qui vaut à peu près  $2^{10} = 1\,024$ .

**60** a. En utilisant l'équation d'état du gaz parfait, on calcule la quantité de matière :

$$n_{\text{gaz}} = \frac{PV}{RT} = \frac{1\,013 \times 10^2 \times 24,3 \times 10^{-6}}{8,31 \times (25,0 + 273,15)} = 9,94 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

b. D'après l'équation de la réaction, la quantité de matière de cuivre apportée est :

$$n_{\text{Cu}} = \frac{n_{\text{gaz}}}{2} = 4,97 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

et celle des ions oxonium est :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 2n_{\text{gaz}} = 1,99 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

c. La quantité de matière d'ions oxonium

$$\text{consommée est : } n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,99 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

La quantité de matière initiale d'ions oxonium est :

$$c^0 10^{-\text{pH}V} = 10^{-1,30} \times 0,2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

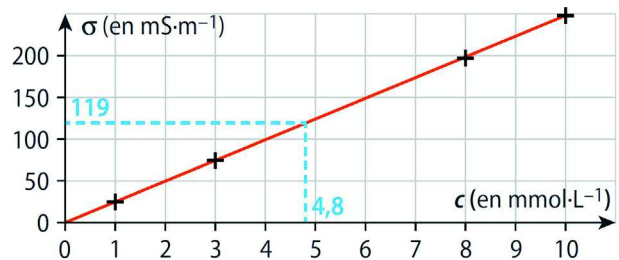
donc il reste  $8 \times 10^{-3} \text{ mol}$  soit une concentration :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{8 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Le pH est  $\text{pH} = 1,4$ .

**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 :

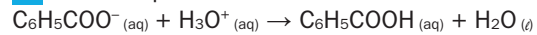
$$m = nM = 9,6 \times 40,0 = 3,8 \times 10^2 \text{ g}$$

Un litre de solution pèse 1 330 g. Le pourcentage

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

Cette valeur est proche de celle de l'étiquette.

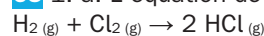
**62** 1. a. L'équation de la réaction est :



b. La quantité de matière d'ions oxonium apportée est  $n = 5,00 \times 20 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}$ .

2. Ce spectre n'est pas celui de l'acide benzoïque car il ne contient pas de bande correspondant à la liaison O-H vers  $3\,500 \text{ cm}^{-1}$ .

**63** 1. a. L'équation de la réaction est :



b. La quantité de dichlore apportée est :

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{2,00 \times 10^5 \times 200 \times 10^{-3}}{8,31 \times (150 + 273,15)} = 11,4 \text{ mol}$$

c. D'après l'équation de la réaction, la quantité de matière de chlorure d'hydrogène formée est :

$$n_{\text{HCl}} = 2n_{\text{Cl}_2} = 22,8 \text{ mol}$$

2. a. La concentration est égale à :

$$c = \frac{n_{\text{HCl}}}{V} = \frac{22,8}{2} = 11,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

b. Les couples acide-base sont :



c. La stœchiométrie de la réaction permet d'écrire :

$$c = [\text{H}_3\text{O}^+] = 11,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

d. Non, on ne peut pas calculer la valeur du pH à l'aide de la relation du cours car la concentration est trop grande. La relation n'est plus valide.

64 À l'aide de la loi de Kohlrausch, on calcule les conductivités de chaque solution.

• Solution ( $K^+$  (aq),  $Cl^-$  (aq))

$$\text{On a } [K^+] = [Cl^-] = c = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

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

$$\sigma = 7,3 \times 10^{-3} \times 1,00 \times 10^{-1} + 7,6 \times 10^{-3} \times 1,00 \times 10^{-1}$$

$$\sigma = 1,49 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

• Solution ( $Mg^{2+}$  (aq), 2  $Cl^-$  (aq))

$$\text{On a } [Mg^{2+}] = c \text{ et } [Cl^-] = 2c.$$

$$\sigma = \lambda_{Mg^{2+}}[Mg^{2+}] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-] = \lambda_{Mg^{2+}}c + \lambda_{Cl^-}2c$$

$$\sigma = 10,6 \times 10^{-3} \times 1,00 \times 10^{-1} + 7,6 \times 10^{-3} \times 2,00 \times 10^{-1}$$

$$\sigma = 2,58 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

• Solution ( $Al^{3+}$  (aq), 3  $Cl^-$  (aq))

$$\text{On a } [Al^{3+}] = c \text{ et } [Cl^-] = 3c.$$

$$\sigma = \lambda_{Al^{3+}}[Al^{3+}] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-] = \lambda_{Al^{3+}}c + \lambda_{Cl^-}3c$$

$$\sigma = 18,3 \times 10^{-3} \times 1,00 \times 10^{-1} + 7,6 \times 10^{-3} \times 3,00 \times 10^{-1}$$

$$\sigma = 4,41 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

L'ion inconnu est donc l'ion magnésium car la valeur de la conductivité molaire ionique correspond à celle de l'énoncé.

65 1. a. La couleur absorbée correspond aux maxima d'absorption donc ici la longueur d'onde de 440 nm, soit la couleur bleue, mais aussi un pic pour 710 nm, soit la couleur rouge, la solution apparaît donc verte.

b. On choisit la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance pour avoir la mesure la plus grande possible. Donc ici, on se place à 440 nm.

c. Les différentes étapes sont :

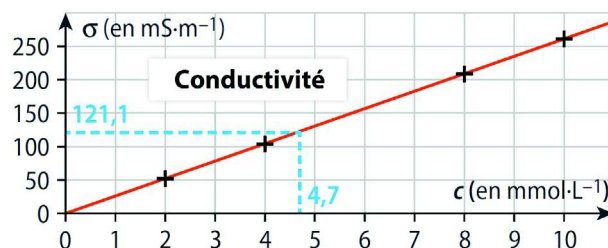
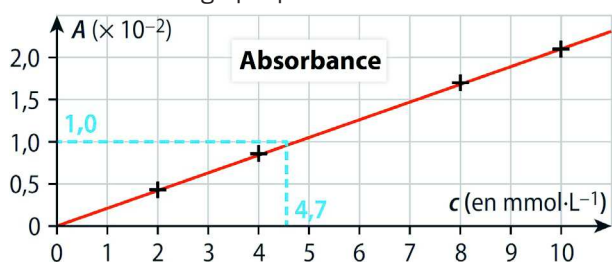
- préparer, par dilution, de solutions étalons ;
- mesurer l'absorbance de toutes ces solutions (sans oublier de faire le zéro et de choisir la longueur d'onde) ;
- tracer la courbe représentative de l'absorbance en fonction de la concentration ;
- tracer la courbe-modèle ;
- mesurer l'absorbance de la solution à doser ;
- déterminer graphiquement la concentration.

d. Si la loi de Beer-Lambert est vérifiée, on obtient une droite qui passe par l'origine.

e. On utilise la loi de Kohlrausch. La conductivité est donc  $\sigma = \lambda_{Ni^{2+}}[Ni^{2+}] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-]$  et on a  $[Ni^{2+}] = c$  et  $[Cl^-] = 2c$  donc  $\sigma = \lambda_{Ni^{2+}}c + \lambda_{Cl^-}2c = (\lambda_{Ni^{2+}} + 2\lambda_{Cl^-})c$

2. a. On réalise une dilution par 2,5 donc on utilise une pipette jaugée de 20 mL et fiole jaugée de 50 mL.

b. On obtient les graphiques suivants.



On obtient deux droites-modèles qui passent par l'origine, les deux lois (Beer-Lambert et Kohlrausch) sont donc vérifiées.

c. Par lecture graphique, on a :

Courbe d'absorbance : on lit  $c = 4,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Courbe de conductivité : on lit  $c = 4,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

66 a. D'après la relation de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda_{ClO_4^-}[ClO_4^-] + \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+] \text{ donc } \sigma = \lambda_{ClO_4^-}c + \lambda_{H_3O^+}c$$

$$\text{On a } \lambda_{ClO_4^-} = \frac{\sigma - \lambda_{H_3O^+}c}{c} = 6,6 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}.$$

$$b. \frac{u(\lambda_{ClO_4^-})}{\lambda_{ClO_4^-}} = \sqrt{\left(\frac{u(c)}{c}\right)^2 + \left(\frac{u(\sigma)}{\sigma}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,1}{2,2}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{91,5}\right)^2}$$

$$\frac{u(\lambda_{ClO_4^-})}{\lambda_{ClO_4^-}} = 4,6 \times 10^{-2} \text{ (sans unité)}$$

$$u(\lambda_{ClO_4^-}) = \lambda_{ClO_4^-} \times 4,6 \times 10^{-2} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{ClO_4^-} = (6,6 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

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.

67 a. Exemple de l'eau de Perrier :

Ion	Concentration	
	en masse (en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	en quantité de matière (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$Ca^{2+}$	150	3,75
$Mg^{2+}$	3,9	0,16
$Na^+$	9,6	0,42
$SO_4^{2-}$	25,3	0,26
$HCO_3^-$	420	6,9
$Cl^-$	19,5	0,55
$K^+$	1,0	0,026
$NO_3^-$	7,3	0,12

b. On utilise la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = 11,9 \times 10^{-3} \times 3,75 + 0,16 \times 10,6 \times 10^{-3}$$

$$+ 0,42 \times 5,0 \times 10^{-3} + 0,26 \times 16,0 \times 10^{-3}$$

$$+ 6,9 \times 4,5 \times 10^{-3} + 0,55 \times 7,6 \times 10^{-3}$$

$$+ 0,026 \times 7,3 \times 10^{-3} + 0,12 \times 7,1 \times 10^{-3}$$

$$\sigma = 8,9 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

68 a. La pression est trop grande, l'équation d'état du gaz parfait n'est pas valable.

b. La quantité de matière d'air est égale à :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,0 \times 10^5 \times 3,000}{8,31 \times (25,0 + 273,15)} = 1,2 \times 10^2 \text{ mol}$$

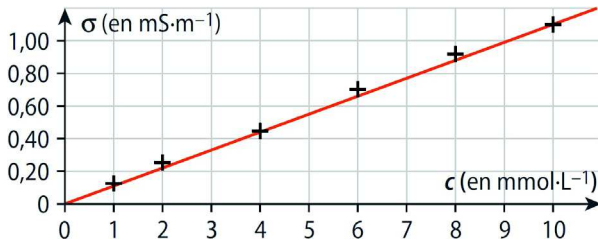
Un plongeur inspire  $6,1 \times 10^{-1} \text{ mol}$  en une minute donc on peut utiliser la bouteille :

$$\frac{1,2 \times 10^2}{6,1 \times 10^{-1}} = 2,0 \times 10^2 \text{ minutes, soit 3 h 20 minutes.}$$

Exercice 69 corrigé à l'adresse [hatier-clic.fr/pct080b](http://hatier-clic.fr/pct080b)

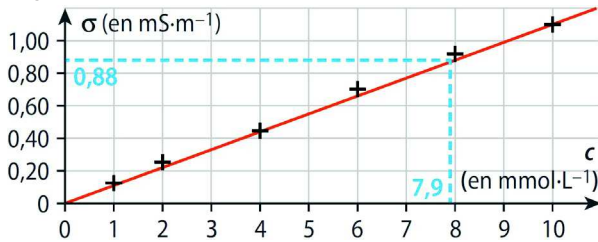
**70** 1. On réalise une dilution par deux, donc on prélève 25 mL à l'aide d'une pipette jaugée et on utilise une fiole jaugée de 50 mL.

2.1. La courbe est donnée ci-dessous.



2.2. Le graphique obtenu est en accord avec la loi de Kohlrausch car c'est une fonction linéaire.

2.3.



Par lecture graphique, la concentration est :

$c' = 7,9 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , soit une concentration avant dilution de  $c = 20c' = 1,6 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Donc la quantité de matière de chlorure de sodium dans une dose est égale à  $n = cV = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ . On a donc une masse  $m = nM = 4,7 \times 10^{-2} \text{ g}$ . La masse donnée par l'étiquette est 0,045 g, les deux valeurs sont proches.

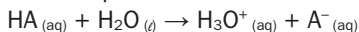
On peut aussi comparer les deux quantités de matière. Dans la lame, la quantité de matière est :

$n = \frac{m}{M} = 7,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$ . Les deux quantités sont proches.

2.4. La concentration doit être comprise entre  $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (gamme des solutions étalons). De plus, la validité de la loi Kohlrausch est valide pour des concentrations faibles.

**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. La relation de Kohlrausch donne :

$$\sigma = \lambda_{\text{A}^-}[\text{A}^-] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

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

$$\sigma = \lambda_{\text{A}^-}[\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] = (\lambda_{\text{A}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+})[\text{H}_3\text{O}^+]$$

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

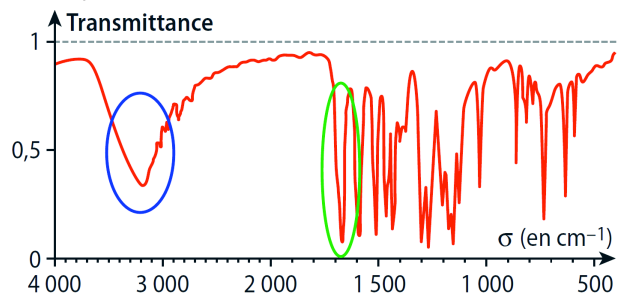
$$\lambda_{\text{A}^-} = \frac{\sigma - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{147,3 \times 10^{-3} - 35,0 \times 10^{-3} \times 3,5}{3,5}$$

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

2.3. La valeur la plus proche est celle de l'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$ .

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

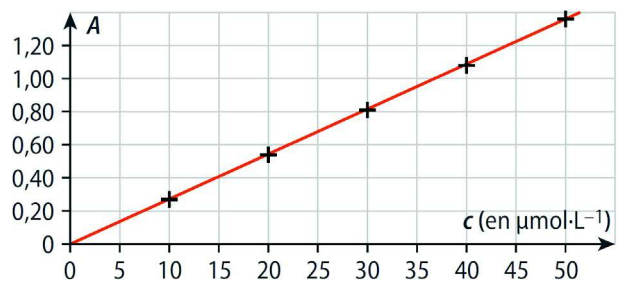
**72** 1. La molécule de vanilline contient un groupe caractéristique carbonyle  $\text{C}=\text{O}$  qui correspond à la bande à  $1700 \text{ cm}^{-1}$  entourée en vert, mais aussi un groupe hydroxyle  $\text{OH}$ , bande vers  $3200\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$  entourée en bleu. Ce spectre IR peut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

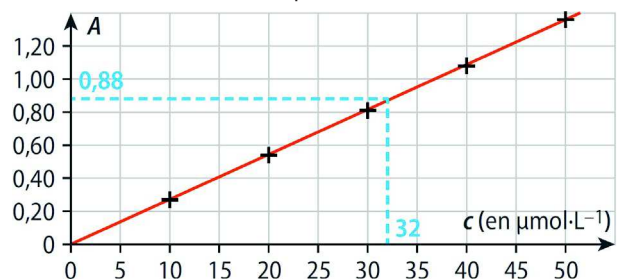
2.2. On utilise une radiation de longueur d'onde  $\lambda = 350 \text{ nm}$  pour réaliser des mesures précises car elle correspond à l'absorbance maximale.

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

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 :

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

**73** 1.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^0 10^{-\text{pH}} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

La conductivité s'écrit  $\sigma = (\lambda_{\text{NO}_3^-}[\text{NO}_3^-] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+])$ .

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

$$\sigma = \lambda_{\text{NO}_3^-}[\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] = (\lambda_{\text{NO}_3^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+})[\text{H}_3\text{O}^+]$$

## Chapitre 2 • Méthodes physiques d'analyse d'un système chimique

La concentration en ions oxonium est donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{NO}_3^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}} = 4,03 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 4,03 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

2.1. La quantité de matière de dioxyde de carbone est :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,02 \times 10^5 \times 0,89 \times 10^{-6}}{8,31 \times (25,0 + 273,15)} = 3,7 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

2.2.

		$\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$			
Av.	Quantité de matière...	...de $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	...de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	...de $\text{CO}_2(\text{aq})$	...de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
0	...apportée à l'état initial	excès	$n$	0	solvant
$x$	...en cours de réaction	excès	$n - x$	$x$	solvant
$x_f$	...présente à l'état final	excès	$n - x_f = 0$	$x_f = n$	solvant

L'avancement maximal vaut  $x_f = n$ .

2.3. Le volume d'acide chlorhydrique apporté est :

$$V = \frac{n}{c} = \frac{3,7 \times 10^{-5}}{4,0 \times 10^{-4}} = 9,3 \times 10^{-2} \text{ L} = 930 \text{ mL}$$