

correction TD R4. Chimie2. Méthodes physiques d'analyse.

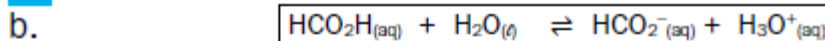
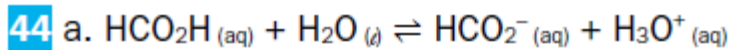
$$6 \text{ pH} = -\frac{\log([H_3O^+])}{c^0} = -\log(1,6 \times 10^{-3}) = 2,80$$

$$7 \text{ } [H_3O^+] = c^0 \times 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,2} = 6,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$8 \text{ a. } \sigma = \lambda_{\text{Cl}} \times [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Na}} \times [\text{Na}^+]$$

$$\text{b. } [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] \text{ donc } [\text{Cl}^-] = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{Cl}} + \lambda_{\text{Na}}}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{5,6}{5,01 \times 10^{-3} + 7,63 \times 10^{-3}} = 443 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 0,443 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



Av.	Quantité de matière...	...de HCO_2H	...de H_2O	...de HCO_2^-	...de H_3O^+
0	...apportée à l'état initial	$n = cV$	excès	0	0
x	...en cours de réaction	$cV - x$	excès	x	x
$x_{\text{éq}}$	...présente à l'état d'équilibre	$cV - x_{\text{éq}}$	excès	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

c. À l'équilibre, $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HCO}_2^-} = x_{\text{éq}}$.

On déduit que $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V}$.

À l'équilibre, $n_{\text{HCO}_2\text{H}} = cV - x_{\text{éq}}$.

On déduit que $[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}} = \frac{cV - x_{\text{éq}}}{V} = c - \frac{x_{\text{éq}}}{V}$.

d. À l'équilibre, $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} + \lambda_{\text{HCO}_2^-}[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}$.

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{x_{\text{éq}}}{V} + \lambda_{\text{HCO}_2^-} \frac{x_{\text{éq}}}{V} = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HCO}_2^-}) \frac{x_{\text{éq}}}{V}$$

$$x_{\text{éq}} = \frac{\sigma V}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HCO}_2^-}}$$

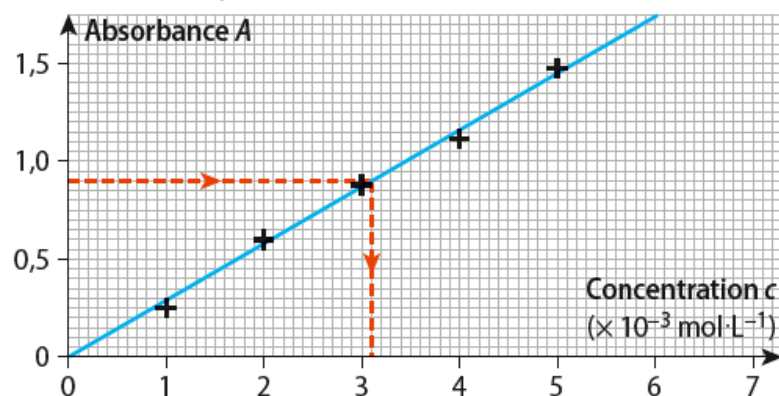
$$x_{\text{éq}} = \frac{2,75 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \times 100,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{349,8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} + 54,6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$x_{\text{éq}} = 6,81 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{e. } K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}} c^0} = \frac{\frac{x_{\text{éq}}}{V} \times \frac{x_{\text{éq}}}{V}}{c - \frac{x_{\text{éq}}}{V}}$$

$$K = \frac{\frac{6,81 \times 10^{-5}}{0,100} \times \frac{6,81 \times 10^{-5}}{0,100}}{2,5 \times 10^{-3} - \frac{6,81 \times 10^{-5}}{0,100}} = 2,6 \times 10^{-4}$$

4 a. Par lecture graphique, une absorbance de 0,9 correspond à une concentration de $3,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



b. Pour calculer le coefficient directeur de la droite, on utilise deux points de la droite-modèle : $(0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; 0)$ et $(5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; 1,45)$

Le coefficient directeur vaut : $k = \frac{1,45 - 0}{5,0 \times 10^{-3} - 0} = 2,9 \times 10^2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$

c. L'équation de la droite est $A = kc$

donc : $c = \frac{A}{k} = \frac{0,9}{2,9 \times 10^2} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

exo 22

a D'après la définition du pH, la concentration en ions oxonium est $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^0 10^{-\text{pH}} = 5,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

b La concentration de la solution est égale à la concentration des ions oxonium, donc $c = [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

c D'après la loi de Kohlrausch, la conductivité de la solution s'écrit $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{NO}_3^-} [\text{NO}_3^-]$.

Les concentrations des deux ions sont égales et liées à la concentration c par la relation $c = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-]$.

La conductivité est donc $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-})c$. D'où

$$c = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-}} = \frac{220 \times 10^{-3}}{35,0 \times 10^{-3} + 7,1 \times 10^{-3}} = 5,23 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

soit $c = 5,23 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

d La concentration est divisée par deux. Comme la conductivité de la solution est proportionnelle à sa concentration, la conductivité est aussi divisée par deux et vaut $110 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$.

La concentration en ions oxonium est donc égale à

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c}{2} = 2,6 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

$$\text{On en déduit : } \text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = 2,58$$

exo 23

- a) D'après la loi de Kohlrausch, la conductivité de la solution s'écrit :

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

Les deux concentrations $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$ sont égales, donc :

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}} = \frac{55,4 \times 10^{-3}}{35,0 \times 10^{-3} + 7,6 \times 10^{-3}} = 1,30 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,30 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le pH de la solution d'acide chlorhydrique est donc :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = -\log\left(\frac{1,30 \times 10^{-3}}{1}\right) = 2,89$$

- b) Le volume de gaz formé est $V = 10,0 \text{ mL}$ soit $V = 10,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3$.

La température absolue du gaz est $T = 25,0 + 273,1 = 298,1 \text{ K}$.

D'après l'équation d'état du gaz parfait, la quantité de matière de gaz

$$\text{formé est } n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,01 \times 10^5 \times 10,0 \times 10^{-6}}{8,31 \times 298,1} = 4,08 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

- c) D'après l'équation de la réaction, la quantité de matière d'ions oxonium consommée est le double de la quantité de matière de dihydrogène formée. Elle vaut donc : $n' = 2n = 8,15 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

La concentration des ions oxonium en solution étant $c = 1,30 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$$\text{le volume de solution utilisée est donc } V_0 = \frac{n'}{c} = \frac{8,15 \times 10^{-4}}{1,30 \times 10^{-3}} = 6,27 \times 10^{-1} \text{ L.}$$

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 :

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

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

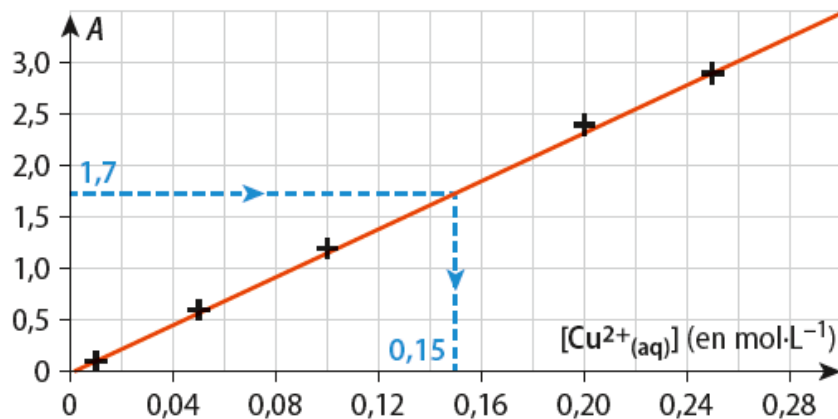
L'avancement maximal vaut $x_f = n$.

2.3. Le volume d'acide chlorhydrique apporté est :

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

① Dosage par étalonnage utilisant l'absorbance

a. On détermine graphiquement que la concentration en ions cuivre de la solution S_2 est $[Cu^{2+}] = 1,5 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

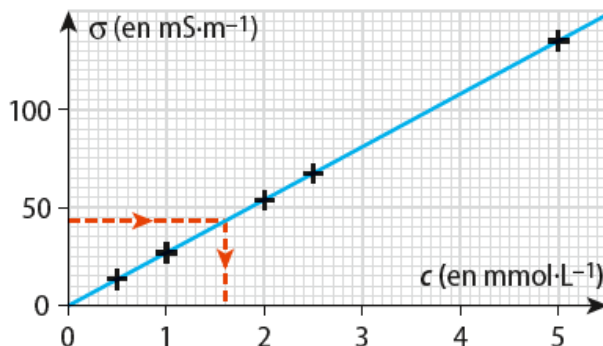


b. La solution a été diluée cinq fois donc la concentration des ions cuivre (II) dans la solution S_1 est $[Cu^{2+}] = 7,5 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

② Dosage par étalonnage utilisant la conductivité

a. La loi de Kohlrausch est vérifiée pour des concentrations inférieures à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, donc on utilise des solutions plus diluées.

b.



c. D'après la loi de Kohlrausch, la conductivité de la solution s'écrit :

$$\sigma = \lambda_{Cu^{2+}} [Cu^{2+}] + \lambda_{SO_4^{2-}} [SO_4^{2-}]$$

Comme $[Cu^{2+}] = [SO_4^{2-}]$, on a $\sigma = (\lambda_{Cu^{2+}} + \lambda_{SO_4^{2-}})[Cu^{2+}]$.

La courbe est donc une droite qui passe par l'origine.

d. Graphiquement, on obtient $[Cu^{2+}] = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour la solution diluée. Comme la solution a été diluée 500 fois, la concentration d'ions cuivre (II) dans la solution S_1 est donc 500 fois supérieure, soit $[Cu^{2+}] = 8,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

③ Validité des dosages

a. La concentration est $c = \frac{m}{MV} = \frac{96,5}{249,6 \times 500 \times 10^{-3}} = 7,73 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

b. Les deux méthodes donnent des valeurs proches du résultat attendu. Mais pour pouvoir juger de la validité des deux techniques employées, il faudrait avoir les incertitudes-types associées aux mesures.