

Approfondissement

Analyse par des méthodes physiques

Mélanges et pH, absorbances additives, limites de Beer-Lambert et de Kohlrausch, incertitudes, problème ouvert

6 exercices · niveau ●●● · durée conseillée : 2 h 15 · calculatrice autorisée

★ À RETENIR — Ce qu'il faut savoir faire à la fin de la feuille

- Traiter un mélange de solutions en raisonnant sur les quantités de matière, puis revenir au pH ; exploiter l'additivité des absorbances pour doser deux espèces simultanément.
- Délimiter expérimentalement le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert et discuter celui de la loi de Kohlrausch.
- Composer des incertitudes-types relatives, évaluer une incertitude de type A avec Python et conclure par un écart normalisé ; résoudre un problème ouvert de faisabilité.

Exercice 1 Le pH d'un mélange de deux solutions

●●●

On mélange $V_1 = 100,0$ mL d'une solution S_1 de pH = 2,00 et $V_2 = 400,0$ mL d'une solution S_2 de pH = 3,00. Les volumes s'ajoutent et les ions oxonium ne sont ni consommés ni produits.

■ DONNÉES $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- 1.1 Calculer la concentration en ions oxonium de S_1 et celle de S_2 , puis la quantité d'ions oxonium apportée par chaque solution.
- 1.2 En déduire la concentration en ions oxonium du mélange, puis son pH.
- 1.3 Un élève annonce que le pH du mélange vaut 2,50, « moyenne des deux pH ». Expliquer précisément pourquoi ce raisonnement est faux, et pourquoi la valeur trouvée est malgré tout proche.
- 1.4 Quel volume V_2 de S_2 faudrait-il ajouter à $V_1 = 100,0$ mL de S_1 pour que le mélange ait exactement un pH de 2,50 ? Établir d'abord l'expression littérale de V_2 .
- 1.5 En raisonnant sur les quantités de matière, montrer que le pH d'un mélange de deux solutions de pH différents est toujours compris entre les deux pH.

Exercice 2 Doser deux colorants à la fois

●●●

Un sirop vert contient deux colorants : la tartrazine E102 (jaune) et le bleu brillant E133. On admet que, dans un mélange, les absorbances des espèces présentes s'ajoutent : $A_\lambda = \sum_i \varepsilon_{i,\lambda} \ell c_i$. Le sirop est dilué 20 fois et la solution obtenue est mesurée dans une cuve de 1,0 cm à deux longueurs d'onde : $A_{427} = 0,540$ et $A_{630} = 0,455$.

$\varepsilon (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	à 427 nm	à 630 nm
tartrazine E102	$2,00 \times 10^4$	≈ 0
bleu brillant E133	$2,0 \times 10^3$	$1,30 \times 10^5$

■ DONNÉES M en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: tartrazine E102 534,4 • bleu brillant E133 792,8

- 2.1 Écrire les deux équations reliant A_{427} et A_{630} aux concentrations c_J (tartrazine) et c_B (bleu brillant) de la solution diluée.
- 2.2 Expliquer pourquoi la mesure à 630 nm permet de déterminer immédiatement c_B , puis calculer cette concentration.

- 2.3** En déduire c_j . Quelle erreur relative commettrait-on sur c_j en négligeant la contribution du bleu brillant à 427 nm ?
- 2.4** Calculer les titres massiques des deux colorants dans le sirop non dilué, en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 2.5** Pourquoi ce dosage serait-il impossible si les deux colorants avaient le même spectre d'absorption ? Quelle propriété des deux spectres rend la méthode efficace ici ?

Exercice 3 Jusqu'où la loi de Beer-Lambert est-elle valable ?



On mesure l'absorbance, à λ_{max} et dans une cuve de 1,0 cm, de huit solutions d'un même colorant de concentrations croissantes (figure 1 et tableau ci-dessous). La droite en trait plein est la modélisation obtenue à partir des quatre premiers points.

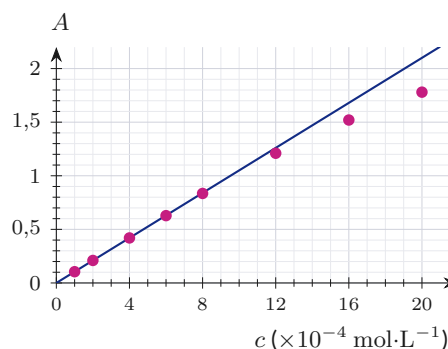


Figure 1 — Absorbance en fonction de la concentration

$c (\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	12,0	16,0	20,0
A	0,105	0,210	0,420	0,628	0,835	1,21	1,52	1,78

- 3.1** Déterminer le coefficient directeur de la droite, en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$, à partir des deux premiers points. En déduire ε .
- 3.2** Calculer, pour les trois dernières concentrations, l'absorbance prévue par le modèle puis l'écart relatif avec la valeur mesurée.
- 3.3** En admettant qu'un écart relatif de 5 % soit acceptable, délimiter le domaine de concentrations dans lequel la loi de Beer-Lambert est utilisable ici, ainsi que le domaine d'absorbance correspondant.
- 3.4** Une solution de ce colorant, de concentration inconnue, donne $A = 1,50$. Expliquer pourquoi on ne peut pas exploiter directement cette mesure, puis proposer et détailler un protocole correct.
- 3.5** Citer deux causes physiques possibles de l'écart à la linéarité observé aux fortes concentrations.

Exercice 4 Constante de cellule et incertitudes composées



La solution étalon de chlorure de potassium de concentration $c = 1,000 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a, à 25 °C, une conductivité de référence $\sigma_{\text{réf}} = 141,3 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$, connue avec une incertitude-type relative de 0,30 %. Plongée dans cette solution, la cellule d'un conductimètre donne $G_{\text{réf}} = 1,482 \text{ mS}$; toute mesure de conductance est entachée d'une incertitude-type relative de 0,50 %.

■ **DONNÉES** λ à 25 °C en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$: K^+ 7,35 • Cl^- 7,63 • Na^+ 5,01 • incertitudes composées : si $y = a b/d$, alors $u(y)/y = \sqrt{(u(a)/a)^2 + (u(b)/b)^2 + (u(d)/d)^2}$ • écart normalisé $z = |x_{\text{mes}} - x_{\text{réf}}|/u(x)$, compatibilité admise si $z < 2$

- 4.1** Calculer la conductivité que prévoit la loi de Kohlrausch pour cette solution étalon. Calculer l'écart relatif avec $\sigma_{\text{réf}}$ et expliquer pourquoi la loi de Kohlrausch surestime ici la conductivité.
- 4.2** Calculer la constante de cellule k_{cell} , puis son incertitude-type relative et son incertitude-type absolue. Écrire le résultat sous la forme $k_{\text{cell}} = (\dots \pm \dots) \text{ m}^{-1}$.
- 4.3** La cellule est ensuite plongée dans une solution de chlorure de sodium : $G = 0,842 \text{ mS}$. Calculer la conductivité de cette solution, en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$, ainsi que son incertitude-type.
- 4.4** En déduire la concentration de la solution de chlorure de sodium et son incertitude-type, en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- 4.5 Cette solution avait été préparée par dissolution pour obtenir $c_{\text{préparée}} = 6,40 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer l'écart normalisé et conclure. En s'appuyant sur la question 4.1, indiquer si un écart *systématique* supplémentaire est à craindre, et dans quel sens.

Exercice 5 Python : mesurer la constante des gaz parfaits



Six binômes enferment un gaz dans une seringue reliée à un manomètre et mesurent P , V , T et n . Chacun calcule $R = \frac{PV}{nT}$; les six résultats, en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, sont regroupés dans la liste du programme ci-dessous. L'incertitude-type de type A sur la moyenne vaut $u = \frac{s}{\sqrt{N}}$, où s est l'écart-type expérimental de la série.

```
1 valeurs = [8.28, 8.41, 8.22, 8.37, 8.30, 8.35]
2 N = len(valeurs)
3 moyenne = sum(valeurs) / N
4 somme = 0.0
5 for v in valeurs:
6     somme = somme + ...           # ligne à compléter
7 s = (somme / (N - 1)) ** 0.5
8 u = s / N ** 0.5
9 print(round(moyenne, 3), round(s, 3), round(u, 3))
```

■ **DONNÉES** écart normalisé $z = |x_{\text{mes}} - x_{\text{réf}}| / u(x)$, compatibilité admise si $z < 2$

- 5.1 Le premier binôme a mesuré $P = 1,04 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V = 1,20 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, $n = 5,11 \times 10^{-3} \text{ mol}$ et $T = 295 \text{ K}$. Vérifier qu'il obtient bien la première valeur de la liste, à 0,1 % près.
- 5.2 Compléter la ligne 6, puis calculer « à la main » la moyenne des six valeurs.
- 5.3 Le programme affiche 8.322 0.069 0.028. Interpréter chacun des trois nombres et préciser son unité.
- 5.4 Écrire le résultat de la mesure sous la forme $R = (\dots \pm \dots) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, puis calculer l'écart normalisé avec la valeur de référence $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et conclure.
- 5.5 Les six binômes décident de doubler le nombre de mesures. De quel facteur l'incertitude-type sur la moyenne est-elle divisée ? Cette stratégie permet-elle de corriger une erreur systématique du manomètre ? Justifier.

Exercice 6 Problème ouvert : contrôler un rejet industriel



La réglementation impose qu'une eau rejetée par un atelier de traitement de surface contienne moins de $2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions cuivre (II). Un technicien dispose d'un spectrophotomètre dont l'absorbance est lue avec une incertitude-type de 0,005, de cuves de 1,0 cm et de 5,0 cm, et d'un réactif qui transforme quantitativement les ions Cu^{2+} en un complexe bleu de coefficient d'absorption molaire $\varepsilon = 4,8 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 600 nm. Il considère qu'une absorbance n'est exploitable que si elle est comprise entre 0,10 et 1,50.

■ **DONNÉES** $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le contrôle du seuil réglementaire est-il réalisable avec ce matériel, et avec quelle précision ? Répondre par un raisonnement quantitatif complet : concentration correspondant au seuil, absorbances obtenues dans chacune des deux cuves, choix de la cuve, incertitude-type sur la teneur mesurée, et conclusion sur la capacité à distinguer une eau conforme d'une eau non conforme. On précisera les hypothèses faites.