

TERMINALE SPÉCIALITÉ · PHYSIQUE-CHIMIE · CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE · CHAPITRE 2



R. RINGUET · 2026 – 2027

Exercices 2 Analyse par des méthodes physiques

Application : dosages par étalonnage, régression linéaire, minéralisation d'une eau, gaz parfait, spectroscopies

7 exercices · niveau ●●○ · durée conseillée : 2 h · calculatrice autorisée

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

- Réaliser un dosage par étalonnage spectrophotométrique ou conductimétrique : gamme étalon, droite de régression, exploitation d'une mesure, comparaison à une valeur de référence par l'écart normalisé.
- Exploiter la loi de Kohlrausch sur une eau réelle et discuter l'écart au modèle; exploiter $PV = nRT$; compléter un programme Python de régression linéaire; exploiter conjointement un spectre IR et des données UV-visible.

Exercice 1 Le colorant d'un sirop de grenadine

●●○

Le colorant rouge E122 d'un sirop de grenadine absorbe à $\lambda_{\max} = 516 \text{ nm}$. On prépare cinq solutions étalons de titre massique t connu et on mesure leur absorbance à cette longueur d'onde, dans une cuve de $1,0 \text{ cm}$ (figure 1). Le sirop est ensuite dilué 50 fois et la solution obtenue donne $A = 0,315$.

- 1.1 Justifier le choix de la longueur d'onde de travail et expliquer pourquoi le sirop doit être dilué avant la mesure.
- 1.2 La modélisation donne une droite passant par l'origine, d'équation $A = kt$: déterminer graphiquement k avec son unité.
- 1.3 Déterminer le titre massique en colorant de la solution diluée, puis celui du sirop, en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 1.4 On prépare une boisson en versant un volume de sirop pour six volumes d'eau : calculer le titre massique en E122 de la boisson et le comparer à la limite réglementaire de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 1.5 La dose journalière admissible du E122 est de $4,0 \text{ mg}$ par kilogramme de masse corporelle : quel volume de cette boisson un adolescent de 50 kg devrait-il boire en une journée pour l'atteindre ? Commenter.

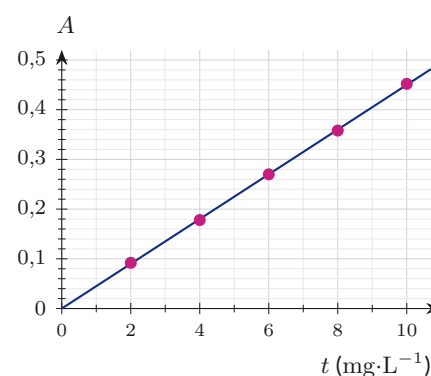


Figure 1 — Gamme étalon du colorant E122

Exercice 2 Python : la droite de régression de la gamme étalon

●●○

Le programme ci-dessous exploite les cinq mesures de l'exercice 1 : il calcule le coefficient directeur de la droite des moindres carrés, $k = \frac{\sum_i (t_i - \bar{t})(A_i - \bar{A})}{\sum_i (t_i - \bar{t})^2}$, puis l'utilise pour déterminer un titre massique.

```

1 t = [2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0] # titres massiques en mg/L
2 A = [0.092, 0.178, 0.270, 0.358, 0.452]
3 n = len(t)
4 tmoy, Amoy = sum(t) / n, sum(A) / n
5 num, den = 0.0, 0.0
6 for i in range(n):
7     num = num + (t[i] - tmoy) * (A[i] - Amoy)
8     den = den + ... # ligne à compléter
9 k = num / den
10 print("k =", round(k, 4))
11 print("t =", round(0.315 / k, 2), "mg/L")

```

- 2.1** Calculer « à la main » les valeurs de t_{moy} et A_{moy} . Compléter la ligne 8.
- 2.2** Indiquer, en justifiant, les deux valeurs affichées. Sont-elles cohérentes avec la lecture graphique de l'exercice 1 ? Quel avantage cette régression sur cinq points a-t-elle sur l'emploi d'un unique étalon ?
- 2.3** On souhaite que le programme affiche aussi l'ordonnée à l'origine $b = \bar{A} - k \bar{t}$. Écrire les deux lignes à ajouter, puis calculer b . Que traduirait une valeur de b nettement positive ?

Exercice 3 La minéralisation d'une eau de source



L'étiquette d'une eau de source porte l'analyse suivante, en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Le conductimètre, étalonné à 25°C , indique pour cette eau $\sigma_{\text{mes}} = 65,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$.

ion	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
teneur ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	78	24	12	345	15	14

■ **DONNÉES** M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: Ca 40,1 • Mg 24,3 • Na 23,0 • HCO_3^- 61,0 • SO_4^{2-} 96,1 • Cl 35,5 — λ à 25°C en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$: Ca^{2+} 11,9 • Mg^{2+} 10,6 • Na^+ 5,01 • HCO_3^- 4,45 • SO_4^{2-} 16,0 • Cl^- 7,63

- 3.1** Calculer la concentration en quantité de matière de chaque ion, en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, puis vérifier l'électroneutralité de la solution : quel écart relatif obtient-on entre la somme des charges positives et celle des charges négatives ?
- 3.2** Calculer la conductivité de cette eau à l'aide de la loi de Kohlrausch, en $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$.
- 3.3** Calculer l'écart relatif avec la valeur mesurée et citer deux raisons pour lesquelles le modèle ne peut pas être exact ici. Quel ion contribue le plus à la conductivité : le plus concentré, ou celui de plus grande conductivité molaire ionique ?

Exercice 4 Contrôler un sérum physiologique par conductimétrie



Un sérum physiologique est une solution aqueuse de chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) dont l'étiquette annonce un titre massique $t_{\text{ét}} = 9,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. On prépare cinq solutions étalons de NaCl et on mesure leur conductivité.

c ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
σ ($\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$)	25,1	50,8	75,6	101,3	126,2

Le sérum est dilué 20 fois ; la solution obtenue a une conductivité $\sigma = 97,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$.

■ **DONNÉES** $M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ • $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01$ • $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63$, en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25°C

- 4.1** Montrer, à l'aide de la loi de Kohlrausch, que σ est proportionnelle à c et exprimer le coefficient de proportionnalité. Calculer sa valeur théorique.
- 4.2** Déterminer le coefficient directeur de la droite $\sigma = f(c)$ à partir du premier et du dernier point de mesure, puis comparer à la valeur théorique.
- 4.3** Déterminer la concentration de la solution diluée, puis celle du sérum, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et en déduire son titre massique en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Pourquoi ne pouvait-on pas mesurer directement le sérum non dilué avec cette gamme étalon ?

- 4.4 L'incertitude-type sur ce titre vaut $u(t) = 0,15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer l'écart normalisé $z = \frac{|t - t_{\text{ét}}|}{u(t)}$ et conclure (compatibilité admise si $z < 2$).

Exercice 5 Une gamme de dilutions suivie au pH-mètre



Une solution S_0 contient des ions oxonium à la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On en prépare quatre dilutions, de facteur de dilution F croissant, et on mesure le pH de chaque solution.

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

- 5.1 Recopier et compléter le tableau ci-dessous (les ions oxonium ne sont ni consommés ni produits).

F	1	2	5	10	100
$[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	$5,0 \times 10^{-2}$				
pH					

- 5.2 Montrer que $\text{pH} = \text{pH}_0 + \log F$ et vérifier cette relation sur deux valeurs du tableau. Quelle est alors l'allure de la courbe donnant le pH en fonction de $\log F$, et son coefficient directeur ?
- 5.3 On dispose de fioles jaugées de 100 mL, 250 mL et 500 mL et de pipettes jaugées de 5,0 mL, 10,0 mL et 20,0 mL. Proposer un protocole donnant, à partir de S_0 , une solution de pH voisin de 2,40. Un élève affirme : « en diluant assez, on obtient n'importe quel pH, même 10 » : discuter.

Exercice 6 Un comprimé effervescent dans un flacon fermé



Un comprimé effervescent libère du dioxyde de carbone au contact de l'eau. On verse 50,0 mL d'eau acidifiée dans un flacon de volume total 290 mL muni d'un capteur de pression, on y jette un comprimé et on referme aussitôt ; la température reste égale à 25 °C et la pression passe de $P_i = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ à $P_f = 1,478 \times 10^5 \text{ Pa}$. La dissolution du gaz dans l'eau est négligée.

■ DONNÉES $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ • $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$ • $M(\text{NaHCO}_3) = 84,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ • $M(\text{CO}_2) = 44,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 6.1 Calculer le volume de gaz V , en m^3 , et la température T , en K, puis exprimer la quantité de dioxyde de carbone formée en fonction de $P_f - P_i$, V , R et T et la calculer.
- 6.2 En déduire la masse de dioxyde de carbone formée, puis la masse d'hydrogénocarbonate de sodium contenue dans le comprimé, sachant qu'une mole de NaHCO_3 libère une mole de CO_2 . L'étiquette annonce 0,38 g : conclure.
- 6.3 Quel volume ce gaz occuperait-il à 25 °C sous la pression atmosphérique $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$? La dissolution d'une partie du gaz dans l'eau a été négligée : dans quel sens cette hypothèse fausse-t-elle la masse de NaHCO_3 obtenue ?

Exercice 7 Identifier un conservateur alimentaire



Deux conservateurs sont autorisés dans les boissons : l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$ (E210, $\lambda_{\text{max}} = 230 \text{ nm}$) et l'acide sorbique $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$ (E200, $\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ nm}$). On a extrait le conservateur d'une boisson : son spectre IR est donné figure 2 et son spectre UV présente un maximum à 255 nm .

liaison	$\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	liaison	$\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
O - H acide	2500 - 3200 (très large)	C = O acide	1680 - 1710
C - H	2800 - 3000	C = C	1625 - 1685

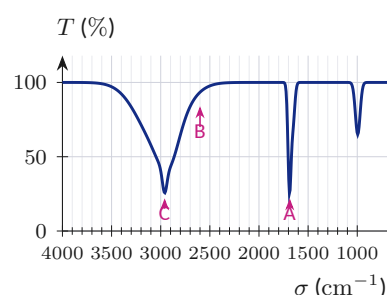


Figure 2 — Spectre IR du conservateur extrait

- 7.1 Attribuer les bandes A, B et C du spectre IR.
- 7.2 Ces bandes permettent-elles, à elles seules, de distinguer les deux conservateurs? On remarquera où se situerait la bande $\text{C} = \text{C}$ de l'acide sorbique.
- 7.3 Quelle information supplémentaire le spectre UV apporte-t-il? Identifier le conservateur présent.
- 7.4 Ce conservateur absorbe dans l'ultraviolet mais pas dans le visible : en déduire la couleur de sa solution aqueuse et expliquer pourquoi un dosage par étalonnage reste possible.