

OBJECTIF PRÉPA

CHIMIE

Pour bien démarrer sa prépa



- Conseils, astuces et méthodes
- Approfondissement du programme de terminale
- Nombreux exercices corrigés

OBJECTIF PRÉPA

CHIMIE

Pour bien démarrer sa prépa

André Durupthy

Professeur en classes préparatoires
au lycée Paul-Cézanne à Aix-en-Provence

Odile Durupthy

Professeur en classes préparatoires
au lycée Paul-Cézanne à Aix-en-Provence

Rosine Fanguet

Professeur au lycée Jean-Lurçat à Martigues

Magali Giacino

Professeur en classes préparatoires
au lycée Paul-Cézanne à Aix-en-Provence

Alain Jaubert

Professeur en classes préparatoires
au lycée Thiers à Marseille

Maquette de couverture : *Guylaine Moi*

Maquette intérieure : *Véronique Lefebvre*

Composition et mise en page : *Laser Graphie*.

Illustration : *Philippe Kaihlenn* (p. 64).



Pour Hachette Éducation, le principe est d'utiliser des papiers composés de fibres naturelles, renouvelables, recyclables, fabriqués à partir de bois issus de forêts qui adoptent un système d'aménagement durable. En outre, Hachette Éducation attend de ses fournisseurs de papier qu'ils s'inscrivent dans une démarche de certification environnementale reconnue.

© Hachette Livre 2008, 43 quai de Grenelle, 75905 Paris Cedex 15.

www.hachette-education.com

I.S.B.N. 978-2-01-181333-6

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés pour tous pays.

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes des articles L. 122-4 et L. 122-5 d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et, d'autre part, que « les analyses et les courtes citations » dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite ».

Cette représentation ou reproduction par quelque procédé que ce soit, sans autorisation de l'éditeur ou du Centre français de l'exploitation du droit de copie (20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris), constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

Avant-propos

Vous venez d'obtenir le bac et vous vous destinez à des études scientifiques. Cet ouvrage ne ressemble pas à vos manuels de lycée, ni à ceux que vous utiliserez par la suite. Il est destiné à vous aider à franchir ce cap difficile.

Son objectif est double : assurer les bases qui vous permettront de profiter au mieux de l'enseignement que vous allez suivre et vous familiariser avec les problèmes que vous allez aborder et avec les méthodes que vous allez devoir acquérir. Il vous sera également utile tout au long de votre première année d'enseignement supérieur, l'*index* placé en fin d'ouvrage vous permettant de retrouver rapidement le détail qui vous aurait échappé.

Notre expérience d'enseignants, tant au lycée qu'en classes préparatoires, nous a permis de répertorier les principales difficultés sur lesquelles un grand nombre d'étudiants débutants achoppent. Nous y avons porté une attention particulière : il est important d'avoir des idées claires sur les fondements d'une discipline avant d'en aborder les aspects plus complexes.

Chaque chapitre est découpé en trois parties :

- **Un rappel des connaissances essentielles acquises au cours de vos études secondaires, intitulé « Essentiel ».**

Il se peut que vous soyez parfois surpris par la forme de ces rappels. Nous avons en effet regroupé en un ou deux chapitres l'essentiel des connaissances acquises sur un thème donné (structure de la matière, réactions d'oxydoréduction, chimie organique,...) depuis la classe de Seconde. Nous avons plus particulièrement insisté sur les savoirs et les savoir-faire indispensables à la réussite d'études supérieures scientifiques. Si vous les lisez attentivement, vous vous rendrez compte que ce sont effectivement des rappels.

- **Une première série d'exercices, intitulée « Pour faire le point ».**

Ces exercices devraient pouvoir être résolus sans grande difficulté par un élève qui a correctement assimilé la chimie enseignée au lycée. Ils vous permettront de tester et de consolider vos connaissances de base.

- **Une deuxième série d'exercices, intitulée « Pour aller plus loin ».**

Bien qu'ils n'utilisent que les connaissances vues au lycée, ces exercices constituent une initiation aux méthodes que vous allez devoir utiliser dans l'enseignement supérieur. Ils requièrent en général une plus grande rigueur dans l'analyse du système étudié et une plus grande maîtrise des concepts. Il est normal que vous n'arriviez pas à tous les résoudre sans effort ! En les cherchant avec méthode, puis en étudiant les solutions proposées, vous vous familiariserez avec les exercices qui vous seront proposés par la suite.

Les énoncés sont en général suivis de « Conseils ». Commencez par essayer de résoudre le plus de questions possibles sans regarder les conseils. Ensuite, vous pouvez utiliser ces conseils. Enfin, si vous ne trouvez toujours pas, regardez la solution. L'essentiel n'est pas la solution en elle-même, mais les **méthodes** qui ont permis d'y parvenir. Lisez donc très attentivement les solutions et les remarques qui les complètent : il vaut mieux faire peu d'exercices bien compris que d'en survoler beaucoup.

Il ne nous reste qu'à vous féliciter de votre choix pour des études scientifiques et à vous souhaiter de les mener avec succès.

Les auteurs

Sommaire

1. Structure de la matière.....	6
2. Réaction chimique, équation chimique, avancement de réaction.....	26
3. Techniques de suivi d'une réaction chimique.....	44
4. Quotient de réaction, constante d'équilibre, évolution d'un système.....	63
5. Les réactions acido-basiques.....	81
6. Les réactions d'oxydoréduction.....	100
7. Vitesse d'une réaction chimique.....	119
8. Chaînes carbonées et groupes caractéristiques en chimie organique.....	142
9. Quelques réactions en chimie organique.....	161
■ Annexes	
1. Constantes d'acidité de couples acide-base à 25 °C.....	179
2. Puissances de 10, unités, conductivité molaire ionique, alphabet grec.....	181
3. Précision d'un résultat, chiffres significatifs.....	183
4. Utilisation des calculatrices en chimie.....	184
I ndex.....	189

■ En couverture

Verso de la couverture : Constantes et unités utiles en chimie ; indicateurs colorés.

Dernière page : Classification périodique.

1

Structure de la matière

LES OBJECTIFS

- Savoir établir la structure électronique d'un atome
- Savoir établir la formule de Lewis d'une molécule
- Savoir utiliser la Classification périodique des éléments
- Savoir évaluer une énergie de réaction en fonction des énergies de liaison

LES OUTILS MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

- Connaître l'énergie ε d'un photon de fréquence ν soit $\varepsilon = h \cdot \nu$

RAPPEL

- Charge élémentaire :
 $e = + 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

RAPPEL

	Masse (kg)	Charge
Proton	$1,673 \cdot 10^{-27}$	$+ e$
Neutron	$1,675 \cdot 10^{-27}$	0
Électron	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$- e$

REMARQUE

Les masses du neutron et du proton sont très voisines et très supérieures à celle de l'électron. La masse d'un atome ou d'un ion contenant A nucléons est donc pratiquement égale à la masse du noyau :

$$A \cdot m_{\text{proton}}$$

n	Symbole	Charge
1	K	$2n^2 = 2$
2	L	$2n^2 = 8$
3	M	$2n^2 = 18$

Doc. 1 Application du principe de Pauli aux trois premières couches.

1 Structure de l'atome

● Atome

Un **atome** est une entité électriquement neutre, formée d'un **noyau** chargé positivement et d'**électrons** chargés négativement, en mouvement dans le vide autour de lui.

Le noyau est constitué de A **nucléons** :

- Z **protons**, portant chacun une charge électrique $+ e$;
- $(A - Z)$ **neutrons**.

La charge du noyau est donc $+ Z \cdot e$.

Les Z électrons, portant chacun une charge électrique $- e$, gravitent autour du noyau.

● Ions

- En perdant des électrons, les atomes se transforment en **cations** chargés positivement.
- En gagnant des électrons, les atomes se transforment en **anions** chargés négativement.

● Cortège électronique

• Les électrons d'un atome ou d'un ion se répartissent en **couches**, caractérisées par un nombre entier n , supérieur à 0. Chaque couche est aussi désignée par une lettre. Ainsi, aux valeurs 1, 2, 3, 4, ..., de n correspondent les lettres K, L, M, N, \dots

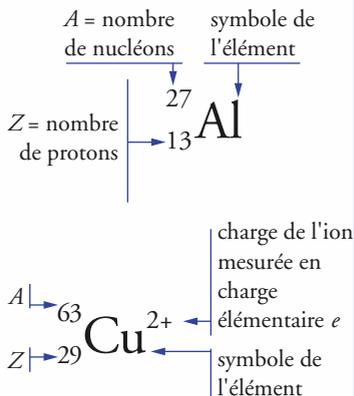
• La répartition des électrons sur ces couches est déterminée par deux principes.

Principe de Pauli : Une couche de numéro n peut contenir au maximum $2n^2$ électrons (doc. 1).

Principe de construction : Dans l'état le plus stable de l'atome ou de l'ion, les électrons occupent successivement les couches en commen-

RAPPEL

Représentation d'un atome (a) et d'un ion (b) :



çant par celles dont le numéro est le plus faible : l'état correspondant de l'atome est son **état fondamental**.

• La dernière couche occupée est appelée *couche externe* : ses électrons sont les *électrons de valence*. Les électrons des *couches internes* sont appelés *électrons de cœur*.

▶ Voir exercices n^{os} 1 et 2

● Élément chimique

• Un élément chimique est caractérisé par son numéro atomique Z . Tous les atomes ou les ions de cet élément ont un noyau comportant Z protons.

Tous les atomes de cet élément ont le même cortège électronique formé de Z électrons ; ils présentent donc les mêmes propriétés chimiques.

• Des isotopes possèdent le même numéro atomique Z , mais des nombres A de nucléons différents. Ils appartiennent donc au même élément et présentent les mêmes propriétés *chimiques*. Leurs propriétés *nucléaires* sont cependant différentes.

• **Principe de conservation** : Au cours des réactions chimiques, les différents éléments se conservent.

▶ Voir exercice n^o 3

2 Édifices chimiques

Les molécules, les ions polyatomiques et les cristaux sont des exemples d'**édifices chimiques**.

● Règles de l'octet et du duet

• Les atomes des *gaz nobles* (hélium, néon, argon, ...) présentent une grande inertie chimique car ils sont très stables. Cette grande stabilité est due à leur structure électronique externe : un **duet** c'est-à-dire un doublet d'électrons pour l'hélium, un **octet** c'est-à-dire quatre doublets d'électrons pour les autres.

• Au cours des réactions chimiques, les atomes ont tendance à acquérir une structure électronique plus stable que la leur :

- les atomes dont le numéro atomique est voisin de celui de l'hélium adoptent sa structure électronique stable, un **duet** ;
- les autres atomes adoptent, lorsque cela est possible, une structure électronique externe en **octet**.

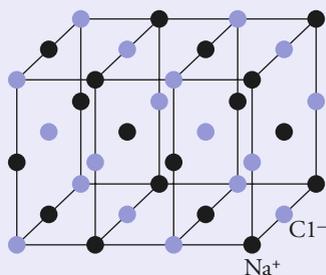
● Cristaux ioniques

Un cristal ionique est un solide constitué d'anions et de cations régulièrement disposés dans l'espace. L'ensemble est électriquement neutre (doc. 2). La formule d'un cristal ionique est une formule statistique qui indique la nature et la proportion des ions présents dans le cristal.

▶ Voir exercice n^o 4

RAPPEL

- Les propriétés *chimiques* dépendent de la structure électronique.
- Les propriétés *nucléaires* dépendent du noyau.



Doc. 2 Ce cristal est constitué d'ions Na^+ et Cl^- . La neutralité électrique de l'édifice impose que ces deux ions soient présents en quantités égales : la formule du cristal de chlorure de sodium est donc NaCl .

Acide sulfurique :
 H_2SO_4

Doc. 3 Dans la *formule brute* d'une molécule, les symboles des éléments présents sont écrits côte à côte avec, en indice en bas à droite, le nombre d'atomes de chaque élément.

Élément	Formule électronique	Covalence
H	$(K)^1$	$(2 - 1) = 1$
C	$(K)^2(L)^4$	$(8 - 4) = 4$
N	$(K)^2(L)^5$	$(8 - 5) = 3$
O	$(K)^2(L)^6$	$(8 - 6) = 2$
P	$(K)^2(L)^7$	$(8 - 7) = 1$

Doc. 4 Relation entre la structure électronique externe et la covalence d'un élément.

Exemple : Établissement de la formule de Lewis du dioxyde de carbone

1. Dioxyde de carbone : CO_2 .

2. C : $(K)^2(L)^4$; $n_e(\text{C}) = 4$.

O : $(K)^2(L)^6$; $n_e(\text{O}) = 6$.

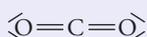
3. $n_{\text{liaison}}(\text{C}) = (8 - 4) = 4$.

$n_{\text{liaison}}(\text{O}) = (8 - 6) = 2$.

4. $n_{\text{total}} = (1 \times 4) + (2 \times 6) = 16$.

$n_{\text{doublet}} = \frac{16}{2} = 8$.

5. Représentation de Lewis :



● Molécules

Une molécule est une entité chimique électriquement neutre, formée d'un nombre limité d'atomes (doc. 3).

Liaison covalente et règle de l'octet et du duet

La liaison covalente consiste en la mise en commun par deux atomes d'un ou de plusieurs doublets d'électrons, appelés **doublets de liaison** ou **doublets liants**. Les électrons mis en commun appartiennent à chacun des deux atomes et doivent être pris en compte dans le total des électrons de chaque atome.

Chaque doublet liant apportant un électron supplémentaire à un atome, le nombre de liaisons covalentes qu'établit un atome est égal au nombre d'électrons qui lui manquent pour acquérir une structure électronique stable (*octet* ou *duet*).

Le nombre de liaisons covalentes que peut former un atome est appelé la **covalence** de l'atome (doc. 4).

Représentation de Lewis d'une molécule

Dans la représentation de Lewis d'une molécule, le symbole de l'élément représente le noyau de l'atome et les électrons internes. Les électrons externes sont figurés par un tiret, s'ils forment un doublet et par un point s'ils sont célibataires.

Un *doublet liant* est représenté par un tiret situé *entre* les symboles des deux atomes.

Un *doublet non liant* est représenté par un tiret situé *autour* du symbole de l'atome auquel il appartient.

Établissement de la formule de Lewis d'une molécule

1. Écrire le nom et la formule brute de la molécule.

2. Déterminer le nombre n_e d'électrons externes de chaque atome, soit en établissant sa configuration électronique, soit à partir de sa place dans la Classification périodique des éléments.

3. En déduire la covalence de chaque atome c'est-à-dire le nombre n_{liaison} de liaisons covalentes qu'il doit établir pour acquérir une structure stable.

4. Calculer le nombre total n_{total} d'électrons externes de la molécule. En déduire le nombre n_{doublet} de doublets externes.

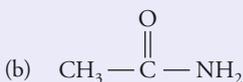
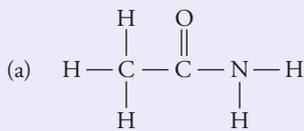
5. Répartir les doublets de la molécule en doublets liants et non liants en respectant la covalence des différents atomes, c'est-à-dire en appliquant la règle du duet pour l'hydrogène et celle de l'octet pour les autres atomes.

▶ Voir exercices n^{os} 5, 6 et 9

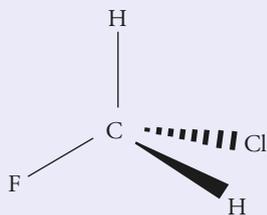
Formules développée et semi-développée d'une molécule

Dans la formule développée, on représente toutes les liaisons par des tirets.

Exemple : Formules de l'éthanamide : (a) développée ; (b) semi-développée.



Exemple : Représentation de la molécule de chlorofluorométhane CH_2ClF .



Dans la formule semi-développée, on ne représente pas les liaisons des atomes d'hydrogène. Ceux-ci sont directement accolés aux atomes auxquels ils sont liés).

● Structure des molécules

Répulsion des électrons externes

Les doublets d'électrons externes d'un même atome tendent à se repousser les uns les autres. La structure adoptée par une molécule est donc celle où les doublets d'électrons externes, liants ou non liants, autour de chaque atome, s'écartent au maximum les uns des autres.

Convention de CRAM

- Un trait plein (—) représente une liaison entre deux atomes situés dans le plan de la figure ; les angles entre les liaisons ainsi représentées sont respectés.
- Un triangle allongé plein (▴) représente une liaison entre un atome situé dans le plan de la figure (à la pointe du triangle) et un atome situé au-dessus de ce plan (à la base du triangle).
- Un triangle allongé hachuré (▴) représente une liaison entre un atome situé dans le plan de la figure (à la pointe) et un atome situé en arrière de ce plan (à la base).

▶ Voir exercice n° 7

3 Classification périodique

● Principe de la Classification périodique

La Classification périodique est un tableau à 18 colonnes (voir la dernière page de l'ouvrage)* dans lequel :

- les éléments sont classés par numéro atomique Z croissant ;
- chaque ligne du tableau est appelée **période** ;
- une nouvelle période apparaît chaque fois que le remplissage électronique fait intervenir une nouvelle couche ;
- les éléments dont les atomes ont la même structure électronique externe se trouvent dans une même colonne.

● Utilisation de la Classification périodique

Les propriétés chimiques d'un élément sont déterminées par sa structure électronique externe. D'après le principe de construction de la Classification périodique, les atomes des éléments qui se trouvent dans une même colonne ont la même structure électronique externe et possèdent donc des propriétés chimiques voisines : ils constituent une **famille** (doc. 5).

Application :

- Pour obtenir un duet ou un octet électronique, les atomes qui ont un, deux ou trois électrons sur leur couche externe peuvent les perdre en don-

Colonne	Famille
1	alcalins
2	alcalino-terreux
17	halogènes
18	gaz nobles

Doc. 5 Principales familles d'éléments.

RAPPEL

Les atomes situés dans la colonne k (pour k allant de 13 à 18) ont $(k - 10)$ électrons externes.

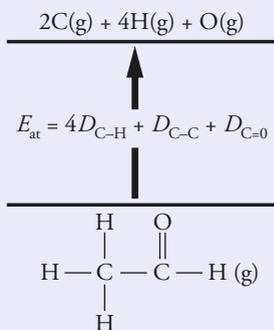
Ainsi :

- les *halogènes* (colonne 17) ont $(17 - 10) = 7$ électrons externes ;
- les *gaz nobles* (colonne 18) ont $(18 - 10) = 8$ électrons externes (à l'exception de l'hélium).

RAPPEL

$$1 \text{ mole de molécules} \\ = \\ 6,022 \cdot 10^{23} \text{ molécules}$$

Exemple : Énergie d'atomisation de la molécule d'éthanal.

**RAPPEL**

Une réaction **exothermique** correspond à une **énergie de réaction négative**.

Une réaction **endothermique** correspond à une **énergie de réaction positive**.

nant des cations portant une, deux ou trois charges élémentaires positives. Ces atomes, situés dans les colonnes 1 (Na, K, ...), 2 (Mg, Ca, ...) et 13 (Al, ...) de la Classification, sont plutôt **donneurs d'électrons**.

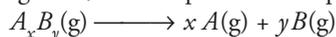
• Pour obtenir un octet électronique, les atomes qui ont cinq, six ou sept électrons de valence peuvent gagner trois, deux ou un électron en donnant des anions portant trois, deux ou une charges élémentaires négatives. Ces atomes, situés dans les colonnes 15 (celle de l'azote), 16 (celle de l'oxygène) et 17 (celle des halogènes) de la Classification, sont plutôt **accepteurs d'électrons**.

• Pour obtenir un octet électronique, les atomes qui ont quatre, cinq, six ou sept électrons de valence peuvent engager quatre, trois, deux ou une liaison covalente. Ces atomes sont situés dans les colonnes 14 (celle du carbone), 15 (celle de l'azote), 16 (celle de l'oxygène) et 17 (celle des halogènes) de la Classification.

▶ Voir exercices n°s 9, 10 et 11

4 Aspect énergétique**● Énergie de cohésion d'une molécule**

L'énergie molaire de cohésion d'une molécule est égale à son **énergie molaire d'atomisation**. C'est l'énergie qu'il faut fournir à une mole de molécules, prises à l'état gazeux, pour les dissocier en leurs atomes constitutifs, à l'état gazeux, selon le processus d'équation :



E_{at} s'exprime en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

● Énergie de liaison covalente

- Pour une espèce diatomique AB , l'énergie de la liaison AB , notée D_{AB} , est égale à l'énergie d'atomisation d'une mole de molécules AB .
- Pour une espèce polyatomique, l'énergie de la liaison AB est égale à l'énergie qu'il faut fournir à une mole de molécules AB à l'état gazeux pour casser la liaison AB et obtenir les groupes A et B à l'état gazeux.
- L'énergie molaire d'*atomisation* d'une molécule est égale à la somme des énergies moyennes des liaisons présentes dans la molécule.

● Énergie de réaction

L'**énergie de réaction** est la variation d'énergie chimique qui accompagne la transformation d'un système, siège d'une réaction chimique.

L'énergie molaire de réaction d'une réaction chimique, E_r , est l'énergie chimique mise en jeu quand l'avancement de cette réaction augmente d'une mole.

L'énergie molaire d'une réaction chimique où réactifs et produits sont **tous à l'état gazeux**, se détermine en faisant le bilan énergétique des liaisons rompues et des liaisons formées au cours de la réaction :

$$\begin{array}{l} \text{énergie molaire} \\ \text{de} \\ \text{réaction} \end{array} = \begin{array}{l} \text{somme des} \\ \text{énergies des} \\ \text{liaisons rompues} \end{array} - \begin{array}{l} \text{somme des} \\ \text{énergies des} \\ \text{liaisons formées} \end{array}$$

▶ Voir exercice n° 12

Pour faire le point...

1 Structure électronique d'atomes ou d'ions

- L'oxygène ($Z = 8$) peut donner des ions oxyde O^{2-} .
 - Déterminer la structure électronique de l'atome dans son état fondamental en représentant sa formule électronique. Préciser la couche externe et le nombre d'électrons qu'elle comporte.
 - Répondre aux mêmes questions pour l'ion O^{2-} .
- Le béryllium ($Z = 4$), de symbole Be, peut donner des ions Be^{2+} .
 - Déterminer la structure électronique de l'atome dans son état fondamental en représentant sa formule électronique. Préciser la couche externe et le nombre d'électrons qu'elle comporte.
 - Répondre aux mêmes questions pour l'ion Be^{2+} .

Conseil

Utiliser le numéro atomique des différents éléments.

2 Structure électronique de l'aluminium

- Énoncer le principe de Pauli et le principe de construction.
- On considère l'atome d'aluminium ($Z = 13$) pour lequel on propose diverses formules électroniques : $(K)^3(L)^6(M)^4$; $(K)^2(L)^5(M)^6$; $(K)^2(L)^{11}$; $(K)^2(L)^8(M)^3$; $(K)^1(L)^8(M)^4$.
 - Quelles sont celles qui ne respectent pas le principe de Pauli ? Que peut-on dire des atomes correspondants ?
 - Parmi les formules respectant le principe de Pauli, quelle est celle qui correspond à l'état fondamental de l'atome de magnésium ? Combien d'électrons comporte la couche externe ?

Conseil

Déterminer, par application du principe de Pauli, le nombre maximal d'électrons de chaque couche.

3 Composition d'atomes ou d'ions

- Déterminer la composition des noyaux suivants :
 - ${}_{10}^{21}\text{Ne}$;
 - ${}_{11}^{23}\text{Na}$;
 - ${}_{41}^{93}\text{Nb}$;
 - ${}_{10}^{22}\text{Ne}$;
 - ${}_{28}^{59}\text{Ni}$.
- Certains sont-ils isotopes d'un même élément ?
- Déterminer la composition, c'est-à-dire le nombre de protons, neutrons et électrons, des entités suivantes :
 - ${}^{31}\text{P}$;
 - ${}^{37}\text{Cl}^-$;
 - ${}^{59}\text{Ni}^{2+}$.

Données : numéros atomiques des éléments considérés : Ni : 28 ; P : 15 ; Cl : 17.

Conseils

➤ Voir aussi l'exercice 13

- Revoir la notation des noyaux et la définition d'un isotope.
- Utiliser le numéro atomique des différents éléments.

4 Phosphore de magnésium

- Déterminer la structure électronique des atomes des éléments magnésium Mg ($Z = 12$) et phosphore P ($Z = 15$).
- En déduire la formule des ions que donnent ces deux éléments.

3. Le magnésium réagit avec le phosphore pour donner du phosphure de magnésium constitué d'ions calcium et phosphure.

Proposer une formule pour le cristal de phosphure de magnésium.

Conseils

- Appliquer la règle de l'octet.
- Utiliser le fait que tout échantillon de matière est électriquement neutre.

5 Formule de Lewis du chlorure d'hydrogène

Le chlorure d'hydrogène a pour formule HCl.

- a. Déterminer la structure électronique des atomes de chlore ($Z = 17$) et d'hydrogène ($Z = 1$).
- b. Combien d'électrons externes possèdent-ils ?
2. Combien manque-t-il d'électrons à chaque atome pour obtenir une structure stable ? En déduire leur covalence.
3. Déterminer le nombre total n_{total} d'électrons externes de la molécule, puis le nombre n_{doublet} de doublets externes.
4. Établir la représentation de Lewis de cette molécule. Préciser les doublets liants et non liants de chaque atome.

Conseils

- Se rappeler que les gaz nobles ont une structure électronique externe en octet ou en duet.
- Utiliser le fait que, lors du décompte des électrons entourant un atome, les électrons des doublets liants sont pris en compte dans le total pour chaque atome.
- Répartir les doublets non liants en respectant la covalence des différents atomes.

6 Formule de Lewis de l'hydroxylamine

Les éléments hydrogène, azote et oxygène ont pour numéro atomique respectif 1, 7 et 8.

1. Déterminer la structure électronique des trois atomes à l'état fondamental.
2. Combien d'électrons leur manque-t-il pour obtenir une structure stable ? En déduire le nombre de liaisons covalentes qu'ils doivent établir pour obtenir cette structure.
3. On considère la molécule d'hydroxylamine, de formule brute NH_3O . Établir la représentation de Lewis de la molécule. Préciser les doublets liants et non liants.

Conseils

- Se rappeler que les gaz nobles ont une structure électronique externe en octet ou en duet.
- Utiliser le fait que, lors du décompte des électrons entourant un atome, les électrons des doublets liants sont pris en compte dans le total pour chaque atome.
- Revoir la méthode exposée dans l'Essentiel.

7 Composé du silicium et du chlore

1. Établir les formules électroniques de l'élément silicium ($Z = 14$) et l'élément chlore ($Z = 17$). Combien d'électrons leur manque-t-il pour obtenir une structure stable ? Combien de liaisons covalentes doivent-ils établir pour obtenir cette structure ?
2. Établir la formule de la molécule la plus simple formée uniquement à partir des éléments silicium et chlore.

- Établir la représentation de Lewis de cette molécule. Préciser les doublets liants et non liants.
- En déduire la structure géométrique de la molécule.

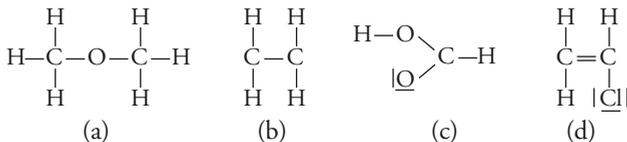
Conseil

• Utiliser les mêmes conseils qu'à l'exercice 6.

▶ Voir aussi l'exercice 14

8 Règle de l'octet

- Dans les formules suivantes, les atomes respectent-ils les règles du duet et de l'octet ?



- Rectifier éventuellement les représentations proposées en tenant compte des doubles liants et non liants et vérifier le nombre total d'électrons périphériques.

Conseil

Utiliser le fait que, lors du décompte des électrons entourant un atome, les doublets liants sont pris en compte dans le total pour chaque atome.

9 Une famille

- Quels sont les éléments ($Z < 54$) appartenant à la même famille que le chlore ? Comment les nomme-t-on ? Combien d'électrons externes possèdent leurs atomes ?
- Quelle est la formule électronique de l'ion chlorure ?
 - En déduire la formule générale des ions que donnent les éléments de cette famille.
 - Quelle est la formule générale du composé formé entre ces éléments et l'élément argent ?
- Quelle est la covalence du chlore ?
 - Quelle est la représentation de Lewis de la molécule de dichlore ? Préciser le nombre de doublets liants et non liants. En déduire la structure électronique externe de la molécule de diiode.
 - Quelle est la formule générale du composé formé entre ces éléments et l'élément phosphore, situé dans la 15^e colonne de la Classification ?

Conseils

- Utiliser la Classification périodique et revoir le principe de sa construction.
- Appliquer la règle de l'octet.
- L'ion argent a pour formule Ag^+ .

10 Famille du carbone

- D'après la règle de l'octet, quel(s) ion(s) peut (peuvent) donner l'atome de carbone ? Leur formation est-elle facile ?
 - Quelle est la covalence de l'atome de carbone ?
- Quels sont les éléments appartenant à la même famille que le carbone ($Z = 6$) ?
 - Quelle est la formule de l'oxyde que donnent ces différents éléments ?

Conseils

- Utiliser la Classification périodique et revoir le principe de sa construction.
- Utiliser la covalence des éléments considérés.

11 Famille du lithium

- Quels sont les éléments appartenant à la même famille que le lithium ($Z = 3$) ? Comment les nomme-t-on ? Combien d'électrons externes possèdent leurs atomes ?
- Quelle est la formule électronique de l'ion lithium ?
 - En déduire la formule générale des ions que donnent les éléments de cette famille.
 - Quelle est la formule générale du composé ionique formé entre ces éléments et l'élément oxygène ?

Conseils

- Utiliser la Classification périodique et revoir le principe de sa construction.
- Appliquer les règles du duet et de l'octet en repérant la place des éléments dans la Classification.

12 Combustion du méthanol

En phase gazeuse, le méthanol CH_4O réagit avec le dioxygène pour donner du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

- Écrire l'équation de cette combustion avec les nombres stoechiométriques entiers les plus petits possibles.

- Écrire les formules développées des différentes espèces.

- En déduire l'énergie molaire de réaction E_r .

Données : Dans la molécule de CO_2 : $D_{\text{C}=\text{O}} = 804 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$D_{\text{O}=\text{O}} = 498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D_{\text{O}-\text{H}} = 463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D_{\text{C}-\text{H}} = 415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$D_{\text{C}-\text{C}} = 345 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D_{\text{C}-\text{O}} = 356 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Conseils

- Utiliser la covalence des différents éléments.
- Dénombrer les liaisons rompues et les liaisons formées.

 Voir aussi l'exercice 16

Pour s'entraîner...

13 Élément et isotopes

- Dans la Classification périodique à dix-huit colonnes, chaque élément peut être repéré par son abscisse et son ordonnée. L'abscisse désigne le numéro de colonne et l'ordonnée le numéro de période. On considère un élément Y , à identifier, dont les coordonnées sont (1 ; 4).

- Déterminer, grâce à la Classification, son nom, son symbole et son numéro atomique.

À quelle famille appartient-il ?

- Établir, à partir de sa place dans la Classification, la structure électronique de l'atome correspondant dans l'état fondamental.

- Quels sont les ions qu'il peut donner ? Ces ions ont-ils la structure électronique d'un gaz noble ?

- Y possède trois isotopes naturels, notés ^{39}Y , ^{40}Y et ^{41}Y .

- Rappeler la signification du nombre figurant dans la notation. Préciser la composition du noyau.

b. Rappeler la définition des isotopes. Les isotopes ont-ils les mêmes propriétés chimiques ? les mêmes propriétés nucléaires ?

Conseil

Une nouvelle ligne du tableau est utilisée chaque fois que le remplissage électronique fait intervenir une nouvelle couche.

14 Formule de l'hydrazine

1. L'hydrazine est une molécule formée uniquement à partir des éléments azote et hydrogène. Sachant que :

- la molécule d'hydrazine comporte quatre atomes d'hydrogène ;
- toutes les liaisons de la molécule sont des liaisons covalentes simples ;
- tous les atomes de la molécule ont une structure électronique stable ;

proposer une formule pour la molécule.

2. Écrire la représentation de Lewis de la molécule. Quel est le nombre de doublets non liants de la molécule ?

3. En considérant successivement la répulsion des doublets autour des deux atomes d'azote, préciser les caractéristiques géométriques de la molécule. Cette molécule est-elle plane ?

Conseil

Se rappeler que, dans une molécule, les doublets des différentes liaisons ont tendance à s'écartier au maximum les uns des autres.

15 Molécule interstellaire

L'étude des ondes radio venues de l'espace permet de déceler la présence de molécules et même de les identifier. Certaines de ces molécules n'avaient jamais été observées sur Terre : c'est le cas de la molécule étudiée dans cet exercice.

1. La molécule ne contient que des atomes de carbone, d'azote et d'hydrogène. Ses pourcentages atomiques en azote et en carbone sont respectivement de 20,0 % et 60,0 %. Déterminer sa formule sous la forme $C_xH_yN_z$ en précisant les relations entre x , y et z . Peut-on en déduire les valeurs de x , y et z ?

2. La molécule ne contient qu'un seul atome d'azote. Déterminer les valeurs de x , y et z .

3. Proposer une représentation de Lewis pour la molécule étudiée.

Conseils

- La somme des pourcentages doit être égale à 100.
- Utiliser la valence des différents éléments.

16 Obtention du tétrachlorométhane en phase gazeuse

En présence de lumière, le méthane CH_4 réagit avec le dichlore Cl_2 en excès pour donner le tétrachlorométhane CCl_4 et du chlorure d'hydrogène HCl .

1. Écrire l'équation de la réaction mettant en jeu une mole de tétrachlorométhane.

2. Déterminer l'énergie molaire de cette réaction. La réaction est-elle exo- ou endothermique ?

3. a. Le rôle de la lumière est de casser les molécules de dichlore. Quelle est la longueur d'onde maximale des radiations utilisables ?

b. Y a-t-il une limite inférieure ? Justifier la réponse.

Données : $D_{\text{C-H}} = 415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D_{\text{C-Cl}} = 327 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D_{\text{Cl-Cl}} = 243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$D_{\text{H-Cl}} = 432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

Constante d'Avogadro : $N_{\text{A}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Conseils

• Utiliser les formules développées des espèces pour faire le bilan des liaisons rompues et des liaisons formées au cours de la réaction.

• Relier l'énergie ε d'un photon à sa longueur d'onde : $\varepsilon = h \cdot \frac{c}{\lambda}$.

• Distinguer grandeurs molaires et grandeurs moléculaires.

• Envisager les effets de photons très énergétiques.

17 Limites du modèle de Lewis

On considère les molécules de bromure d'hydrogène HBr (a), de trifluorure de bore BF₃ (b) et de monoxyde d'azote NO (c).

- Déterminer le nombre d'électrons de valence des différents éléments présents dans ces trois molécules.
- Proposer une représentation de Lewis pour chacune de ces molécules.
- Chaque atome adopte-t-il la structure électronique du gaz noble qui le suit ? La règle du duet ou de l'octet est-elle toujours respectée ?

Conseils

• Déduire, de la place des différents éléments dans la Classification, le nombre d'électrons externes et la valence de chaque élément.

• Déterminer le nombre total d'électrons externes de la molécule et les répartir sans oublier l'existence de doublets non liants.

18 Extension du modèle de Lewis

1. Quel est le nombre maximal d'électrons que peut contenir une couche de numéro n ?

Qu'en est-il pour la couche L ? pour la couche M ?

2. Le difluor ($Z(\text{F}) = 9$) réagit avec le phosphore ($Z(\text{P}) = 15$) pour donner deux composés stables PF _{x} et PF _{y} .

a. Dans la molécule PF _{x} , tous les atomes ont un octet électronique. Déterminer x . Écrire la formule de Lewis de la molécule. Préciser le nombre de doublets liants et non liants de cette molécule.

b. PF _{y} correspond à des molécules de formule PF₅. Sachant que tous les atomes de fluor ont un octet électronique, proposer une formule de Lewis pour la molécule. Préciser le nombre de doublets liants et non liants de cette molécule.

c. Quels sont les électrons du phosphore utilisés pour former les liaisons supplémentaires lors du passage de PF _{x} à PF₅ ?

3. *Généralisation* : lors de la formation des liaisons chimiques, les atomes dont la couche externe a un numéro n supérieur ou égal à 3, peuvent s'entourer de plus de huit électrons : on dit qu'il y a *extension de l'octet*.

Un atome dont la couche externe a p électrons peut former au maximum p liaisons covalentes dans une molécule électriquement neutre.

a. Par exemple, la molécule d'oxychlorure de phosphore a pour formule POCl_3 . Sachant que tous les atomes de chlore ont un octet électronique, proposer une formule de Lewis pour la molécule. Préciser le nombre de doublets liants et non liants de cette molécule.

b. Montrer que l'extension de l'octet permet de justifier l'existence des deux oxydes de soufre : SO_2 et SO_3 .

Sachant que tous les atomes d'oxygène ont un octet électronique, proposer une formule de Lewis pour ces deux molécules. Préciser le nombre de doublets liants et non liants.

Conseils

- Suivre les consignes données à chaque question.
- Revoir la résolution des exercices relatifs au modèle de Lewis (exercices 5, 6 et 7).

1 Structure électronique d'atomes ou d'ions

1. a. L'atome d'oxygène comporte huit électrons : deux se placent sur la couche K qui est alors saturée. Les six autres occupent la couche L : la formule électronique de l'atome d'oxygène à l'état fondamental est donc : $(K)^2(L)^6$. La couche externe, la couche L , serait saturée par huit électrons.

b. L'ion oxyde O^{2-} possède deux électrons de plus que l'atome. La couche L de l'atome n'étant pas saturée, ces deux électrons se placent sur cette couche. La formule électronique de l'ion oxyde à l'état fondamental est donc : $(K)^2(L)^8$.

2. a. L'atome de béryllium possède quatre électrons : deux se placent sur la couche K qui est alors saturée ; les deux électrons restant se placent sur la couche L . La couche externe, la couche L , comporte deux électrons. La formule électronique de l'atome de béryllium à l'état fondamental est donc : $(K)^2(L)^2$.

b. L'ion béryllium Be^{2+} possède deux électrons de moins que l'atome. Les deux électrons restants se placent sur la couche K qui est alors saturée. La formule électronique de l'ion béryllium à l'état fondamental est donc : $(K)^2$.

2 Structure électronique de l'aluminium

2. a. Les structures $(K)^3(L)^6(M)^4$ et $(K)^2(L)^{11}$ ne respectent pas la règle de Pauli : il n'existe pas d'atomes ayant cette structure.

b. $(K)^2(L)^8(M)^3$ correspond à l'état fondamental de l'atome d'aluminium. Il possède trois électrons sur sa couche externe, la couche M .

Les structures $(K)^2(L)^7(M)^4$ et $(K)^1(L)^8(M)^4$ ne correspondent pas à l'état fondamental de l'atome d'aluminium mais à des états dont l'énergie est supérieure, appelés *états excités* de l'atome.

3 Composition d'atomes ou d'ions

1. a. Par convention, le nombre Z de protons du noyau est indiqué en indice devant le symbole de l'élément ; le nombre A de nucléons (protons et neutrons) est indiqué en exposant devant ce symbole. Le nombre de neutrons est donc donné par $(A - Z)$. On en déduit :

a. ${}_{10}^{21}\text{Ne}$: 10 protons, 11 neutrons ; b. ${}_{11}^{23}\text{Na}$: 11 protons, 12 neutrons ;

c. ${}_{41}^{93}\text{Nb}$: 41 protons, 52 neutrons ; d. ${}_{10}^{22}\text{Ne}$: 10 protons, 12 neutrons ;

e. ${}_{28}^{59}\text{Ni}$: 28 protons, 31 neutrons.

2. ${}_{10}^{21}\text{Ne}$ et ${}_{10}^{22}\text{Ne}$ sont deux isotopes puisque leurs noyaux ont le même nombre de protons.

3. a. Le symbole P correspond à l'élément phosphore dont le numéro atomique Z est égal à 15 : le noyau comporte donc **quinze protons**.

La notation ${}^{31}\text{P}$ indique que le nombre A de nucléons du noyau est égal à 31. Le noyau comprend donc 15 protons et $(31 - 15)$, soit **seize neutrons**.

RAPPEL

Deux isotopes ont le même numéro atomique Z , mais des nombres de nucléons différents.

L'entité possède une charge globale nulle : son nombre d'**électrons** est donc égal à celui de protons, soit **15**.

b. Cl est le symbole de l'élément chlore, de numéro atomique Z égal à 17. Le nombre A de nucléons est égal à 37. Le noyau est donc composé de **dix-sept protons** et de $(37 - 17)$, soit **vingt neutrons**. La charge globale étant égale à $-e$: son nombre d'**électrons** est donc égal à $(Z + 1)$, soit **18**.

c. Ni est le symbole de l'élément nickel, de numéro atomique Z égal à 28. Le nombre A de nucléons est égal à 59. Le noyau est donc composé de **vingt-huit protons** et de $(59 - 28)$, soit **trente-et-un neutrons**. Ni^{2+} possède une charge globale égale à $+2e$: son nombre d'**électrons** est donc égal à $(Z - 2)$, soit **26**.

4 Phosphore de magnésium

1. En appliquant les principes de Pauli et de construction, on obtient : P ($Z = 15$) : $(K)^2(L)^8(M)^5$; Mg ($Z = 12$) : $(K)^2(L)^8(M)^2$.

2. Ion calcium Ca^{2+} ; ion phosphore P^{3-} .

3. La neutralité électrique du cristal nécessite la présence de trois ions calcium Ca^{2+} pour deux ions phosphore P^{3-} : le phosphore de calcium a pour formule Ca_3P_2 ou $(3 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{P}^{3-})$.

5 Formule de Lewis du chlorure d'hydrogène

1. **a.** En appliquant les principes de Pauli et de construction, on obtient pour Cl : $(K)^2(L)^8(M)^7$; pour H : $(K)^1$.

b. Le chlore a sept électrons externes, l'hydrogène en a un.

2. Il leur manque un électron à chacun. Ils peuvent établir chacun une liaison covalente.

3. $n_{\text{total}} = (7 + 1) = 8$, donc $n_{\text{doublet}} = 4$.

4. Dans la molécule HCl, H possède un *duet* électronique correspondant au doublet liant ; Cl est entouré par un *octet* électronique constitué par le *doublet liant* et trois *doublets non liants* d'où la formule de Lewis ci-contre.

Formule de Lewis du chlorure d'hydrogène :



6 Formule de Lewis de l'hydroxylamine

1. La formule électronique de l'hydrogène ($Z = 1$) est : $(K)^1$. Il lui manque un électron pour obtenir un duet électronique.

La formule électronique de l'oxygène ($Z = 8$) est : $(K)^2(L)^6$. Il a six électrons externes et il lui en manque deux pour obtenir un octet électronique.

La formule électronique de l'azote ($Z = 7$) est : $(K)^2(L)^5$. Il a cinq électrons externes et il lui en manque trois pour obtenir un octet.

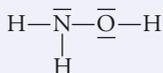
2. Chaque doublet liant apporte un électron de plus à l'atome :

– l'atome d'**hydrogène** obtient un duet en formant **une liaison** covalente ;

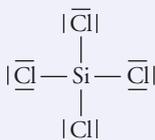
– l'atome d'**oxygène** obtient un octet en formant **deux liaisons** covalentes ;

– l'atome d'**azote** obtient un octet en formant **trois liaisons** covalentes.

Formule de Lewis de
l'hydroxylamine H_2NOH :



Formule de Lewis du
tétrachlorosilane SiCl_4 :



3. Le nombre total d'électrons externes de la molécule est :

$$n_{\text{total}} = (1 \times 5) + (3 \times 1) + 6 = 14 ;$$

d'où un nombre de doublets : $n_{\text{doublet}} = \frac{14}{2} = 7$.

Trois doublets doivent être utilisés pour assurer les trois liaisons des trois atomes d'hydrogène : deux avec l'atome d'azote pour donner un fragment H_2N et un avec l'atome d'oxygène pour donner un fragment HO . Un doublet est utilisé pour lier les deux groupes selon : $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$. On complète alors l'octet des atomes d'azote et d'oxygène grâce aux trois doublets restants : l'atome d'azote a un doublet non liant, celui d'oxygène en a deux, d'où la formule de Lewis ci-contre.

7 Composé du silicium et du chlore

1. En appliquant les principes de Pauli et de construction, on obtient pour Si ($Z = 14$) : $(K)^2(L)^8(M)^4$.

Il manque **quatre** électrons à Si pour avoir un octet. Si doit donc établir quatre liaisons covalentes : il est **tétravalent**.

En procédant de même, on obtient pour Cl ($Z = 17$) : $(K)^2(L)^8(M)^7$.

Il manque **un** électron à Cl pour avoir un octet : Cl doit donc établir **une** liaison covalente : il est **monovalent**.

2. Soit Si_xCl_y la formule du composé cherché. Puisque l'atome de silicium doit former quatre liaisons covalentes alors que l'atome de chlore ne peut en former qu'une, la formule du composé le plus simple est obtenue en prenant $x = 1$ et $y = 4$. La formule cherchée est donc : **SiCl_4** .

3. La molécule a $(4 + 7 \times 4) = 32$ électrons externes, soit seize doublets. La représentation de Lewis s'en déduit : la molécule a quatre doublets liants et douze doublets non liants d'où la formule de Lewis ci-contre.

4. L'atome de silicium est entouré de quatre doublets d'électrons dont la répulsion est minimale pour une disposition tétraédrique : **Si est au centre d'un tétraèdre régulier dont les quatre atomes de chlore occupent les sommets.**

8 Règle de l'octet

1. Seule la formule (d) présente des atomes respectant les règles du duet et de l'octet.

2. **Formule (a)** : l'oxygène n'est entouré que par deux doublets. Or le nombre total d'électrons externes est :

$$(6 \times 1) + (2 \times 4) + 6 = 20.$$

Il manque donc deux doublets d'électrons sur le schéma ; ces doublets sont des doublets non liants qui appartiennent à l'atome d'oxygène.

Formule (b) : les deux atomes de carbone ne sont entourés que par trois doublets. Or le nombre total d'électrons de valence est :

$$(4 \times 1) + (2 \times 4) = 12.$$

Il manque donc un doublet d'électrons sur le schéma ; ce doublet est un doublet liant partagé entre les deux atomes de carbone.

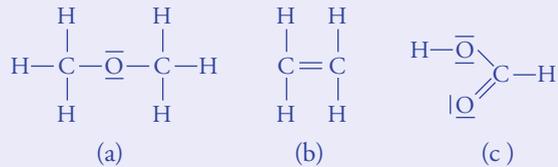
Formule (c) : le nombre total d'électrons de valence est :

$$(2 \times 6) + (2 \times 1) + 4 = 18.$$

Il manque donc trois doublets d'électrons sur le schéma.

L'ajout d'un doublet liant entre C et O permet de conférer un octet à la fois à l'atome de carbone et à celui d'oxygène. Il reste encore deux doublets à placer. Ces doublets sont nécessairement des doublets non liants appartenant à l'autre atome d'oxygène qui n'est entouré que par deux doublets.

Les formules corrigées sont représentées ci-dessous :



9 Une famille

1. Les éléments appartenant à la même famille que le chlore sont les halogènes : fluor ; chlore ; brome ; iode.

Leurs atomes possèdent tous sept électrons externes.

2. a. La formule électronique de l'ion chlorure Cl^- s'écrit : $(K)^2(L)^8(M)^8$.

b. Les ions halogénures portent tous une charge négative qui leur confère un octet externe : leur formule générale est donc X^- .

c. L'ion argent étant Ag^+ , la neutralité électrique impose, pour les halogénures d'argent, la formule générale AgX .

3. a. Il manque un électron au chlore pour posséder un octet : **sa covalence est égale à 1.**

b. La représentation de Lewis de la molécule de dichlore ci-contre montre un doublet liant et six non liants. Tous les dihalogènes X_2 ont la même structure électronique.

4. **La valence de l'élément phosphore**, situé dans la 15^e colonne de la Classification, est donc $(18 - 15) = 3$. Les halogènes sont tous monovalents. La formule générale du composé est donc PX_3 .

10 Famille du carbone

1. a. Pour obtenir un octet en formant des ions, le carbone peut, soit perdre ses quatre électrons externes et donner des cations C^{4+} , soit gagner quatre électrons et donner des anions C^{4-} . Dans les deux cas, la formation d'ions aussi fortement chargés est très difficile.

D'après la règle de l'octet, **la covalence de l'atome de carbone est égale à 4.**

2. a. Les éléments appartenant à la même famille que le carbone sont le **silicium Si**, le **germanium Ge**, l'**étain Sn** et le **plomb Pb**.

Formules de Lewis du

dichlore (a) et du diiode (b) :



Aide

L'arrachement d'électrons à une espèce chargée positivement est rendue plus difficile par les interactions électrostatiques attractives.

b. Ces éléments sont tétravalents alors que l'oxygène est divalent : la formule de l'oxyde que donnent ces différents éléments comporte donc deux atomes d'oxygène : CO_2 ; SiO_2 ; GeO_2 ; SnO_2 ; PbO_2 .

11 Famille du lithium

1. Les éléments appartenant à la même famille que le lithium sont le **sodium Na**, le **potassium K**, le **rubidium Rb**, le **césium Cs** et le **francium Fr**. Ils constituent la famille des **métaux alcalins**.

Les atomes de tous les alcalins possèdent un seul électron sur leur couche électronique externe.

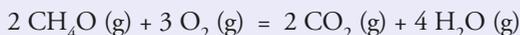
2. a. En perdant un électron, l'élément lithium acquiert la structure électronique en duet de l'hélium, gaz noble qui le précède dans la Classification. **L'ion lithium Li^+** a donc pour formule électronique : $(\text{K})^2$.

b. En perdant un électron, chacun de ces éléments acquiert la structure électronique du gaz noble qui le précède dans la Classification ; tous les ions portent une charge élémentaire.

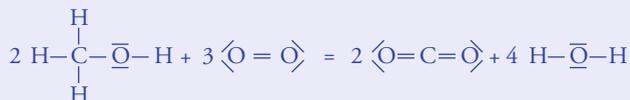
c. L'ion oxyde ayant pour formule O^{2-} , la neutralité électrique du cristal nécessite la présence de deux cations alcalins M^+ pour un ion oxyde : **les oxydes ont pour formule $M_2\text{O}$ ou $(2 M^+ + \text{O}^{2-})$.**

12 Combustion du méthanol

1. L'équation de la combustion du méthanol s'écrit :



2. Les formules développées des différentes espèces sont les suivantes :



3. Le passage des réactifs aux produits nécessite la rupture de six moles de liaisons C–H, deux moles de liaisons C–O et trois moles de liaisons O–O, puis la formation de six moles de liaisons O–H(*) et de quatre moles de liaisons C=O. L'énergie molaire de réaction est :

$$\begin{aligned} E_r &= (6 D_{\text{C-H}} + 2 D_{\text{C-O}} + 3 D_{\text{O=O}}) - (6 D_{\text{O-H}} + 4 D_{\text{C=O}}) \\ E_r &= (6 \times 415 + 2 \times 356 + 3 \times 498) - (6 \times 463 + 4 \times 804) \\ E_r &= -1\,298 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

La réaction de combustion est très **exothermique**.

13 Élément et isotopes

1. a. Y est le **potassium K**, de numéro atomique $Z = 19$. K appartient à la famille des (métaux) **alcalins**.

b. L'atome de potassium possède dix-neuf électrons. Le potassium étant le premier élément de la 4^e période de la Classification, il possède un

Aide

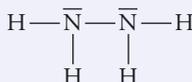
(*) La molécule de méthanol présente une liaison O–H et la molécule d'eau en présente deux. Les six liaisons O–H formées, prises en compte, correspondent en fait au bilan :

$$\begin{array}{ccc} \underbrace{4 \times 2} & - & \underbrace{2 \times 1} \\ \text{eau} & & \text{méthanol} \end{array}$$

SUP

La couche M ($n = 3$) peut accueillir $2n^2 = 18$ électrons au maximum. Le remplissage de la couche N commence donc alors que la couche M n'est pas saturée.

Formule de Lewis de l'hydrazine :



Formule de Lewis de la molécule interstellaire étudiée :



électron sur la 4^e couche, la couche N ; sa structure électronique est donc : $(K)^2(L)^8(M)^8(N)^1$.

c. En perdant un électron, K donne K^+ : $(K)^2(L)^8(M)^8$. K^+ a un octet comme le gaz noble argon.

2. a. 39 est le nombre A de nucléons du noyau encore appelé *nombre de masse* : le noyau contient donc trente-neuf nucléons. $Z = 19$ est le nombre de protons ; le noyau contient donc vingt neutrons.

b. Des isotopes sont des atomes ayant le même nombre de protons mais des nombres de neutrons différents.

Les propriétés chimiques sont déterminées par la structure électronique externe des atomes. Les isotopes ont la même structure électronique et donc les mêmes propriétés chimiques.

Les propriétés nucléaires sont déterminées par la structure du noyau des atomes. Les isotopes n'ont pas le même noyau, ils ont donc des propriétés nucléaires différentes. Ainsi, ^{40}K est radioactif alors que ^{39}K et ^{41}K sont des noyaux stables.

14 Formule de l'hydrazine

1. L'atome d'azote peut former trois liaisons et l'atome d'hydrogène une. Comme la molécule comporte quatre atomes H, elle doit comporter plusieurs atomes d'azote. Soit deux atomes d'azote unis par une liaison covalente simple ; chacun d'eux pouvant encore se lier à deux atomes d'hydrogène. La molécule obtenue, de formule N_2H_4 , satisfait aux critères de l'énoncé.

2. La molécule N_2H_4 a $(2 \times 5 + 4) = 14$ électrons externes, soit sept doublets. D'après 1., la molécule comporte cinq doublets liants ; il reste deux doublets non liants, un sur chaque atome d'azote d'où la formule de Lewis ci-contre.

3. Comme dans la molécule d'ammoniac, la disposition des liaisons autour de chaque atome d'azote est pyramidale : la molécule n'est donc pas plane.

15 Molécule interstellaire

1. Pour $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$, les pourcentages atomiques sont donnés par :

$$\% \text{C} = \frac{x}{x+y+z} ; \quad \% \text{H} = \frac{y}{x+y+z} ; \quad \% \text{N} = \frac{z}{x+y+z}$$

La molécule ne comportant que les éléments C, H et N, on a :

$$\% \text{C} + \% \text{H} + \% \text{N} = 100.$$

Comme $\% \text{N} = 20$ et $\% \text{C} = 60$, on en déduit : $\% \text{H} = 20$.

On a donc : $x = 3z = 3y$. La formule cherchée est : $\text{C}_{3y}\text{H}_y\text{N}_y$.

Pour déterminer y , il faut disposer d'une information supplémentaire.

2. On a donc : $x = 3$; $y = z = 1$. La formule brute de la molécule s'en déduit : C_3NH .

3. La seule formule compatible avec la valence des différents éléments est représentée ci-contre.

Aide

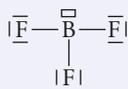
Distinguer le niveau macroscopique et le niveau moléculaire.

Formules de Lewis :

– du bromure d'hydrogène :



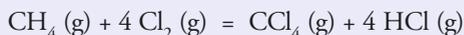
– du trifluorure de bore :



– du monoxyde d'azote :

16 Obtention de CCl_4 en phase gazeuse

1. Équation de la réaction :



2. Le passage des réactifs aux produits nécessite la rupture de quatre moles de liaisons C–H et quatre moles de liaisons Cl–Cl, puis la formation de quatre moles de liaisons C–Cl et quatre moles de liaisons H–Cl. L'énergie molaire de réaction est :

$$E_r = 4 (D_{\text{C-H}} + D_{\text{Cl-Cl}} - D_{\text{C-Cl}} - D_{\text{H-Cl}}) = -404 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction est **exothermique**.

3. a. L'énergie d'un photon de longueur d'onde est : $\varepsilon = \frac{h \cdot c}{\lambda}$. Les radiations utilisées permettent la dissociation des molécules de dichlore si l'énergie d'un de leur photon est supérieure ou égale à l'énergie de dissociation d'une molécule de dichlore. La longueur d'onde maximale des radiations utilisables est donc telle que :

$$\frac{h \cdot c}{\lambda} \geq \frac{D_{\text{Cl-Cl}}}{N_A}, \text{ soit } \lambda \leq N_A \cdot \frac{h \cdot c}{D_{\text{Cl-Cl}}}.$$

$$\lambda \leq 6,02 \cdot 10^{23} \times \left(\frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,0 \cdot 10^8}{243 \times 10^3} \right); \text{ d'où } \lambda \leq 493 \text{ nm}.$$

b. Ces radiations ne doivent pas provoquer la dissociation des molécules formées, en particulier de CCl_4 ; on doit donc avoir :

$$\frac{h \cdot c}{\lambda} \leq \frac{D_{\text{C-Cl}}}{N_A}, \text{ soit } \lambda \geq 366 \text{ nm}.$$

17 Limites du modèle de Lewis

1. Les éléments H, B, N, O se trouvent respectivement dans les colonnes 1, 13, 15 et 16. Leurs atomes ont donc respectivement 1, 3, 5 et 6 électrons de valence. F et Br se trouvent dans la colonne 17 : leurs atomes ont donc sept électrons de valence.

2. a. Le bromure d'hydrogène **HBr** a huit électrons de valence : un doublet liant unit les atomes H et Br et il reste trois doublets non liants sur l'atome de brome. H possède alors une structure électronique en *duet* comme l'hélium ; Br est entouré par un *octet* électronique comme le gaz noble krypton.

b. La molécule **BF₃** a $(3 + 3 \times 7) = 24$ électrons de valence, soit douze doublets. Chaque atome de fluor ne peut établir qu'une liaison : les liaisons BF, nécessairement simples, nécessitent trois doublets. Il en reste neuf, ce qui permet de compléter l'octet de tous les atomes de fluor. En revanche, **l'atome de bore n'a pas d'octet** : il présente une *lacune électronique* (représenté par un petit rectangle vide).

c. La molécule **NO** a onze électrons de valence, soit cinq doublets et un électron *célibataire*. L'atome d'oxygène étant divalent, deux doublets assurent la liaison double N=O. On complète l'octet de l'atome d'oxy-

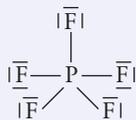
gène avec deux doublets non liants, mais il ne reste, pour l'atome d'azote, que trois électrons non liants, un doublet et un électron célibataire (représenté par un point).

Dans la molécule NO, l'atome d'azote ne suit pas la règle de l'octet.

Formule de Lewis
du trifluorure de phosphore :

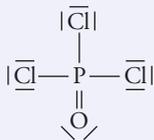


Formule de Lewis du
pentafluorure de phosphore :

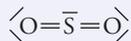


Formule de Lewis :

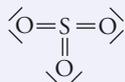
– de l'oxychlorure de phosphore :



– du dioxyde de soufre :



– du trioxyde de soufre :



18 Extension du modèle de Lewis

1. D'après le principe de Pauli, le nombre maximal d'électrons que peut contenir une couche de numéro n est $2n^2$. La couche L ($n = 2$) peut en contenir **8**, la couche M ($n = 3$) peut en contenir **18**.

2. a. **F** ($Z = 9$) a pour structure électronique : $(K)^2(L)^7$; sa covalence est égale à 1. **P** ($Z = 15$) a pour structure électronique : $(K)^2(L)^8(M)^5$; sa covalence est égale à 3. PF_x est donc le **trifluorure de phosphore** PF_3 . Sa formule de Lewis est représentée ci-contre.

La molécule comporte $(3 \times 7 + 5) = 26$ électrons externes, soit treize doublets. Trois doublets sont liants et dix sont non liants : chaque atome de fluor en porte trois et l'atome de phosphore en porte un.

b. La formule de Lewis de la molécule de pentafluorure de phosphore PF_5 est indiquée ci-contre. La molécule comporte $(5 \times 7 + 5) = 40$ électrons de valence, soit vingt doublets. Cinq doublets sont liants et quinze sont non liants : chaque atome de fluor en porte trois et l'atome de phosphore n'en a plus.

c. Les électrons du phosphore utilisés pour former les liaisons supplémentaires lors du passage de PF_3 à PF_5 sont ceux du doublet non liant du phosphore dans la molécule de PF_3 .

3. a. La molécule d'oxychlorure de phosphore, de formule POCl_3 , comporte $(3 \times 7 + 5 + 6) = 32$ électrons externes, soit seize doublets. Cinq doublets sont liants et onze sont non liants : chaque atome de fluor en porte trois et l'atome d'oxygène deux.

b. La molécule de dioxyde de soufre, de formule SO_2 , comporte $(3 \times 6) = 18$ électrons externes, soit neuf doublets. La covalence de l'oxygène étant égale à 2, l'atome de soufre forme deux liaisons doubles $\text{S}=\text{O}$. La molécule comporte donc quatre doublets liants et cinq doublets non liants : chaque atome d'oxygène en porte deux et l'atome de soufre un.

La molécule de trioxyde de soufre, de formule SO_3 , comporte $(4 \times 6) = 24$ électrons externes, soit douze doublets. L'atome de soufre forme trois liaisons doubles $\text{S}=\text{O}$. La molécule comporte donc six doublets liants et six non liants : chaque atome d'oxygène en porte deux et l'atome de soufre aucun.

2

Réaction chimique, équation chimique, avancement de réaction

LES OBJECTIFS

- Savoir déterminer la composition d'un système (en quantité de matière, concentration, masse,...) à l'aide d'un tableau d'avancement

LES OUTILS MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

- Connaître l'équation du gaz parfait
- Savoir exprimer un résultat avec le bon nombre de chiffres significatifs

Exemple : Masse molaire atomique de l'élément chlore.

La masse molaire atomique de l'élément chlore tient compte de l'abondance naturelle de deux isotopes :

– 75,8 % de chlore 35 ;

– 24,2 % de chlore 37.

$$M = 0,758 \times 35,0 + 0,242 \times 37,0$$

$$M = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

RAPPEL

Calcul d'une masse molaire

Dans le calcul d'une masse molaire, il faut tenir compte de tous les atomes présents :

Ainsi :

$$M(\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O})$$

$$= M(\text{Cu}) + M(\text{S}) + 4M(\text{O}) +$$

$$10M(\text{H}) + 5M(\text{O})$$

$$M = 249,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1 Quelques définitions

• **Une mole** d'entités élémentaires (atomes, molécules, ions, ...) est la quantité de matière d'un système comportant $6,02 \cdot 10^{23}$ entités élémentaires.

• Le nombre N d'entités élémentaires contenues dans un système est proportionnel à la quantité de matière n correspondante exprimée en mole (mol) :

$$N = N_A \cdot n.$$

N_A est la **constante d'Avogadro** : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

• **La masse molaire atomique $M(X)$ d'un élément X** est la masse d'une mole d'atomes de cet élément, les proportions des différents isotopes étant celles que l'on rencontre dans la nature. Elle s'exprime en **gramme par mole (g·mol⁻¹)**.

• **La masse molaire moléculaire $M(A)$ d'une espèce moléculaire A** est la masse d'une mole de ses molécules. Elle s'exprime en gramme par mole (g·mol⁻¹).

Elle est égale à la somme des masses molaires atomiques des atomes présents dans la molécule.

2 Détermination d'une quantité de matière

• **Pour toute espèce chimique A**

• **À partir de la masse $m(A)$:**

La quantité de matière d'une espèce A est déterminée par la relation :

$$n(A) = \frac{m(A)}{M(A)}$$

← mol
→ g
→ g·mol⁻¹

Exemple : Masse volumique de l'acide acétique exprimée en différentes unités

$$\begin{aligned}\mu(A) &= 1\,049 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}; \\ \mu(A) &= 1,049 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}; \\ \mu(A) &= 1049 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}; \\ \mu(A) &= 1,049 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}.\end{aligned}$$

RAPPEL

La densité est un nombre sans dimension. Elle s'exprime sans unité.

REMARQUE

La masse volumique μ_0 de l'eau vaut :

$$\begin{aligned}\mu_0 &= 1,00 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}, \\ \mu_0 &= 1,00 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}.\end{aligned}$$

RAPPEL

Conversions utiles :

- $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$;
- $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$;
- $1 \text{ L} = 10^3 \text{ mL}$;
- $1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3$.
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$;
- $1 \text{ bar} = 10^3 \text{ hPa}$.
- $T(\text{K}) = \theta (\text{°C}) + 273$.

Le volume molaire V_m se calcule à partir de l'équation du gaz parfait :

$$V_m = \frac{R \cdot T}{p}$$

avec : $p = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$;

$T = 273 \text{ K}$;

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

D'où : $V_m = 22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

soit : $V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Doc. 1 Calcul du volume molaire des gaz à 0°C et $1,013 \text{ bar}$.

• À partir de la masse volumique $\mu(A)$:

La masse volumique $\mu(A)$ d'une espèce A est égale au quotient de la masse $m(A)$ de cette espèce par son volume $V(A)$.

$$\mu(A) = \frac{m(A)}{V(A)} \quad \text{soit} \quad m(A) = \mu(A) \cdot V(A).$$

On en déduit :

$$n(A) = \frac{m(A)}{M(A)} = \frac{\mu(A) \cdot V(A)}{M(A)}.$$

• Pour une espèce chimique A liquide ou solide

• À partir de la densité par rapport à l'eau $d(A)$:

La densité par rapport à l'eau d'une espèce A est égale au quotient de la masse volumique $\mu(A)$ de l'espèce A par la masse volumique μ_0 de l'eau :

$$d(A) = \frac{\mu(A)}{\mu_0} \quad \text{soit} \quad \mu(A) = d(A) \cdot \mu_0$$

On en déduit :

$$n(A) = \frac{\mu(A) \cdot V(A)}{M(A)} = \frac{d(A) \cdot \mu_0 \cdot V(A)}{M(A)}.$$

▶ Voir exercice n° 1

3 Propriétés des gaz

• Équation du gaz parfait

Les grandeurs caractéristiques d'un gaz sont reliées par la relation :

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Diagramme de l'équation du gaz parfait $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ montrant les unités des variables :

- p (Pa (pascal))
- V (m^3)
- n (mol)
- R ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- T (K (kelvin))

où R est la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

• Volume molaire V_m des gaz

Le volume molaire d'une espèce A est le volume occupé par une mole de cette espèce .

Dans les mêmes conditions de température et de pression, le volume molaire V_m de tous les gaz est le même.

$$n(\text{gaz}) = \frac{V}{V_m}$$

Diagramme de la relation $n(\text{gaz}) = \frac{V}{V_m}$ montrant les unités des variables :

- $n(\text{gaz})$ (mol)
- V (L)
- V_m ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)

À 0°C , sous une pression de $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (doc. 1) .

▶ Voir exercices n°s 2 et 3

4 Les solutions aqueuses

● Une solution aqueuse est obtenue par dissolution de **soluté(s)** dans le **solvant eau**.

● **La concentration molaire d'un soluté A apporté**, notée $C(A)$, appelée aussi concentration molaire de la solution en A , est égale au quotient de la quantité de matière de soluté A dissoute par le volume V de solution.

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \longleftarrow C(A) = \frac{n(A)_{\text{dissoute}}}{V_{\text{solution}}}$$

mol
L

● **La concentration molaire effective d'une espèce X présente** dans la solution est notée $[X]$:

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \longleftarrow [X] = \frac{n(X)_{\text{présente}}}{V_{\text{solution}}}$$

mol
L

● **La concentration massique ou titre massique d'un soluté A apporté**, notée $t(A)$, est égale au quotient de la masse de soluté A dissoute par le volume V de solution :

$$\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \longleftarrow t(A) = \frac{m(A)_{\text{dissoute}}}{V_{\text{solution}}}$$

g
L

● Lors de la dilution d'une solution dite solution mère, le **facteur de dilution** est égal au quotient de la concentration C_0 de la solution mère par la concentration C de la solution fille :

$$F = \frac{C_0}{C} = \frac{V_{\text{solution fille}}}{V_{\text{solution mère}}}$$

➤ Voir exercices n^{os} 4 et 5

RAPPEL

Il ne faut pas confondre concentration molaire de la solution et concentration effective.

Par exemple, dans une solution de chlorure de cuivre (II) (CuCl_2) de concentration C :

$$[\text{Cu}^{2+}] = C \text{ et } [\text{Cl}^-] = 2C.$$

RAPPEL

Il est possible de calculer la concentration molaire à partir de la concentration massique et inversement. En effet :

$$t(A) = \frac{m(A)}{V};$$

$$t(A) = \frac{n(A) \cdot M(A)}{V};$$

$$t(A) = C(A) \cdot M(A).$$

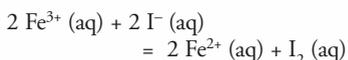
RAPPEL

Au cours d'une dilution, la quantité de soluté est constante.

$$C_0 \cdot V_{\text{solution mère}} = C \cdot V_{\text{solution fille}}$$

REMARQUE

Dans l'écriture de la réaction entre les ions iodure fer (III) Fe^{3+} et iodure I^- :



les nombres stœchiométriques ajustés assurent la conservation des éléments fer et iode et la conservation des charges.

5 Transformation, réaction et équation chimiques

● **L'état d'un système chimique** est défini par la nature des espèces chimiques qui le composent, leur quantité, leur état physique (solide, liquide, gaz, solution), la température et la pression.

● **La transformation chimique** est le passage d'un système chimique d'un état initial à un état final. Au cours d'une transformation, certai-

nes espèces chimiques sont consommées : ce sont les *réactifs*. D'autres espèces sont formées : ce sont les *produits*.

- **La réaction chimique** modélise le passage des réactifs aux produits.
- **L'équation chimique** est l'écriture symbolique de la réaction chimique.
- **Les nombres stœchiométriques** d'une équation chimique doivent être ajustés pour respecter la conservation des éléments et la conservation des charges.

RAPPEL

Dans le cas d'une transformation totale, l'avancement final est égal à l'avancement maximal : c'est la **plus petite valeur de l'avancement** qui annule les quantités de matière des réactifs.

RAPPEL

La nature du **réactif limitant** dépend :
 – des quantités initiales de réactifs mises en jeu ;
 – de la stœchiométrie de la réaction, c'est-à-dire des nombres stœchiométriques de chacun des réactifs.

- **L'avancement de la réaction**, noté x et exprimé en mole, permet de déterminer les quantités de matière des réactifs et des produits au cours de la transformation et dans l'état final.

Dans l'état final, l'avancement est appelé **avancement final**. Il est noté x_f .

- Dans le cas d'une **transformation totale**, l'état final correspond à la disparition d'un des réactifs appelé **réactif limitant**. **L'avancement final est alors égal à l'avancement maximal x_{\max}** .

Exemples : recherche de réactif limitant :

Équation de la réaction	2 Al (s)	+	3 S (s)	=	Al ₂ S ₃ (s)
État initial (mol)	0,24		0,30		0
État en cours de transformation (mol)	$0,24 - 2x$		$0,30 - 3x$		x
État final (mol)	$0,24 - 2x_f$		$0,30 - 3x_f$		x_f

Dans l'état final de cette transformation totale :

- l'avancement maximal est atteint : $x_f = x_{\max}$;
- un des réactifs est entièrement consommé alors que la quantité de l'autre réactif est évidemment positive.

On doit donc avoir :

- soit $0,24 - 2x_f \geq 0$, ce qui entraîne $x_f \leq 0,12$ mol ;
- soit $0,30 - 3x_f \geq 0$, ce qui entraîne $x_f \leq 0,10$ mol.

Il faut choisir $x_f = x_{\max} = 0,10$ mol $\leq 0,12$ mol.

Dans ce cas, le **soufre est le réactif limitant**.

$n_f(\text{Al}) = 0,04$ mol, $n_f(\text{S}) = 0$ mol et $n_f(\text{Al}_2\text{S}_3) = 0,10$ mol.

- **Un mélange est stœchiométrique** si les quantités de matière des réactifs dans l'état initial sont dans les proportions stœchiométriques de ces réactifs dans l'équation de la réaction. Tous les réactifs sont alors entièrement consommés à la fin d'une transformation totale.

REMARQUE

Les transformations non totales sont étudiées au *chapitre 4*.

SUP

Pour des espèces en solution, on peut utiliser l'**avancement volumique** x_v égal au quotient de l'avancement x par le volume V de la solution :

$$x_v = \frac{x}{V}$$

Il s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

RAPPEL

Pour une réaction d'équation :



un mélange initial est stœchiométrique si :

$$\frac{n_i(A)}{a} = \frac{n_i(B)}{b}$$

Exemple : relation à l'équivalence d'un dosage :

Équation de la réaction	$\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) = 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$			
État initial (mol)	$n_i(\text{I}_2)$	$n_i(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$	0	0
État en cours de transformation (mol)	$n_i(\text{I}_2) - x$	$n_i(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 2x$	$2x$	x
État final (mol)	$n_i(\text{I}_2) - x_f$	$n_i(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 2x_f$	$2x_f$	x_f

Le mélange est stœchiométrique si $n_f(\text{I}_2) = 0$ et $n_f(\text{S}_2\text{O}_3) = 0$.

Il en découle :

$$x_f = n_i(\text{I}_2) = \frac{n_i(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}$$

➤ Voir exercices n^{os} 6 et 7

Pour faire le point...

1 Préparation d'une solution d'ammoniac

L'étiquette d'un flacon commercial contenant une solution d'ammoniac NH_3 comporte les indications suivantes : densité $d = 0,90$ et pourcentage en masse $P = 28 \%$.

1. Quelle est la concentration molaire de soluté apporté dans cette solution ?
2. Indiquer le mode opératoire pour préparer à partir de la solution commerciale une solution S_1 de volume $V_1 = 200,0 \text{ mL}$, de concentration molaire $C_1 = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donnée : masse volumique de l'eau $\mu_0 = 1,00 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Conseils

- Calculer d'abord la masse m d'ammoniac d'un volume V de solution commerciale, puis la concentration en ammoniac de cette solution.
- Déterminer, en utilisant le facteur de dilution, le volume de solution commerciale nécessaire pour la préparation de la solution S_1 .

2 Composés gazeux

1. Un flacon de volume $V = 2,0 \text{ L}$, relié à un manomètre, contient du dioxyde de carbone à la température de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Le manomètre indique une pression $p = 1,22 \text{ bar}$.

- a. Déterminer la quantité de dioxyde de carbone contenu dans le flacon.
- b. Quelle est la masse de dioxyde de carbone dans le flacon ?

2. Un flacon identique au précédent, à la même température, renferme la même masse de méthane CH_4 .

Quelle est la pression p' indiquée par le manomètre ?

3. Les deux gaz précédents, qui ne réagissent pas l'un avec l'autre, sont réunis dans un flacon de volume $V_1 = 3,0 \text{ L}$.

Déterminer la pression p_1 à l'intérieur du flacon maintenu à la température de $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Conseils

- Prendre garde aux unités.
- Rechercher la quantité de gaz contenue dans chaque flacon.

3 Mélange gazeux

1. Un récipient de volume $V = 5,0 \text{ L}$ contient un mélange gazeux constitué de méthane CH_4 et d'éthylène C_2H_4 . Dans les conditions expérimentales, le volume molaire gazeux V_m vaut $25,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Calculer la quantité totale n de gaz contenu dans le récipient.

2. La masse totale m de gaz est égale à $4,0 \text{ g}$.

Déterminer les quantités n_1 et n_2 de méthane et d'éthylène.

Conseils

- Utiliser la définition et la valeur du volume molaire gazeux pour obtenir n .
- Établir un système de deux équations à deux inconnues, n_1 et n_2 , en utilisant la quantité totale de gaz n , puis la masse totale m .

4 Sel de Mohr

On prépare une solution S_1 de volume $V = 200,0$ mL en dissolvant une masse $m = 2,00$ g de sel de Mohr $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dans la quantité suffisante d'eau.

1. Écrire l'équation de dissolution du sel de Mohr dans l'eau.
2. Calculer la concentration molaire C de soluté apporté.
En déduire les concentrations molaires effectives des ions présents dans la solution.
3. On prélève un volume $V_1 = 10,0$ mL de cette solution. Quelles sont les quantités de matière de toutes les espèces chimiques présentes dans ce prélèvement ?

Conseils

- Prendre en compte les six molécules d'eau d'hydratation dans le calcul de la masse molaire du sel de Mohr.
- Utiliser l'équation de dissolution.

5 Utilisation du titre massique

On prépare une solution S d'iodure de potassium de concentration massique $t = 8,40$ g·L⁻¹.

1. Décrire le mode opératoire pour préparer un volume $V = 250,0$ mL de cette solution.
2. Quelle est la concentration molaire C de cette solution ?
3. À l'aide de S , on souhaite préparer un volume $V' = 100,0$ mL d'une solution S' d'iodure de potassium de concentration molaire $C' = 1,0 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹.
 - a. Décrire le mode opératoire de cette préparation.
 - b. Quelle masse m' aurait-il fallu dissoudre pour préparer directement cette solution à partir d'iodure de potassium solide ? Conclure.

Conseils

- Établir la relation entre le titre massique et la concentration molaire.
- Utiliser le facteur de dilution.

6 Transformation chimique

À la température $\theta = 25$ °C et sous une pression $p = 1,01 \times 10^5$ Pa, conditions supposées constantes, on mélange un volume $V_1 = 10,0$ mL de solution d'iodure de potassium, $\text{K}^+ + \text{I}^-$, de concentration molaire $C_1 = 8,0 \times 10^{-2}$ mol·L⁻¹ et un volume $V_2 = 10,0$ mL de solution de nitrate de plomb, $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$, de concentration molaire $C_2 = 5,0 \times 10^{-2}$ mol·L⁻¹.

1. Décrire l'état initial du système.
2. Lors du mélange, on observe l'apparition d'un précipité jaune d'iodure de plomb.
 - a. Y a-t-il eu transformation chimique ? Si oui, quelles sont les espèces chimiques affectées par cette transformation ?
 - b. Écrire l'équation de la réaction.
3. Déterminer, à l'aide d'un tableau, l'avancement maximal et le réactif limitant.
4. La transformation étant totale, décrire l'état final du système.

Conseils

- Voir si nécessaire le paragraphe 5 de l'Essentiel.
- Faire le bilan des espèces chimiques présentes avant de calculer leur quantité de matière.
- Ne pas confondre concentration molaire de la solution et concentration effective des ions.

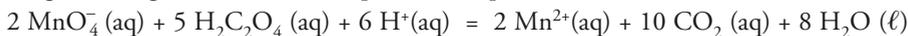
7 Mélange stœchiométrique

1. Une solution S_0 incolore d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de volume $V_0 = 200,0$ mL est obtenue en dissolvant dans la quantité suffisante d'eau une masse $m_0 = 1,50$ g de cristaux de formule $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Calculer la concentration molaire C_0 de la solution S_0 .

2. On dilue 10 fois la solution S_0 pour obtenir une solution S_1 . Quelle est la concentration molaire C_1 de la solution S_1 ?

3. On prélève un volume $V_1 = 10,0$ mL de solution S_1 . On y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis à l'aide d'une burette, un volume V_2 d'une solution violette de permanganate de potassium, $\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$, de concentration $C_2 = 4,00 \times 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$. L'ion permanganate réagit avec l'acide oxalique selon l'équation :



a. Déterminer le volume V_2 à ajouter pour que le mélange initial soit stœchiométrique. On suppose que les ions H^+ ont été introduits en excès.

b. La transformation étant totale, décrire l'état du système final correspondant. Sachant que les ions Mn^{2+} sont incolores, quelle est la couleur du mélange dans l'état final ?

Conseils

- Revoir la définition d'un mélange stœchiométrique.
- Utiliser si nécessaire un tableau d'avancement.

Pour s'entraîner...

8 Avancement et nombres stœchiométriques

On réalise la combustion complète de l'éthane C_2H_6 dans le dioxygène. Le mélange initial renferme 0,50 mol d'éthane et 1,40 mol de dioxygène.

1. a. Écrire l'équation de la réaction en utilisant des nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

b. Déterminer, à l'aide d'un tableau d'avancement, l'avancement maximal et le réactif limitant.

c. En déduire la composition du système dans l'état final en supposant l'avancement maximal atteint.

2. Répondre aux mêmes questions après avoir écrit l'équation de la réaction avec le nombre stœchiométrique 1 pour l'éthane.

3. L'avancement dépend-il des nombres stœchiométriques ?

L'état final du système dépend-il des nombres stœchiométriques ?

Conseils

- Se souvenir que la combustion complète d'un hydrocarbure donne du dioxyde de carbone et de l'eau.
- Revoir si nécessaire le tableau du paragraphe 5 de l'Essentiel.
- Utiliser les résultats des questions 1. et 2. pour répondre à la question 3.

9 Zinc et sulfate de cuivre (II)

À la température de 20 °C et sous une pression de $1,01 \times 10^5$ Pa, conditions supposées constantes, on introduit dans un bécher un volume $V_1 = 100,0$ mL de solution bleue de sulfate de cuivre (II) de concentration molaire $C_1 = 0,10$ mol·L⁻¹. On ajoute ensuite une masse $m_2 = 1,00$ g de grenaille de zinc et on maintient une agitation.

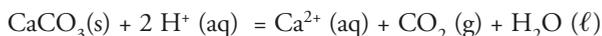
1. Décrire l'état initial du système.
2. Après plusieurs instants, on observe la décoloration de la solution et l'apparition d'un dépôt rouge sur le zinc.
 - a. L'état du système est-il modifié ?
 - b. Quelle est l'espèce chimique responsable du dépôt rouge ? Pourquoi la solution se décolore-t-elle ?
 - c. Sachant que quelques gouttes d'une solution de soude ajoutées à un prélèvement du mélange final provoquent la formation d'un précipité blanc, quelles sont les espèces chimiques affectées par la transformation ayant eu lieu dans le bécher ?
 - d. Écrire l'équation de la réaction.
3. Déterminer, à l'aide d'un tableau, l'avancement maximal et le réactif limitant.
4. Décrire l'état final du système.

Conseils

- Revoir si nécessaire la définition de l'état d'un système.
- Revoir éventuellement la correction de l'exercice 7.

10 Calcaire et acide chlorhydrique

Le calcaire principalement constitué de carbonate de calcium CaCO₃ réagit avec une solution d'acide chlorhydrique selon l'équation :



On introduit dans un flacon de capacité 1,1 L, maintenu à 25 °C, un volume $V_1 = 100$ mL de solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_1 = 0,10$ mol·L⁻¹. On ajoute rapidement une masse $m_2 = 0,31$ g de calcaire et on relie le flacon à un capteur de pression.

1. Établir un tableau d'avancement et déterminer le réactif limitant.
2. La pression initiale indiquée par le capteur de pression est égale à la pression atmosphérique $p_0 = 1,080 \cdot 10^5$ Pa. Au cours de la réaction, la pression augmente à cause de la production de gaz. Le capteur indique alors $p = p_0 + p(\text{CO}_2)$; $p(\text{CO}_2)$ est la pression due au dioxyde de carbone occupant tout le volume offert.
 - a. Exprimer $p(\text{CO}_2)$ en fonction de l'avancement x de la réaction.
 - b. Déterminer la pression finale indiquée par le capteur sachant que l'avancement maximal est alors atteint.

Donnée : $R = 8,314$ J·K⁻¹·mol⁻¹.

Conseils

- Utiliser l'équation du gaz parfait.
- Rechercher le volume occupé par le dioxyde de carbone.
- Prendre garde aux unités.

11 Propane et butane

Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire gazeux vaut $24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Un mélange gazeux de volume $V_0 = 6,0 \text{ mL}$ contient n_1 mol de propane C_3H_8 et n_2 mol de butane C_4H_{10} .

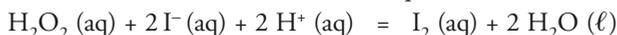
- Établir une relation entre n_1 et n_2 .
- On réalise la combustion complète de ce mélange dans un excès de dioxygène. Le système dans son état final contient entre autre un volume $V(\text{CO}_2) = 21,6 \text{ mL}$.
 - Écrire l'équation de combustion du propane, puis celle du butane.
 - Établir une relation entre $n(\text{CO}_2)$, n_1 et n_2 .
- Calculer n_1 et n_2 .

Conseils

- Se souvenir que la combustion complète d'un hydrocarbure donne du dioxyde de carbone et de l'eau.
- Utiliser les données concernant l'état initial pour obtenir une relation entre n_1 et n_2 .
- Utiliser éventuellement deux tableaux d'avancement l'un pour la combustion du propane, l'autre pour la combustion du butane pour déterminer une deuxième relation entre n_1 et n_2 .
- Déterminer n_1 et n_2 en résolvant le système de deux équations à deux inconnues.

12 Avancement volumique

On verse dans un bécher un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium de concentration $C_1 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis un volume $V_2 = 30,0 \text{ mL}$ d'eau oxygénée de concentration $C_2 = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La solution jaunit, puis brunit. En effet du diode se forme selon l'équation :



- Calculer les concentrations des différentes espèces dans le mélange initial, autres que celles des ions H^+ (aq) supposés introduits en excès.
- On appelle avancement volumique noté x_V le quotient de l'avancement x par le volume de la solution. En utilisant l'avancement volumique, compléter le tableau ci-après.

Équation de la réaction	$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 2 \text{I}^- (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) = \text{I}_2 (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\ell)$				
Concentration dans l'état initial ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)					
Concentration en cours de transformation ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)					
Concentration dans l'état final ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)					

- La transformation étant totale, déduire de l'étude du tableau, la nature du réactif limitant et les concentrations des différentes espèces dans l'état final.

Conseils

- Ne pas confondre les concentrations des solutions introduites et les concentrations dans le mélange.
- Établir si nécessaire un tableau d'avancement en quantité de matière, puis rechercher les relations permettant de passer d'un tableau à l'autre.

RAPPEL

Après une **multiplication** ou une **division**, le résultat ne doit pas comporter plus de chiffres significatifs que la valeur la moins précise.

RAPPEL

Prendre garde aux unités : pour obtenir C en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il faut exprimer :

$$\mu_0 \text{ en } \text{g} \cdot \text{L}^{-1}; \\ M \text{ en } \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

RAPPEL

Un pourcentage P en masse de 28 % correspond à 28 g d'ammoniac pour 100 g de solution.

Ainsi : $P = 0,28$.

REMARQUE

Prendre garde aux unités :

- $V = 2,0 \text{ L};$
 $V = 2,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
- $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C};$
 $T = 20 + 273;$
 $T = 293 \text{ K}.$
- $p = 1,22 \text{ bar};$
 $p = 1,22 \times 10^5 \text{ Pa}.$

1 Préparation d'une solution d'ammoniac

1. D'après les définitions de la densité par rapport à l'eau et de la masse volumique, il est possible de calculer la masse m_{sol} d'un volume V de solution commerciale :

$$m_{\text{sol}} = d \cdot \mu_0 \cdot V.$$

On en déduit, en utilisant le pourcentage massique, la masse d'ammoniac $m(\text{NH}_3)$ contenue dans le volume V :

$$m(\text{NH}_3) = m_{\text{sol}} \cdot P = d \cdot \mu_0 \cdot V \cdot P.$$

La définition de la concentration de soluté apporté entraîne :

$$C = \frac{n(\text{NH}_3)}{V} = \frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3) \cdot V} = \frac{d \cdot \mu_0 \cdot V \cdot P}{M(\text{NH}_3) \cdot V} = \frac{d \cdot \mu_0 \cdot P}{M(\text{NH}_3)}$$

$$C = \frac{0,90 \times 1,00 \cdot 10^2 \times 0,28}{17,0} = 15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2. Le facteur de dilution vaut $F = \frac{C}{C_1} = 30$. Or $F = \frac{V_1}{v}$. Il faut donc

prélever un volume v de solution commerciale tel que $v = \frac{V_1}{F} = 6,7 \text{ mL}$.

On utilise une pipette graduée ou une burette graduée pour prélever le volume v et une fiole jaugée de 200,0 mL pour préparer la solution.

2 Composés gazeux

1. a. Il convient d'utiliser l'équation du gaz parfait $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ avec les unités S.I., d'où :

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,22 \cdot 10^5 \times 2,0 \times 10^{-3}}{8,314 \times 293} = 0,10 \text{ mol}.$$

b. $m = n \cdot M = 4,4 \text{ g}$.

2. Après avoir exprimé la quantité n' de méthane contenu dans le flacon, l'utilisation de l'équation du gaz parfait permet d'obtenir la pression.

Ainsi :
$$n' = \frac{m}{M(\text{CH}_4)};$$

$$p' = \frac{n' \cdot R \cdot T}{V} = \frac{m \cdot R \cdot T}{M(\text{CH}_4) \cdot V} = 3,3 \times 10^5 \text{ Pa}.$$

3. Le flacon contient alors une quantité n_t de gaz telle que $n_t = n + n'$. La pression p_1 est due à la totalité des gaz contenus dans le flacon :

$$p_1 = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V_1} = \frac{(n + n') \cdot R \cdot T}{V_1} = 3,0 \times 10^5 \text{ Pa}.$$

3 Mélange gazeux

1. La définition du volume molaire, identique pour les deux gaz, permet d'écrire :

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{5,0}{25,0} = \mathbf{0,20 \text{ mol.}}$$

2. n représente la quantité totale de gaz, d'où $n = n_1 + n_2$.

La masse totale de gaz est la somme des masses de méthane m_1 et d'éthylène m_2 , d'où : $m = m_1 + m_2$.

Or : $m_1 = n_1 \cdot M_1 = 16 n_1$ et $m_2 = n_2 \cdot M_2 = 28 n_2$.

On en déduit : $m = 16 n_1 + 28 n_2$ avec $m = 4,0 \text{ g}$.

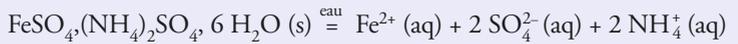
n_1 et n_2 sont solutions du système suivant :

$$\begin{cases} n_1 + n_2 = 0,20 \\ 16 n_1 + 28 n_2 = 4,0 \end{cases}$$

La résolution conduit à : $n_1 = \mathbf{0,13 \text{ mol}}$ et $n_2 = \mathbf{0,07 \text{ mol}}$.

4 Sel de Mohr

1. Lors de la dissolution dans l'eau, les ions s'hydratent et se dispersent. L'équation de dissolution s'écrit :



2. Par définition : $C = \frac{n}{V}$.

En appelant M la masse molaire du sel de Mohr, on en déduit :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

Or : $M = M(\text{Fe}) + 2 M(\text{S}) + 2 M(\text{N}) + 20 M(\text{H}) + 14 M(\text{O})$

$$M = 392,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Il vient :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{2,00}{392,0 \times 0,2000} = \mathbf{2,55 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

D'après l'équation de dissolution :

$$[\text{Fe}^{2+}] = C = \mathbf{2,55 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \mathbf{25,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{NH}_4^+] = 2 C = \mathbf{5,10 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \mathbf{51,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

3. D'après la définition de la concentration molaire :

$$n(\text{Fe}^{2+}) = [\text{Fe}^{2+}] \cdot V_1 = 2,55 \times 10^{-4} \text{ mol} = \mathbf{0,255 \text{ mmol}}$$

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{NH}_4^+) = [\text{SO}_4^{2-}] \cdot V_1 = 5,10 \times 10^{-4} \text{ mol} = \mathbf{0,510 \text{ mmol}}$$

5 Utilisation du titre massique

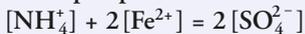
1. Par définition, $t = \frac{m}{V_{\text{solution}}}$; on en déduit $m = t \cdot V_{\text{solution}} = \mathbf{2,10 \text{ g}}$.

REMARQUE

D'après les données de l'énoncé, les quantités de matière sont connues au centième de mole, les valeurs de n_1 et n_2 sont exprimées avec cette précision.

REMARQUE

Avec les valeurs obtenues, on remarque que :



La concentration des charges positives est égale à celle des charges négatives.

La solution est électriquement neutre.

Aide

Par définition :

$$t = \frac{m(\text{KI})}{V_{\text{solution}}};$$

$$C = \frac{n(\text{KI})}{V_{\text{solution}}};$$

$$m(\text{KI}) = n(\text{KI}) \cdot M(\text{KI}).$$

On en déduit :

$$t = \frac{n(\text{KI}) \cdot M(\text{KI})}{V_{\text{solution}}};$$

soit :

$$t = C \cdot M(\text{KI}).$$

Aide

Les balances utilisées dans les laboratoires permettent le plus souvent de peser des centigrammes, rarement des milligrammes.

Pour préparer la solution S , il faut peser précisément la masse m , l'introduire dans une fiole jaugée de 250,0 mL, remplir aux trois quarts d'eau distillée, agiter pour dissoudre le solide, puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

2. La relation entre les concentrations molaire et massique permet d'écrire :

$$t = C \cdot M(\text{KI}).$$

On en déduit : $C = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. a. La solution S' est obtenue par dilution de la solution S . Le facteur de dilution F vaut :

$$F = \frac{C}{C'} = 50.$$

Or $F = \frac{V'}{V}$. Il faut donc prélever un volume V de solution S tel que :

$$V = \frac{V'}{F} = 2,0 \text{ mL}.$$

On utilise une pipette jaugée de 2,0 mL et une fiole jaugée de 100,0 mL.

b. La définition de la concentration molaire permet de déterminer la quantité d'iodure de potassium nécessaire ;

soit : $n' = C' \cdot V' = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

On en déduit la masse d'iodure de potassium solide qu'il aurait fallu dissoudre :

$$m' = n' \cdot M(\text{KI}) = 1,7 \times 10^{-2} \text{ g}.$$

Pour préparer directement la solution S' , il faut disposer d'une balance permettant de peser des milligrammes.

6 Transformation chimique

1. Dans l'état initial, à 25 °C, sous la pression de $1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$, le système contient : des ions iodure hydratés $\text{I}^- (\text{aq})$, des ions potassium hydratés $\text{K}^+ (\text{aq})$, des ions nitrate hydratés $\text{NO}_3^- (\text{aq})$ et des ions plomb hydratés $\text{Pb}^{2+} (\text{aq})$.

Les quantités de matière s'obtiennent à partir des concentrations effectives des ions dans chacune des solutions et des volumes de solution.

$$n_1(\text{I}^-) = n_1(\text{K}^+) = C_1 \cdot V_1 = 0,80 \text{ mmol};$$

$$n_1(\text{NO}_3^-) = 2 C_2 \cdot V_2 = 1,0 \text{ mmol};$$

$$n_1(\text{Pb}^{2+}) = C_2 \cdot V_2 = 0,50 \text{ mmol}.$$

2. a. Au cours du mélange, une espèce nouvelle est apparue, l'iodure de plomb : il y a donc eu transformation chimique. Les espèces affectées sont l'ion Pb^{2+} et l'ion iodure I^- .

b. L'équation de la réaction s'écrit : $\text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{I}^- (\text{aq}) = \text{PbI}_2 (\text{s})$

3.

Équation de la réaction	$\text{Pb}^{2+} (\text{aq}) +$	$2 \text{I}^- (\text{aq}) =$	$\text{PbI}_2 (\text{s})$
État initial (mmol)	0,50	0,80	0
État en cours de transformation (mmol)	$0,50 - x$	$0,80 - 2x$	x
État final (mmol)	$0,50 - x_f$	$0,80 - 2x_f$	x_f

Aide

Dans le cas d'une transformation totale, l'avancement final est la plus petite valeur de l'avancement qui annule les quantités de matière des réactifs.

Les autres quantités sont positives.

NE PAS CONFONDRE

Ne pas confondre les adjectifs *complète* et *totale*.

La combustion **complète** d'un hydrocarbure conduit à la formation de dioxyde de carbone et d'eau.

Une transformation est **totale** si

$$x_f = x_{\max}$$

Aide

Lorsqu'une solution est diluée n fois, le facteur de dilution F est égal à n :

$$F = n = \frac{C_{\text{mère}}}{C_{\text{fille}}}$$

REMARQUE

L'utilisation d'un tableau d'avancement permet d'établir la relation caractéristique d'un mélange initial stœchiométrique.

La transformation étant totale, un des réactifs a totalement disparu dans l'état final :

$$x_f = x_{\max}$$

Si Pb^{2+} est le réactif limitant, alors $0,50 - x_f = 0$;

d'où : $x_f = x_{\max} = 0,50$ mmol.

Si Γ est le réactif limitant, alors $0,80 - 2x_{\max} = 0$;

d'où : $x_f = x_{\max} = 0,40$ mmol.

La plus faible de ces deux valeurs correspond à l'avancement maximal.

On en déduit que l'ion iodure est le réactif limitant et $x_{\max} = 0,40$ mmol.

4. Dans l'état final, le système contient des ions plomb hydratés, des ions potassium hydratés, des ions nitrate hydratés et de l'iodure de plomb solide.

$$n_f(\text{Pb}^{2+}) = 0,50 - x_{\max} = \mathbf{0,10 \text{ mmol}} ;$$

$$n_f(\text{K}^+) = n_i(\text{K}^+) = \mathbf{0,80 \text{ mmol}} ;$$

$$n_f(\text{NO}_3^-) = n_i(\text{NO}_3^-) = \mathbf{1,0 \text{ mmol}} ;$$

$$n_f(\text{PbI}_2) = \mathbf{0,40 \text{ mmol}}.$$

7 Mélange stœchiométrique

1. Par définition :

$$C_0 = \frac{m(A)}{M(A) \cdot V_{\text{solution}}}$$

soit : $C_0 = \frac{1,50}{(2 \times 1,0 + 2 \times 12,0 + 4 \times 16,0 + 2 \times 18,0) \times 0,2000}$

$$C_0 = \mathbf{6,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

2. Le facteur de dilution est égal à 10.

On en déduit : $C_1 = \frac{C_0}{10} = \mathbf{6,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$.

3. a. Le mélange initial est stœchiométrique si les quantités initiales sont dans les proportions des nombres stœchiométriques :

$$\frac{n_1(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{n_1(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5}$$

On peut écrire : $\frac{C_2 \cdot V_2}{2} = \frac{C_1 \cdot V_1}{5}$, d'où $V_2 = \frac{2C_1 \cdot V_1}{5C_2} = \mathbf{6,0 \text{ mL}}$.

b. L'état final ne contient plus d'acide oxalique ni d'ion permanganate. Les ions H^+ (aq) sont toujours en excès.

Il reste des ions K^+ (aq) qui ne réagissent pas :

$$n_f(\text{K}^+) = n_i(\text{K}^+) = C_2 \cdot V_2 = \mathbf{0,024 \text{ mmol}}.$$

Il est apparu des ions manganèse (II) Mn^{2+} (aq) et du dioxyde de carbone CO_2 (aq).

Pour déterminer leur quantité, on peut utiliser un tableau d'avancement.

Équation	$2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}^+ = 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$					
État initial	$C_2 \cdot V_2$	$C_1 \cdot V_1$	excès	0	0	excès
État final	$C_2 \cdot V_2 - 2x_f$	$C_1 \cdot V_1 - 5x_f$	excès	$2x_f$	$10x_f$	excès

Dans l'état final, les deux réactifs ont entièrement disparu : $x_f = x_{\max}$.

On peut donc écrire :

$$C_2 \cdot V_2 - 2 x_f = 0 \quad \text{ou} \quad C_2 \cdot V_2 - 2 x_{\max} = 0$$

$$\text{et} \quad C_1 \cdot V_1 - 5 x_f = 0 \quad \text{ou} \quad C_1 \cdot V_1 - 5 x_{\max} = 0.$$

On en déduit :

$$x_{\max} = \frac{C_2 \cdot V_2}{2} = \frac{C_1 \cdot V_1}{5} = 0,012 \text{ mmol.}$$

$$n_f(\text{Mn}^{2+}) = 0,024 \text{ mmol} \quad \text{et} \quad n_f(\text{CO}_2) = 0,12 \text{ mmol.}$$

Dans l'état final, aucune espèce n'est colorée : la solution est incolore.

8 Avancement et nombres stœchiométriques

1. a. Par combustion complète, un hydrocarbure donne du dioxyde de carbone et de l'eau. On en déduit l'équation de la réaction :



b. Le tableau d'avancement se déduit de cette équation :

Équation de la réaction	$2 \text{C}_2\text{H}_6 + 7 \text{O}_2 = 4 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$			
État initial (mol)	0,50	1,40	0	0
État en cours de transformation (mol)	$0,50 - 2x$	$1,40 - 7x$	$4x$	$6x$
État final (mol)	$0,50 - 2x_f$	$1,40 - 7x_f$	$4x_f$	$6x_f$

Lorsque l'avancement maximal est atteint, $x_f = x_{\max}$ et le réactif limitant a totalement disparu.

Si l'éthane est le réactif limitant, alors :

$$0,50 - 2x_f = 0 \quad \text{ou} \quad 0,50 - 2x_{\max} = 0;$$

soit :

$$x_{\max} = 0,25 \text{ mol.}$$

Si le dioxygène est le réactif limitant, alors :

$$1,40 - 7x_f = 0 \quad \text{ou} \quad 1,40 - 7x_{\max} = 0;$$

soit :

$$x_{\max} = 0,20 \text{ mol.}$$

La plus faible de ces valeurs correspond à l'avancement maximal. On en déduit :

$$x_{\max} = 0,20 \text{ mol.}$$

Le réactif limitant est le dioxygène.

c. Dans l'état final, le système est composé de **0,10 mol d'éthane, 0,80 mol de dioxyde de carbone et 1,20 mol d'eau.**

2. L'équation et le tableau d'avancement deviennent :

Équation de la réaction	$\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2 \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$			
État initial (mol)	0,50	1,40	0	0
État en cours de transformation (mol)	$0,50 - x'$	$1,40 - 7/2 x'$	$2x'$	$3x'$
État final (mol)	$0,50 - x'_f$	$1,40 - 7/2 x'_f$	$2x'_f$	$3x'_f$

En procédant comme ci-précédemment, on obtient :

$$x'_{\max} = 0,40 \text{ mol.}$$

Aide

Dans le cas d'une transformation totale, l'avancement final est égal à l'avancement maximal : c'est la plus petite valeur de l'avancement qui annule les quantités de matière des réactifs. Les autres quantités sont positives.

Le réactif limitant est le dioxygène.

c. Dans l'état final, le système est composé de **0,10 mol d'éthane, 0,80 mol de dioxyde de carbone et 1,20 mol d'eau.**

3. L'avancement maximal n'a pas la même valeur selon les valeurs des nombres stœchiométriques : **l'avancement dépend des nombres stœchiométriques.**

En revanche, la composition du système dans l'état final est évidemment la même dans les deux cas : elle ne dépend pas de la manière d'écrire l'équation de la réaction mais seulement de l'état initial.

9 Zinc et sulfate de cuivre (II)

1. Dans l'état initial, le système est composé de métal zinc solide et des ions cuivre (II) et sulfate tous deux hydratés :

$$n_i(\text{Cu}^{2+}) = n_i(\text{SO}_4^{2-}) = C_1 \cdot V_1 = \mathbf{10 \text{ mmol}} ;$$

$$n_i(\text{Zn}) = \frac{m_2}{M(\text{Zn})},$$

soit : $n_i(\text{Zn}) = \frac{1,00}{65,4} = 15,3 \times 10^{-3} \text{ mol} = \mathbf{15,3 \text{ mmol}}$.

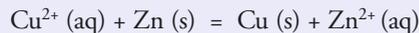
2. a. La décoloration de la solution et le dépôt rouge indiquent une modification de l'état du système.

b. Le dépôt rouge est dû à la formation de métal cuivre et la décoloration de la solution indique que les ions Cu^{2+} sont totalement consommés.

c. L'apparition du précipité blanc est due à la formation d'un hydroxyde métallique. La présence de zinc dans l'état initial indique qu'il s'agit d'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Ces observations montrent que les espèces affectées par la transformation sont l'ion cuivre (II) et le métal zinc. Il se forme du métal cuivre et l'ion Zn^{2+} hydratés.

d. L'équation de la réaction s'écrit :



3.

Équation de la réaction	Cu^{2+}	+	Zn	=	Cu	+	Zn^{2+}
État initial (mmol)	10		15,3		0		0
État final (mmol)	$10 - x_f$		$15,3 - x_f$		x_f		x_f

La transformation étant totale :

$$x_f = x_{\text{max}}$$

On calcule facilement :

$$x_{\text{max}} = \mathbf{10 \text{ mmol}}$$

Dans l'état final, l'ion cuivre (II) a totalement réagi, c'est le réactif limitant.

4. Dans l'état final, le système comporte des ions sulfate hydratés, des ions zinc hydratés, du métal zinc solide et du métal cuivre solide.

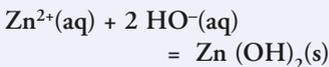
$$n_f(\text{SO}_4^{2-}) = n_i(\text{SO}_4^{2-}) = \mathbf{10 \text{ mmol}} ;$$

$$n_f(\text{Zn}^{2+}) = n_f(\text{Cu}) = x_{\text{max}} = \mathbf{10 \text{ mmol}} ;$$

$$n_f(\text{Zn}) = 15,3 - x_{\text{max}} = \mathbf{5,3 \text{ mmol}}$$

RAPPEL

De nombreux cations métalliques (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , ...) forment en présence d'ions hydroxyde HO^- des précipités d'hydroxyde métalliques de couleur caractéristiques. Ainsi, les ions zinc (II) forment un précipité blanc d'hydroxyde de zinc selon la réaction d'équation :



REMARQUE

Dans le cas d'une transformation totale, l'avancement final est la plus petite valeur de l'avancement qui annule les quantités de matière des réactifs.

soit : $10 - x_{\text{max}} = 0$

ou : $x_{\text{max}} = 10 \text{ mmol}$.

et : $15,3 - x_{\text{max}} = 0$

ou : $x_{\text{max}} = 15,3 \text{ mmol}$.

On en déduit :

$$x_{\text{max}} = 10 \text{ mmol}$$

10 Calcaire et acide chlorhydrique

1. Avant d'établir le tableau d'avancement, il convient de calculer les quantités de réactifs présents dans l'état initial.

En supposant que le calcaire est constitué uniquement de carbonate de calcium :

$$n_1(\text{CaCO}_3) = \frac{m_2}{M(\text{CaCO}_3)} = \frac{0,31}{100,1} = 3,1 \times 10^{-3} \text{ mol} = \mathbf{3,1 \text{ mmol}} ;$$

$$n_1(\text{H}^+) = C_1 \cdot V_1 = \mathbf{10 \text{ mmol}}.$$

Équation de la réaction	$\text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$				
État initial (mmol)	3,1	10	0	0	excès
État en cours de transformation (mmol)	$3,1 - x$	$10 - 2x$	x	x	excès
État final (mmol)	$3,1 - x_{\text{max}}$	$10 - 2x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}	excès

Si le carbonate de calcium est le réactif limitant, alors $x_{\text{max}} = 3,1 \text{ mmol}$.
Si l'ion H_3O^+ est le réactif limitant, alors $x_{\text{max}} = 5,0 \text{ mmol}$.

La plus petite des deux valeurs indique que le réactif limitant est le carbonate de calcium et $x_{\text{max}} = 3,1 \text{ mmol}$.

2. a. La quantité de dioxyde de carbone est égale à l'avancement x .
L'équation du gaz parfait permet alors de déterminer $p(\text{CO}_2)$:

$$p(\text{CO}_2) = \frac{x \cdot R \cdot T}{V_{\text{gaz}}}$$

b. Dans l'état final, $x = x_{\text{max}} = 3,1 \text{ mmol}$.

Le gaz occupe un volume $V_{\text{gaz}} = V_{\text{total}} - V_{\text{solution}} = 1,0 \text{ L} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.
D'où :

$$p(\text{CO}_2) = \frac{3,1 \cdot 10^{-3} \times 8,314 \times (25 + 273)}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 7,7 \times 10^3 \text{ Pa}.$$

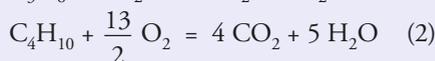
Le capteur indique : $p = p_0 + p(\text{CO}_2) = \mathbf{1,157 \times 10^5 \text{ Pa}}$.

11 Propane et butane

1. À l'aide du volume molaire, on obtient la quantité totale initiale n_t de gaz, c'est-à-dire $n_1 + n_2$:

$$n_t = n_1 + n_2 = \frac{V_0}{V_m} = \mathbf{0,25 \text{ mmol}}.$$

2. a. Les équations de combustion s'écrivent :



b. On obtient une quantité de dioxyde de carbone égale à :

$$n_f(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_m} = \mathbf{0,900 \text{ mmol}}.$$

RAPPEL

Un gaz occupe tout le volume qui lui est offert.

Aide

Pour obtenir simplement les relations entre $n_f(\text{CO}_2)_1$ et n_1 , puis entre $n_f(\text{CO}_2)_2$ et n_2 , les équations sont écrites avec le nombre stœchiométrique 1 pour le propane et le butane.

Il provient des deux combustions : $n_f(\text{CO}_2) = n_f(\text{CO}_2)_1 + n_f(\text{CO}_2)_2$, avec, d'après les équations :

$$n_f(\text{CO}_2)_1 = 3n_1 \quad \text{et} \quad n_f(\text{CO}_2)_2 = 4n_2.$$

3. n_1 et n_2 sont les solutions du système suivant :

$$\begin{cases} n_1 + n_2 = n_t & \text{avec } n_t = 0,25 \text{ mmol} \\ 3n_1 + 4n_2 = n_f(\text{CO}_2) & \text{avec } n_f(\text{CO}_2) = 0,90 \text{ mmol} \end{cases}$$

La résolution du système conduit à $n_1 = 0,10 \text{ mmol}$ et $n_2 = 0,15 \text{ mmol}$.

12 Avancement volumique

1. Par définition :
$$[\text{I}^-]_i = \frac{n_i(\text{I}^-)}{V_{\text{solution}}} = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2};$$

d'où :
$$[\text{I}^-]_i = \frac{0,20 \times 20,0}{20,0 + 30,0} = 0,080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \mathbf{80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

De la même manière :

$$[\text{K}^+]_i = [\text{I}^-]_i = \mathbf{80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_i = \frac{n_i(\text{H}_2\text{O}_2)}{V_{\text{solution}}} = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2};$$

d'où :
$$[\text{H}_2\text{O}_2]_i = \frac{0,050 \times 30,0}{20,0 + 30,0} = 30 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \mathbf{30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

2. En cours de transformation : $n(\text{H}_2\text{O}_2) = n_i(\text{H}_2\text{O}_2) - x.$

On en déduit :
$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{V} = [\text{H}_2\text{O}_2]_i - \frac{x}{V} = [\text{H}_2\text{O}_2]_i - x_V.$$

Les autres concentrations se déterminent de manière analogue à l'aide d'un tableau d'avancement volumique (*) :

Équation de la réaction	H_2O_2	+	2I^-	+	2H^+	=	I_2	+	$2 \text{H}_2\text{O}$
État initial (mmol.L ⁻¹)	30		80		excès		0		grande
État en cours de transformation (mmol.L ⁻¹)	$30 - x_V$		$80 - 2x_V$		excès		x_V		grande
État final (mmol.L ⁻¹)	$30 - x_{V,\text{max}}$		$80 - 2x_{V,\text{max}}$		excès		$x_{V,\text{max}}$		grande

3. Dans l'état final, la concentration d'un des réactifs, le réactif limitant, est nulle, la concentration de l'autre réactif étant bien sûr positive.

Si H_2O_2 est le réactif limitant, alors $30 - x_{V,\text{max}} = 0$,

soit :
$$x_{V,\text{max}} = 30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Si I^- est le réactif limitant, alors $80 - 2x_{V,\text{max}} = 0$,

soit :
$$x_{V,\text{max}} = 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

L'avancement volumique maximal correspond à la plus petite de ces valeurs : il est égal à $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'eau oxygénée constitue le réactif limitant d'où :

$$[\text{I}^-]_f = \mathbf{20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}};$$

$$[\text{I}_2]_f = \mathbf{30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}};$$

$$[\text{K}^+]_f = [\text{K}^+]_i = \mathbf{80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

Aide

Il faut tenir compte de la dilution qui se produit lors du mélange.

Aide

(*) $x_V = \frac{x}{V}$ est l'avancement

volumique de la réaction.

Il s'exprime en mol.L⁻¹ ou en mmol.L⁻¹.

3

Techniques de suivi d'une réaction chimique

LES OBJECTIFS

- Savoir exploiter des mesures de pression (manométrie), de conductivité (conductimétrie) et d'absorbance (spectrophotométrie) pour déterminer la composition d'un système ou l'avancement d'une réaction chimique.

LES OUTILS MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

- Savoir, à partir d'un tableau de mesures, faire une régression linéaire avec une calculatrice ou tracer un graphe avec des échelles appropriées.
- Connaître la loi d'Ohm $U = R.I$ ou $I = G \cdot U$ avec $G = 1/R$.
- Savoir qu'une radiation est, dans un milieu donné, caractérisée par sa longueur d'onde λ .

1 La manométrie

● Définitions, unités

Suivre l'évolution d'une réaction chimique en phase gazeuse par **manométrie**, c'est déterminer sa composition à partir de la mesure de la **pression p** du système à l'aide d'un **manomètre**.

L'unité de pression du système international est le pascal (Pa). Dans de nombreuses expériences, la pression est exprimée également en hectopascal (hPa) ou en bar (doc. 1).

● Pression et quantité de matière gazeuse

Pour un gaz parfait, la quantité de matière n , la température T , la pression p et le volume V sont liés par la relation suivante appelée **équation d'état du gaz parfait** :

$$\begin{array}{cccc} p \cdot V = n \cdot R \cdot T. \\ \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \\ \text{Pa} \text{ m}^3 \text{ mol} \text{ K} \end{array}$$

R est une constante universelle appelée *constante des gaz parfaits* :

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pour un système gazeux de volume constant évoluant à température constante, la quantité de matière gazeuse est reliée à la pression par la relation :

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

1,0 bar = 10^3 hPa.
1,0 mbar = 1 hPa.
1 bar = 10^5 Pa.

Doc. 1 Unités de pression.

RAPPEL

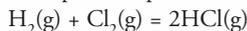
T s'exprime en kelvin (K) :

$$T(\text{K}) = \theta (\text{°C}) + 273.$$

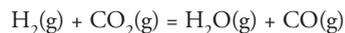
REMARQUE

Une réaction qui s'effectue sans variation de **quantité de matière gazeuse** ne peut être suivie par manométrie car la pression du système reste alors constante.

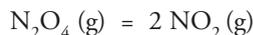
C'est par exemple le cas de :



ou de :

**● Pression et avancement de réaction**

Soit une enceinte de volume V constant, maintenue à la température T et contenant initialement une quantité n_0 de tétraoxyde de diazote N_2O_4 sous une pression p_0 . Ce composé se dissocie lentement pour donner du dioxyde d'azote NO_2 selon la réaction d'équation :



Relions l'avancement x de cette réaction à la pression du système p .

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = n_0 - x \quad \text{et} \quad n(\text{NO}_2) = 2x.$$

En notant n la quantité de matière gazeuse du système, on peut écrire :

$$n = n(\text{N}_2\text{O}_4) + n(\text{NO}_2) = n_0 + x.$$

À l'aide de l'équation du gaz parfait :

$$n_0 = \frac{p_0 \cdot V}{R \cdot T} \quad \text{et} \quad (n_0 + x) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

$$\text{d'où :} \quad x = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} - \frac{p_0 \cdot V}{R \cdot T} = \frac{(p - p_0) \cdot V}{R \cdot T}$$

$$\text{En remarquant que :} \quad \frac{V}{R \cdot T} = \frac{n_0}{p_0}$$

$$\text{il vient :} \quad x = n_0 \cdot \left(\frac{p - p_0}{p_0} \right)$$

● Pression partielle

La pression partielle d'un gaz est la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul dans l'enceinte.

Pour la réaction étudiée ci-dessus les pressions partielles de NO_2 et de N_2O_4 valent respectivement :

$$p(\text{NO}_2) = 2x \cdot \left(\frac{R \cdot T}{V} \right) \quad \text{et} \quad p(\text{N}_2\text{O}_4) = (n_0 - x) \cdot \left(\frac{R \cdot T}{V} \right)$$

$$\text{En remarquant que :} \quad p = (n_0 + x) \cdot \left(\frac{R \cdot T}{V} \right)$$

il vient :

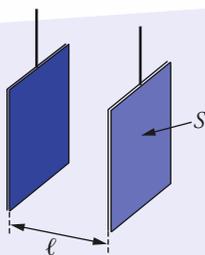
$$p = p(\text{N}_2\text{O}_4) + p(\text{NO}_2)$$

La pression d'un système est la somme des pressions partielles des gaz qui le constituent.

➤ Voir exercices n^{os} 1, 2 et 3

2 La conductimétrie**● Définitions, unités**

• Suivre l'évolution d'une réaction chimique en solution par **conductimétrie**, c'est déterminer sa composition à partir de la mesure de la **conductance G** ou de la **conductivité σ** de la solution à l'aide d'un **conductimètre**.



Doc. 2 Caractéristiques de la cellule.

RAPPEL

La conductance G est l'inverse de la résistance R :

$$G = \frac{1}{R}$$

\swarrow \searrow
 S (siemens) Ω (ohm)

λ_i s'exprime également en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Ainsi trouve-t-on dans les tables :

- $\lambda(\text{H}^+) = 35 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\lambda(\text{HO}^-) = 19,9 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\lambda(\text{Na}^+) = 5,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\lambda(\text{Ag}^+) = 6,2 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,6 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\lambda(\text{CrO}_4^{2-}) = 17,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Doc. 3 Conductivités molaires ioniques de quelques ions. D'autres valeurs sont données à l'annexe 2.

RAPPEL

L'avancement volumique x_V est égal au quotient de l'avancement x par le volume V de la solution :

$$x_V = \frac{x}{V}$$

Il s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$:

$$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

• La conductance G d'une portion de solution ionique, de section S et de longueur ℓ (doc. 2) peut se mettre sous la forme :

$$G = \sigma \cdot \left(\frac{S}{\ell} \right) \rightarrow \text{m}^2 \rightarrow \text{m}$$

\downarrow \downarrow
 S $S \cdot \text{m}^{-1}$

Le quotient $\frac{S}{\ell}$ est une caractéristique de la cellule, appelée *constante de cellule* ; elle s'exprime en mètre ou en centimètre (m ou cm).

La grandeur σ représente la *conductivité* de la solution ; elle se mesure en siemens par mètre ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$).

● **Conductivité et concentrations**

• La conductivité σ d'une solution ionique diluée, contenant des ions M^+ et X^- s'écrit :

$$\sigma = \lambda_{M^+} \cdot [M^+] + \lambda_{X^-} \cdot [X^-]$$

Les grandeurs λ_{M^+} et λ_{X^-} sont appelées *conductivités molaires ioniques* des ions M^+ et X^- . Elles s'expriment en siemens mètre carré par mole ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) (doc. 3).

Dans cette formule, la **concentration des ions** s'exprime avec les unités du système international, soit **en mole par mètre cube ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)**.

• La conductivité σ d'une solution ionique diluée s'écrit :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot C_i$$

où λ_i est la conductivité molaire ionique, exprimée en siemens mètre carré par mole ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$), de l'ion B_i de concentration C_i , exprimée en mole par mètre cube ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

● **Conductivité et avancement de réaction**

Soit σ la conductivité d'une solution saturée de chromate d'argent obtenue par agitation dans de l'eau pure d'une masse m de Ag_2CrO_4 .

Déterminons l'avancement volumique x_V de la réaction de dissolution.

L'équation de la réaction de dissolution s'écrit :



À l'équilibre : $[\text{Ag}^+] = 2x_V$ et $[\text{CrO}_4^{2-}] = x_V$.

La conductivité σ de la solution et l'avancement volumique x_V sont liés :

$$\sigma = \lambda(\text{Ag}^+) \cdot [\text{Ag}^+] + \lambda(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = \lambda(\text{Ag}^+) \cdot 2x_V + \lambda(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot x_V$$

soit :
$$\sigma = (2\lambda(\text{Ag}^+) + \lambda(\text{CrO}_4^{2-})) \cdot x_V$$

et :
$$x_V = \frac{\sigma}{2\lambda(\text{Ag}^+) + \lambda(\text{CrO}_4^{2-})}$$

La conductimétrie peut aussi être utilisée pour réaliser des dosages par étalonnage ou titrage.

➡ Voir exercices n^{os} 1, 4 et 5

3 La spectrophotométrie

● Définitions, unités

- Suivre l'évolution d'une réaction chimique par **spectrophotométrie**, c'est déterminer sa composition à partir de la mesure de l'**absorbance** A de la solution à l'aide d'un **spectrophotomètre**.
- L'absorbance A d'une solution diluée colorée contenue dans une cuve est égale au logarithme décimal du rapport (I_0/I_s) :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I_s} \right)$$

I_0 est l'intensité lumineuse à l'entrée de la cuve et I_s l'intensité lumineuse à la sortie de la cuve (doc. 4).

A est une grandeur sans unité.

● Absorbance et concentration

- L'absorbance A d'une solution diluée contenant une espèce colorée est proportionnelle à la concentration C de cette espèce et à l'épaisseur ℓ de solution traversée par le faisceau lumineux (doc. 4) :

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot C.$$

- $\epsilon(\lambda)$ est le **coefficient d'absorption molaire** ou **coefficient d'extinction molaire** ; il dépend principalement de la nature de l'espèce colorée et de la longueur d'onde utilisée.

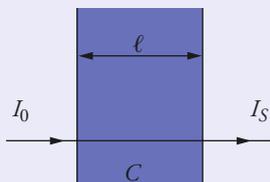
Avec ℓ en cm et C en mol.L⁻¹, $\epsilon(\lambda)$ s'exprime en L.mol⁻¹.cm⁻¹.

- Le graphe $A(\lambda) = f(\lambda)$ constitue le **spectre d'absorption** de la substance colorée étudiée.
- La couleur des radiations absorbées est la couleur complémentaire de la substance absorbante (doc. 5).
- Le solvant utilisé pouvant lui aussi absorber de la lumière, il est nécessaire, pour toute mesure d'absorbance de prendre en compte cette absorption et de *faire le blanc*, c'est-à-dire le *zéro d'absorbance* avec une cuve contenant le solvant seul.
- L'absorbance A est une grandeur additive ; elle est la somme des absorbances de chacune des espèces présentes :

$$A(\lambda) = \sum_i \epsilon_i(\lambda) \cdot \ell \cdot C_i$$

où $\epsilon_i(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire de l'espèce colorée de concentration C_i .

- La spectrophotométrie permet le dosage par étalonnage de solutions contenant une seule espèce colorée.



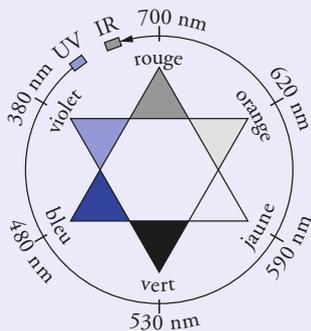
Doc. 4 Mesure de l'absorbance d'une solution.

REMARQUE

La relation :

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot C$$

constitue la **loi de Beer-Lambert**.



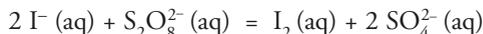
Doc. 5 Étoile des couleurs complémentaires : deux couleurs complémentaires sont diamétralement opposées.

REMARQUE

Afin d'en améliorer la précision, les mesures d'absorbance A sont généralement effectuées avec la radiation donnant le maximum d'absorption, sauf si le coefficient d'absorption molaire ϵ est très élevé, ce qui est le cas du diiode.

● Absorbance et avancement de réaction

En solution aqueuse, l'ion iodure I^- réagit avec l'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$; il se forme du diiode I_2 , seule espèce colorée, et des ions sulfate SO_4^{2-} selon la réaction d'équation :



On suit par spectrophotométrie, à $\lambda = 600$ nm, l'évolution d'une solution telle que, à $t = 0$, dans le mélange S étudié :

$$[I^-] = C_1 \quad \text{et} \quad [S_2O_8^{2-}] = C_2.$$

Soit $A(t)$ l'absorbance de la solution S contenue dans une cuve d'épaisseur ℓ à l'instant t . Pour $\lambda = 600$ nm, une solution contenant seulement du diiode dissous à la concentration C_0 et introduite dans la même cuve, a une absorbance A_0 .

Relions l'avancement volumique $x_V(t)$ de la réaction à l'instant t à l'absorbance $A(t)$.

D'après l'équation de la réaction : $x_V = [I_2]$.

La loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$- \text{pour la réaction étudiée : } A(t) = \epsilon(I_2) \cdot \ell \cdot [I_2] = \epsilon(I_2) \cdot \ell \cdot x_V(t)$$

$$- \text{pour la solution de diiode seul : } A_0 = \epsilon(I_2) \cdot \ell \cdot C_0$$

En remarquant que : $\epsilon(I_2) \cdot \ell = \frac{A_0}{C_0}$

il vient :

$$x_V(t) = \left(\frac{A(t)}{A_0} \right) \cdot C_0$$

▶ Voir exercice n° 6

REMARQUE

Pour que l'avancement d'une réaction chimique soit facilement déterminé par spectrophotométrie il est préférable qu'une seule espèce (réactif ou produit) soit colorée.

Pour faire le point...

1 Unités

- Effectuer les conversions d'unités de pression suivantes :
 - $p = 123,5 \text{ hPa} = \dots \text{ bar}$;
 - $p = 652 \text{ mbar} = \dots \text{ Pa}$;
 - $p = 1075 \text{ kPa} = \dots \text{ bar}$.
- Effectuer les conversions d'unités de conductivité suivantes :
 - $\sigma = 65,4 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1} = \dots \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$;
 - $\sigma = 26,7 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} = \dots \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$;
 - $\sigma = 65,4 \times 10^{-1} \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = \dots \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.
- Effectuer les conversions d'unités de conductivités molaires ioniques suivantes :
 - $\lambda = 78,5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = \dots \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
 - $\lambda = 5,7 \times 10^3 \mu\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = \dots \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
 - $\lambda = 19,5 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = \dots \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Effectuer les conversions d'unités de concentrations molaires suivantes :
 - $C = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \dots \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$;
 - $C = 78,5 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-3} = \dots \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 - $C = 6,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = \dots \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

Conseils

- Rechercher la signification des préfixes h, k, m, μ dans l'annexe 2.
- Pour relier cm^{-1} et m^{-1} , partir de la relation existant entre m et cm.
- Pour relier L^{-1} , dm^{-3} et m^{-3} , partir de la relation existant entre m^3 , dm^3 et L.

2 Analyse d'une coquille d'œuf

Dans un flacon de volume $V = 850 \text{ mL}$, on introduit un volume $V' = 100 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique à $C = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La pression, mesurée à l'aide d'un manomètre, est alors $p_1 = p_{\text{air}} = 1\,025 \text{ hPa}$ et la température vaut $\theta = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

On introduit alors une masse $m = 0,250 \text{ g}$ de coquille d'œuf et on laisse le système évoluer. En fin d'expérience, on lit, lorsque la température est revenue à $\theta = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, une pression $p_f = 1\,102 \text{ hPa}$. La coquille d'œuf est principalement constituée de carbonate de calcium CaCO_3 ; nous admettrons que ce composé est le seul à réagir avec les ions H_3O^+ . Le gaz formé est du dioxyde de carbone.

- Écrire l'équation de la réaction.
- Relier l'avancement de la réaction à la variation de pression dans le ballon ; on admettra que le volume de la solution reste constant au cours de la réaction.
- En supposant les ions H_3O^+ en excès, calculer la quantité, puis la masse de carbonate de calcium présent dans la coquille d'œuf.
- En déduire le pourcentage en masse de ce composé dans la coquille.
- Vérifier que les ions H_3O^+ étaient en excès.

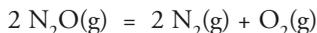
Donnée : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Conseils

- Faire un tableau d'avancement.
- Utiliser l'équation du gaz parfait en précisant le volume de la phase gazeuse.

3 Pression totale, pressions partielles

Le monoxyde de diazote N_2O se décompose lentement, à haute température, en diazote et en dioxygène selon la réaction d'équation :



Cette réaction a été étudiée dans une enceinte de volume V constant contenant initialement n_0 mol de monoxyde de diazote. À 600°C la pression totale dans l'enceinte a été mesurée afin de suivre son évolution en fonction du temps. Les résultats suivants ont été obtenus :

Temps (min)	0	12	25	45	90
Pression (bar)	1,000	1,062	1,120	1,195	1,314

- En notant $p(\text{N}_2\text{O})$, $p(\text{N}_2)$, et $p(\text{O}_2)$ les pressions partielles des gaz ; établir une relation :
 - entre ces pressions partielles et la pression totale ;
 - entre les pressions partielles de diazote et de dioxygène.
- Exprimer la pression totale, les pressions partielles et la pression initiale p_i en fonction de l'avancement de la réaction x , de V , de T et de n_0 .
- En déduire l'expression de chacune des pressions partielles en fonction de p et de p_i .
- Compléter le tableau ci-dessus avec les valeurs des trois pressions partielles.

Conseils

- Faire un tableau d'avancement.
- Revoir dans l'Essentiel la définition d'une pression partielle.
- Partir de relations entre quantités de matière afin d'établir les relations entre pressions.
- Exprimer chaque quantité de gaz en fonction de la pression, de la température et du volume, puis éliminer x et n_0 afin d'obtenir les relations demandées.

 Voir aussi les exercices 7 et 8

4 Dissolution du phosphate de magnésium

À 25°C , la conductivité σ d'une solution saturée de phosphate de magnésium obtenue par agitation dans de l'eau pure d'une masse m de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ vaut $\sigma = 105 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$. La solution étudiée occupe un volume $V = 1,00 \text{ L}$.

- Écrire l'équation de la dissolution de ce sel.
- Établir une relation entre l'avancement volumique et la conductivité de la solution.
- Calculer l'avancement volumique à l'équilibre et en déduire les concentrations des ions magnésium Mg^{2+} et phosphate PO_4^{3-} .
- En déduire la masse minimale de phosphate de magnésium utilisé pour préparer cette solution.

Données : $\lambda(\text{Mg}^{2+}) = 10,6 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{PO}_4^{3-}) = 28,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

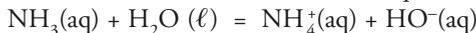
Conseils

- Faire un tableau d'avancement si nécessaire.
- Relire le paragraphe 2 si nécessaire pour établir les relations demandées.
- Prendre garde aux unités de conductivité et de concentration.

5 Ionisation de l'ammoniac

La mesure, à 25 °C, de la conductivité d'une solution d'ammoniac de concentration apportée en ammoniac $C = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ donne $\sigma = 39,6 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

L'ammoniac réagit *partiellement* avec l'eau selon la réaction d'équation :



L'eau utilisée pour préparer cette solution possède une faible conductibilité. Cette conductivité, mesurée à 25 °C, vaut $\sigma_{\text{eau}} = 6,3 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

1. Que représente la grandeur $(\sigma - \sigma_{\text{eau}})$?
2. Relier l'avancement volumique de la réaction à la grandeur $\sigma - \sigma_{\text{eau}}$.
3. En déduire la concentration des ions $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ et $\text{HO}^-(\text{aq})$, puis celle de NH_3 et le pourcentage d'ammoniac protoné.

Données : $\lambda(\text{NH}_4^+) = 7,3 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{HO}^-) = 19,9 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Conseils

- La réaction de l'ammoniac avec l'eau étant un exemple de réaction non totale, utiliser, si nécessaire, un tableau d'avancement pour déterminer $[\text{NH}_3]$ dans la solution.
- Prendre garde aux unités de conductivité et de concentration.

▶ Voir aussi l'exercice 9

6 Dosage d'une solution de colorant

Le *Lugol* est une préparation vendue en pharmacie constituée de diiode I_2 dissous dans une solution aqueuse d'iodure de potassium.

Pour doser une telle préparation élaborée dans une pharmacie, on procède à un dosage spectrophotométrique par étalonnage. Pour cela, on prépare diverses solutions étalons de concentrations en diiode, C_i , connues, on mesure leurs absorbances A_i à une longueur d'onde donnée et on trace $A_i = f(C_i)$. La mesure de l'absorbance d'une solution diluée de *Lugol* permet d'en déduire la concentration cherchée. On dispose de quatre solutions étalons S_1, S_2, S_3 et S_4 de concentrations C_1, C_2, C_3 et C_4 dont on mesure l'absorbance avec un spectrophotomètre à $\lambda = 540 \text{ nm}$. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

$C_i \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	0,100	0,200	0,400	0,600
A_i	0,187	0,365	0,738	1,100

La solution commerciale est diluée cent fois ; l'absorbance de la solution S ainsi obtenue, mesurée pour $\lambda = 540 \text{ nm}$ vaut $A_S = 0,725$.

1. Dans quel domaine de longueur d'onde se situe vraisemblablement le maximum d'absorption de la solution de diiode ?
2. Au vu des valeurs d'absorbance trouvées, interpréter le choix de la longueur d'onde utilisée pour les mesures d'absorbance.
3. Vérifier que les solutions de diiode suivent la loi de Beer-Lambert.
4. En déduire la concentration de la solution S , puis celle de la solution commerciale. Comparer la valeur trouvée à celle annoncée par le pharmacien sur l'étiquette : diiode à $10,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Conseils

- Utiliser la couleur complémentaire de celle du diiode en solution aqueuse.
- Utiliser un graphe sur papier millimétré ou une régression linéaire obtenue à la calculatrice.
- Remarquer que le point $(0,0)$ appartient au graphe $A = f(C)$.

▶ Voir aussi l'exercice 10

Pour s'entraîner...

7 Analyse d'une pièce en laiton

Le laiton est un alliage de cuivre et de zinc. Afin d'analyser une pièce en laiton, on réalise l'attaque d'une masse $m = 0,332$ g par une solution d'acide chlorhydrique à $C = 2,0$ mol·L⁻¹ : seul le zinc réagit avec les protons H⁺(aq) pour donner un dégagement de dihydrogène et des ions Zn²⁺.

La réaction a lieu dans un flacon de volume $V = 450$ mL et met en jeu un volume $V' = 25$ mL de solution d'acide ; l'acide est ainsi en excès. La température est maintenue constante à 25 °C.

Au cours de la réaction, la pression varie de $\Delta p = 125$ mbar.

En déduire la composition massique du laiton analysé.

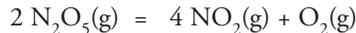
Donnée : $R = 8,314$ J·K⁻¹·mol⁻¹.

Conseils

- Après avoir écrit l'équation de la réaction, faire un tableau d'avancement et utiliser l'équation des gaz parfaits.
- Relire la solution de l'exercice 2 si nécessaire.

8 Pressions dans un mélange

Le pentaoxyde de diazote se dissocie en dioxyde d'azote et dioxygène selon une réaction relativement lente d'équation :



Cette réaction a été étudiée dans une enceinte de volume V constant contenant initialement n_0 mol de pentaoxyde de diazote et maintenue à température T constante. La pression totale p dans l'enceinte a été mesurée afin de suivre son évolution en fonction du temps.

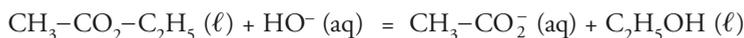
1. Exprimer chaque pression partielle en fonction de T , de V , de n_0 et de l'avancement x de la réaction.
2. En déduire l'expression de chaque pression partielle en fonction de p et de la pression initiale en pentaoxyde de diazote, soit p_0 .
3. Sachant que $p_0 = 1\,200$ hPa, déterminer les pressions partielles :
 - a. lorsque $p = 1\,800$ hPa ;
 - b. lorsque le système cesse d'évoluer, la réaction étant supposée totale.

Conseils

- Faire un tableau d'avancement après avoir écrit l'équation de la réaction et utiliser l'équation du gaz parfait.
- Revoir dans Ce qu'il faut savoir la définition d'une pression partielle.
- Exprimer $\frac{x \cdot R \cdot T}{V}$ en fonction de p et de p_0 afin d'exprimer les pressions partielles.
- Relire la solution de l'exercice 3 si nécessaire.

9 Saponification d'un ester

On étudie la saponification de l'éthanoate d'éthyle CH₃-CO₂-C₂H₅, noté E par la suite. L'équation de cette réaction s'écrit :



À $t = 0$, on mélange dans un bécher maintenu à température constante une quantité $n_1 = 10,0$ mmol de soude et une quantité n_2 d'ester E en excès. On note V le volume total de la solution obtenue.

Le déroulement de cette réaction est suivi par conductimétrie, la conductance du mélange est mesurée régulièrement. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous.

t (s)	0	15	30	60	90	120	au bout d'un temps très long
G (mS)	46,2	28,6	18,6	14,0	12,3	11,5	10,7

- Pourquoi la conductance mesurée diminue-t-elle au cours de la transformation chimique ?
- Exprimer la conductance G en notant k la constante de cellule et σ la conductivité de la solution.
- Donner l'expression de la conductance initiale G_0 en fonction de k , n_1 , V et des conductivités molaires ioniques λ_i .
- On note x l'avancement de la réaction à la date t . Donner l'expression de la conductance $G(t)$ à la date t en fonction de x .
- La saponification d'un ester pouvant être considérée comme une réaction totale, exprimer la conductance finale de la solution, soit G_f .
- Exprimer alors l'avancement x en fonction de n_1 , de $G(t)$, de G_0 et de G_f . Compléter ensuite le tableau ci-dessus avec les valeurs de x .

Données : conductivités ioniques molaires à 25 °C ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) :

$\lambda(\text{Na}^+) = 5,01$; $\lambda(\text{OH}^-) = 19,9$; $\lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,09$.

Conseils

- Comparer les conductivités molaires ioniques.
- Revoir si nécessaire, au paragraphe 2 de l'Essentiel, les relations liant la conductance, la conductivité de la solution, les conductivités ioniques molaires et les concentrations des ions.

10 Dosage d'un mélange d'ions colorés

Une solution S contient les cations $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ (bleus) et $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ (verts) comme seules espèces colorées. Ces solutions ont été préparées par dissolution de sulfate de cuivre (II) et sulfate de nickel (II) dans de l'eau distillée.

Afin de déterminer les concentrations $[\text{Cu}^{2+}]$ et $[\text{Ni}^{2+}]$ des ions de la solution S , on compare à deux longueurs d'onde λ et λ' les absorbances de S à celles de deux solutions, l'une S_1 de sulfate de cuivre de concentration $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'autre S_2 de sulfate de nickel de concentration $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les résultats des mesures réalisées sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Absorbance	Solution S_1	Solution S_2	Solution S
$\lambda = 670 \text{ nm}$	$A_{S_1} = 0,729$	$A_{S_2} = 0,428$	$A_S = 0,575$
$\lambda' = 710 \text{ nm}$	$A'_{S_1} = 1,157$	$A'_{S_2} = 0,459$	$A'_S = 0,848$

- Rappeler la loi de Beer-Lambert et l'appliquer aux solutions S_1 , S_2 et S .
- En déduire les concentrations des ions Cu^{2+} et Ni^{2+} de la solution S .

Conseils

- Se souvenir que l'absorbance est une grandeur additive.
- Utiliser les expressions des absorbances des solutions S_1 et S_2 pour simplifier celles de S et résoudre le système d'équations obtenu.

REMARQUE

Le changement d'unités ne modifie pas le nombre de chiffres significatifs.

REMARQUE

$$1,00 \text{ m} = 100 \text{ cm}$$

$$\text{d'où : } \frac{1,00}{\text{cm}} = \frac{100}{\text{m}} ;$$

$$\text{soit : } 1,00 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}.$$

RAPPEL

Quelques préfixes utilisés dans les unités :

μ	micro	10^{-6}
m	milli	10^{-3}
d	déci	10^{-1}
h	hecto	10^2
k	kilo	10^3

1 Unités

1. En traduisant les préfixes *h*, *k* et *m*, il vient $1 \text{ hPa} = 10^2 \text{ Pa}$, $1 \text{ kPa} = 10^3 \text{ Pa}$ et $1 \text{ mbar} = 10^{-3} \text{ bar}$ et en utilisant $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, on obtient :

a. $p = 123,5 \text{ hPa} = 123,5 \times 10^2 \text{ Pa} = 1,235 \times 10^4 \text{ Pa} = \mathbf{0,1235 \text{ bar}}$;

b. $p = 652 \text{ mbar} = 652 \times 10^{-3} \text{ bar} = 0,652 \text{ bar} = 0,652 \times 10^5 \text{ Pa}$

$$p = \mathbf{6,52 \cdot 10^4 \text{ Pa}} ;$$

c. $p = 1075 \text{ kPa} = 1075 \times 10^3 \text{ Pa} = 10,75 \times 10^5 \text{ Pa} = \mathbf{10,75 \text{ bar}}$.

2. En utilisant les correspondances $1 \text{ mS} = 10^{-3} \text{ S}$, $1 \mu\text{S} = 10^{-6} \text{ S}$ et en remarquant que, comme $1,00 \text{ m} = 100 \text{ cm}$, alors $1,00 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$, il vient :

a. $\sigma = 65,4 \text{ m S} \cdot \text{m}^{-1} = \mathbf{65,4 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}$;

b. $\sigma = 26,7 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} = 26,7 \cdot 10^{-2} \times 100 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = \mathbf{26,7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}$;

c. $\sigma = 65,4 \times 10^{-1} \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 65,4 \cdot 10^{-1} \times 10^{-6} \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

$$\sigma = \mathbf{65,4 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}$$

3. À l'aide des correspondances rappelées à la question 2., il vient :

a. $\lambda = 78,5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 78,5 \times 10^{-2} \times 10^3 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\lambda = \mathbf{785 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$$
 ;

b. $\lambda = 5,7 \times 10^3 \mu\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 5,7 \times 10^3 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\lambda = \mathbf{5,7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$$
 ;

c. $\lambda = 19,5 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 19,5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\lambda = \mathbf{0,0195 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

4. En utilisant la relation $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ dm}^3 = 10^3 \text{ L}$, il vient :

$$1 \text{ dm}^{-3} = 1 \text{ L}^{-1} = 10^3 \text{ m}^{-3}.$$

a. $C = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,3 \times 10^{-2} \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = \mathbf{13 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}}$;

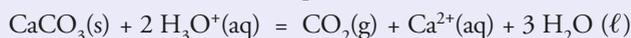
b. $C = 78,5 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-3} = 78,5 \times 10^{-3} \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$C = \mathbf{78,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$
 ;

c. $C = 6,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 6,5 \times 10^{-2} \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = \mathbf{65 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}}$.

2 Analyse d'une coquille d'œuf

1. Vu les données de l'énoncé, l'équation de la réaction s'écrit :



2. Utilisons un tableau d'avancement de cette réaction :

Équation	$\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\ell)$				
n_i (mol)	n_1	n_2	0	0	excès
n (mol)	$n_1 - x$	$n_2 - 2x$	x	x	excès
n_f (mol)	$n_1 - x_f$	$n_2 - 2x_f$	x_f	x_f	excès

Pour la seule espèce gazeuse mise en jeu dans cette réaction, l'équation du gaz parfait permet d'écrire :

$$p(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \cdot \left(\frac{R \cdot T}{V_{\text{gaz}}} \right).$$

La pression finale est la somme de la pression de l'air, soit p_i , et de la pression du dioxyde de carbone formé au cours de la réaction, soit $p(\text{CO}_2)$:

$$p_f = p_i + p(\text{CO}_2) ;$$

d'où : $p(\text{CO}_2) = p_f - p_i$.

Avec $n(\text{CO}_2) = x_f$, il vient :

$$p_f - p_i = n(\text{CO}_2) \cdot \left(\frac{R \cdot T}{V_{\text{gaz}}} \right) = x_f \cdot \left(\frac{R \cdot T}{V_{\text{gaz}}} \right) ;$$

soit : $x_f = V_{\text{gaz}} \cdot \left(\frac{p_f - p_i}{R \cdot T} \right)$.

3. Si les ions H_3O^+ (aq) sont en excès, le carbonate de calcium est le réactif limitant. On a alors :

$$n_0(\text{CaCO}_3) = n_1 = x_f ,$$

d'où : $n_0(\text{CaCO}_3) = V_{\text{gaz}} \cdot \left(\frac{p_f - p_i}{R \cdot T} \right)$ avec $V_{\text{gaz}} = V - V'$;

$$\text{soit : } n_0(\text{CaCO}_3) = \frac{(850 - 100) \times 10^{-6} \times (1\,102 - 1\,025) \times 10^2}{8,314 \times 295} ,$$

d'où : $n_0(\text{CaCO}_3) = 2,35 \text{ mmol}$

et : $m(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaCO}_3) \cdot M(\text{CaCO}_3) = 0,236 \text{ g}$.

4. Le pourcentage en masse en carbonate de calcium de la coquille vaut :

$$P = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m} = 0,94 ; \text{ soit } P = 94 \% .$$

5. Initialement, $n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = n_2 = V' \cdot C = 0,100 \times 0,50 = 50 \text{ mmol}$.

En fin d'évolution, $n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = n_2 - 2x_f = 45 \text{ mmol}$.

Les ions H_3O^+ ont effectivement été introduits en excès.

3 Pression totale, pressions partielles

1. Établissons un tableau d'avancement :

Équation	$2 \text{N}_2\text{O}(\text{g}) = 2 \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$			$n(\text{gaz})$
$n_i(\text{mol})$	n_0	0	0	n_0
$n(\text{mol})$	$n_0 - 2x$	$2x$	x	$n_0 + x$

a. En remarquant que $n(\text{gaz}) = n(\text{N}_2\text{O}) + n(\text{N}_2) + n(\text{O}_2)$

et en multipliant par $\frac{R \cdot T}{V}$, on obtient :

$$n(\text{gaz}) \cdot \frac{R \cdot T}{V} = n(\text{N}_2\text{O}) \cdot \frac{R \cdot T}{V} + n(\text{N}_2) \cdot \frac{R \cdot T}{V} + n(\text{O}_2) \cdot \frac{R \cdot T}{V} .$$

Il vient : $p = p(\text{N}_2\text{O}) + p(\text{N}_2) + p(\text{O}_2)$. (1)

La pression totale est la somme des pressions partielles.

b. Les quantités de diazote et de dioxygène obtenues sont liées :

$$n(\text{N}_2) = 2n(\text{O}_2) .$$

RAPPEL

Dans l'équation du gaz parfait, la température doit être exprimée en kelvin K :

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273 .$$

RAPPEL

La pression partielle d'un gaz est la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul dans l'enceinte.

REMARQUE

Lorsque le système cesse d'évoluer :

$$x_f = \frac{n_0}{2};$$

$$n_f(\text{N}_2\text{O}) = 0;$$

$$n_f(\text{N}_2) = n_0;$$

$$n_f(\text{O}_2) = \frac{n_0}{2};$$

$$n_f(\text{gaz}) = \frac{3n_0}{2}.$$

Alors :

$$p_f(\text{N}_2\text{O}) = 0;$$

$$p_f(\text{N}_2) = p_i;$$

$$p_f(\text{O}_2) = \frac{p_i}{2};$$

$$p_f = \frac{3p_i}{2}.$$

Valeurs qu'il est possible de retrouver à l'aide des relations (1), (3), (4) et (5).

En multipliant par $\frac{R \cdot T}{V}$, on obtient :

$$\frac{n(\text{N}_2) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2n(\text{O}_2) \cdot R \cdot T}{V}.$$

Il vient : $p(\text{N}_2) = 2p(\text{O}_2)$. (2)

2. Exprimons la pression initiale et la pression totale en utilisant l'équation du gaz parfait :

$$p_i = \frac{n_0 \cdot R \cdot T}{V}$$

et :
$$p = \frac{(n_0 + x) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{n_0 \cdot R \cdot T}{V} + \frac{x \cdot R \cdot T}{V},$$

soit :
$$p = p_i + \frac{x \cdot R \cdot T}{V};$$

d'où :
$$x \cdot \left(\frac{R \cdot T}{V} \right) = p - p_i.$$

3. Les pressions partielles s'en déduisent :

$$p(\text{N}_2\text{O}) = \frac{(n_0 - 2x) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{n_0 \cdot R \cdot T}{V} - \frac{2x \cdot R \cdot T}{V}$$

$$p(\text{N}_2\text{O}) = p_i - 2(p - p_i),$$

soit :
$$p(\text{N}_2\text{O}) = 3p_i - 2p; \quad (3)$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{x \cdot R \cdot T}{V},$$

soit :
$$p(\text{O}_2) = p - p_i; \quad (4)$$

$$p(\text{N}_2) = \frac{2x \cdot R \cdot T}{V},$$

soit :
$$p(\text{N}_2) = 2(p - p_i). \quad (5)$$

4. À l'aide des expressions (3), (4) et (5), il est possible de compléter le tableau :

Temps (min)	0	12	25	45	90
Pression (bar)	1,000	1,062	1,120	1,195	1,314
$p(\text{N}_2\text{O})$ (bar)	1,000	0,876	0,760	0,610	0,372
$p(\text{O}_2)$ (bar)	0	0,062	0,120	0,195	0,314
$p(\text{N}_2)$ (bar)	0	0,124	0,240	0,390	0,628

4 Dissolution du phosphate de magnésium

1. L'équation de la réaction de dissolution s'écrit :



À l'équilibre : $[\text{Mg}^{2+}] = 3x_V$ et $[\text{PO}_4^{3-}] = 2x_V$.

RAPPEL

$$1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$$

$$1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

REMARQUE

Les valeurs ainsi trouvées permettent de calculer la constante K d'équilibre de la réaction de dissolution :

$$K = [\text{Mg}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

(Voir le chapitre 4.)

REMARQUE

Nous reverrons au chapitre 5 que l'ammoniac est une base et que sa réaction avec l'eau est partielle ; l'état final constitue un état d'équilibre.

RAPPEL

$$1 \mu\text{S} = 10^{-6} \text{ S}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} = 10^2 \text{ m}^{-1}$$

$$1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^{-6} \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}.$$

2. La conductivité σ de la solution et l'avancement volumique x_V sont liés :

$$\sigma = \lambda(\text{Mg}^{2+}) \cdot [\text{Mg}^{2+}] + \lambda(\text{PO}_4^{3-}) \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = \lambda(\text{Mg}^{2+}) \cdot 3x_V + \lambda(\text{PO}_4^{3-}) \cdot 2x_V$$

$$\text{Soit : } \sigma = (3 \cdot \lambda(\text{Mg}^{2+}) + 2 \cdot \lambda(\text{PO}_4^{3-})) \cdot x_V$$

$$\text{et : } x_V = \frac{\sigma}{3 \cdot \lambda(\text{Mg}^{2+}) + 2 \cdot \lambda(\text{PO}_4^{3-})}.$$

3. Avec les données de l'énoncé :

$$x_V = \frac{105 \cdot 10^{-3}}{3 \times 10,6 \times 10^{-3} + 2 \times 28,0 \times 10^{-3}} = 1,20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$x_V = 1,20 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{D'où : } [\text{Mg}^{2+}] = 3x_V = 3,60 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et : } [\text{PO}_4^{3-}] = 2x_V = 2,40 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

4. En notant $x = x_V \cdot V$, l'avancement de la réaction, n_0 et n les quantités de phosphate de magnésium initiale et en fin de dissolution, on peut écrire :

$$n = n_0 - x.$$

En fin de dissolution, la solution sera saturée si n est positif (ou nul) :

$$n_0 - x \geq 0, \text{ soit } n_0 \geq x \text{ ou } n_0 \geq x_V \cdot V.$$

Numériquement :

$$n_0 \geq 1,20 \times 10^{-3} \times 1,00, \text{ soit } n_0 \geq 1,20 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

La masse minimale de phosphate de magnésium à utiliser est :

$$m = n_0 \cdot M = 1,20 \times 10^{-3} \times 262,9 = 0,315 \text{ g}$$

$$m = 315 \text{ mg}.$$

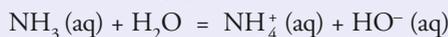
5 Ionisation de l'ammoniac

1. La grandeur $(\sigma - \sigma_{\text{eau}})$ représente la conductivité due aux seuls ions NH_4^+ (aq) et HO^- (aq) issus de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.

2. La conductivité $(\sigma - \sigma_{\text{eau}})$ due aux ions NH_4^+ et HO^- et l'avancement volumique x_V sont liés :

$$\sigma - \sigma_{\text{eau}} = \lambda(\text{NH}_4^+) \cdot [\text{NH}_4^+] + \lambda(\text{HO}^-) \cdot [\text{HO}^-]$$

D'après l'équation de la réaction :



$$\text{On a : } [\text{NH}_4^+] = [\text{HO}^-] = x_V,$$

$$\text{d'où : } \sigma - \sigma_{\text{eau}} = [\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)] \cdot x_V$$

$$\text{et : } x_V = \frac{\sigma - \sigma_{\text{eau}}}{\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)}.$$

3. Avec les données de l'énoncé :

$$x_V = \frac{(39,6 - 6,3) \times 10^{-6} \times 10^2}{7,3 \times 10^{-3} + 19,9 \times 10^{-3}} = 1,22 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3};$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{HO}^-] = x_V = 1,22 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

D'après l'équation de la réaction, on a :

$$[\text{NH}_3] = C - x_V = 8,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

REMARQUE

Par définition :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I_S} \right)$$

où I_0 et I_S sont respectivement les intensités lumineuses à l'entrée et à la sortie de la cuve.

Lorsque $A = 1$,

$$I_S = \frac{I_0}{10}$$

Entre $A = 0$ et $A = 1$, 90 % de la lumière a été absorbée. Aussi entre $A = 1$ et $A = 2$, moins de 10 % de la lumière est absorbée, les mesures sont alors imprécises. C'est la raison pour laquelle, lors de mesures d'absorbance, les solutions doivent être diluées afin que A reste inférieure à 1,2.

4. Le pourcentage τ d'ammoniac ionisé est défini par :

$$\tau = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C} = 0,122, \text{ soit } \tau = 12,2 \%$$

6 Dosage d'une solution de colorant

1. La solution de diiode étant jaune-orangée, le maximum d'absorption se situe dans le domaine de radiations correspondant à sa couleur complémentaire, c'est-à-dire le bleu-violet, vers $\lambda = 420 \text{ nm}$.

2. Vu les valeurs d'absorbance trouvées pour des solutions très diluées (inférieures à $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), on peut affirmer que le diiode possède un coefficient d'absorption molaire très élevé à son maximum d'absorption, ce qui justifie le choix d'une longueur d'onde décalée par rapport à ce maximum.

3. Le tracé du graphe $A_i = f(C_i)$ permet d'obtenir une droite d'équation :

$$A = 1,83 \cdot C \text{ avec } C \text{ en } \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

L'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée : la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

4. La concentration de la solution S se déduit de la relation ci-dessus :

$$C_S = \frac{A_S}{1,83},$$

soit :

$$C_S = 0,396 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La solution S a été obtenue en diluant cent fois la solution commerciale, d'où :

$$C = 39,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La concentration massique de la solution de Lugol vaut :

$$t = C \cdot M(I_2) = 39,6 \times 10^{-3} \times 253,8 ;$$

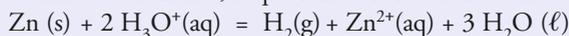
soit :

$$t = 10,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Cette valeur est en accord à 1 % près avec celle annoncée par le pharmacien.

7 Analyse d'une pièce en laiton

Avec les données de l'énoncé, l'équation de la réaction s'écrit :



Utilisons un tableau d'avancement de cette réaction.

Équation	Zn (s)	+ 2 H ₃ O ⁺ (aq)	=	H ₂ (g)	+ Zn ²⁺ (aq)	+ 3 H ₂ O (ℓ)
n_i (mol)	n_1	n_2		0	0	excès
n (mol)	$n_1 - x$	$n_2 - 2x$		x	x	excès
n_f (mol)	$n_1 - x_f$	$n_2 - 2x_f$		x_f	x_f	excès

L'équation du gaz parfait permet d'écrire : $p(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2) \cdot R \cdot T}{V_{\text{gaz}}}$.

Avec $p(\text{H}_2) = \Delta p$ et $n(\text{H}_2) = x_f$,

RAPPEL

Dans la formule du gaz parfait :

V est en m^3 ;

p est en Pa ;

T est en K.

RAPPEL

À température et volume constants, la pression d'un gaz est proportionnelle à sa quantité.

RAPPEL

Pour établir les relations demandées entre les pressions :
 – relier l'avancement x de la réaction à la pression totale p ;
 – exprimer l'avancement x ou l'expression $x \cdot R \cdot T / V$ à l'aide de la pression totale et de la pression initiale.

$$\text{il vient : } \Delta p = \frac{n(\text{H}_2) \cdot R \cdot T}{V_{\text{gaz}}} = \frac{x_f \cdot R \cdot T}{V_{\text{gaz}}} ;$$

$$\text{soit : } x_f = \frac{V_{\text{gaz}} \cdot \Delta p}{R \cdot T}.$$

Le zinc étant le réactif limitant, on a : $n_0(\text{Zn}) = n_1 = x_f$.

$$\text{D'où : } n_0(\text{Zn}) = \frac{V_{\text{gaz}} \cdot \Delta p}{R \cdot T} = \frac{(450-25) \times 10^{-6} \times 125 \times 10^{-3} \times 10^5}{8,314 \times 298},$$

$$\text{soit : } n_0(\text{Zn}) = 2,14 \times 10^{-3} \text{ mol} = 2,14 \text{ mmol}$$

$$\text{et : } m(\text{Zn}) = n(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn}) = \mathbf{0,140 \text{ g}}.$$

Soit $P(\text{Zn})$ et $P(\text{Cu})$ les pourcentages massiques du zinc et du cuivre :

$$P(\text{Zn}) = \frac{M(\text{Zn})}{m} = \frac{0,140}{0,332} = 0,422 ;$$

$$\text{soit : } P(\text{Zn}) = \mathbf{42,2 \%} \text{ et } P(\text{Cu}) = \mathbf{57,8 \%}.$$

8 Pressions dans un mélange

1. Établisons un tableau d'avancement.

Équation	$2 \text{ N}_2\text{O}_5 (\text{g}) = 4 \text{ NO}_2 (\text{g}) + \text{ O}_2 (\text{g})$			$n_i(\text{gaz})$
n_i (mol)	n_0	0	0	n_0
n (mol)	$n_0 - 2x$	$4x$	x	$n_0 + 3x$

Utilisons la relation du gaz parfait pour exprimer les pressions partielles :

$$p(\text{N}_2\text{O}_5) = \frac{(n_0 - 2x) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{n_0 \cdot R \cdot T}{V} - \frac{2x \cdot R \cdot T}{V} ;$$

$$p(\text{NO}_2) = \frac{4x \cdot R \cdot T}{V} ;$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{x \cdot R \cdot T}{V}.$$

Remarquons que $p(\text{NO}_2) = 4p(\text{O}_2)$.

2. Exprimons la pression initiale et la pression totale à l'aide de la relation du gaz parfait :

$$p_0 = \frac{n_0 \cdot R \cdot T}{V} ; \quad (\text{a})$$

$$p = \frac{n_t(\text{gaz}) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{(n_0 + 3x) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{n_0 \cdot R \cdot T}{V} + \frac{3x \cdot R \cdot T}{V} ;$$

$$\text{soit : } p = p_0 + \frac{3x \cdot R \cdot T}{V}. \quad (\text{b})$$

À l'aide de (b), il vient :

$$\frac{x \cdot R \cdot T}{V} = \frac{p - p_0}{3}.$$

REMARQUE

Afin de vérifier les relations trouvées, il est recommandé de les appliquer :

- à l'état initial du système où $p = p_0$;
- à l'état final lorsque le système cesse d'évoluer, en supposant la réaction totale, où alors $p_{\text{réactif limitant}} = 0$, soit ici $p(\text{N}_2\text{O}_5) = 0$; puis de vérifier si les valeurs alors obtenues sont correctes.

Les expressions des pressions partielles s'en déduisent :

$$\bullet p(\text{N}_2\text{O}_5) = \frac{n_0 \cdot R \cdot T}{V} - \frac{2x \cdot R \cdot T}{V} = p_0 - \frac{2(p - p_0)}{3} ;$$

$$\text{soit : } p(\text{N}_2\text{O}_5) = \frac{5p_0 - 2p}{3} . \quad (\text{c})$$

$$\bullet p(\text{NO}_2) = \frac{4x \cdot R \cdot T}{V} ;$$

$$\text{soit : } p(\text{NO}_2) = \frac{4(p - p_0)}{3} . \quad (\text{d})$$

$$\bullet p(\text{O}_2) = \frac{x \cdot R \cdot T}{V} ;$$

$$\text{soit : } p(\text{O}_2) = \frac{p - p_0}{3} . \quad (\text{e})$$

3. Les pressions partielles se calculent avec les valeurs fournies en utilisant les relations (c), (d) et (e) et en remarquant que lorsque le système cesse d'évoluer $p(\text{N}_2\text{O}_5)$ est nul et alors $p = \frac{5p_0}{2}$.

État du système	p (hPa)	$p(\text{N}_2\text{O}_5)$ (hPa)	$p(\text{NO}_2)$ (hPa)	$p(\text{O}_2)$ (hPa)
a.	1 800	800	800	200
b.	3 000	0	2 400	600

REMARQUE

Après étalonnage, à l'aide d'une solution étalon de conductivité connue, un conductimètre peut donner directement la conductivité de la solution.

REMARQUE

Les ions Na^+ sont des ions spectateurs : ils ne participent pas à la réaction, mais ils contribuent à la conduction du courant dans la solution et figurent donc dans l'expression de la conductivité.

9 Saponification d'un ester

1. Lors du déroulement de la réaction, la solution s'appauvrit en ions hydroxyde HO^- et s'enrichit en ions éthanoate $\text{CH}_3\text{-CO}_2^-$. Comme les ions éthanoate ont une conductivité molaire ionique nettement inférieure à celle des ions hydroxyde, la conductance de la solution diminue.

2. La conductance G est proportionnelle à la conductivité σ de la solution :

$$G = k \cdot \sigma$$

où k représente la constante de la cellule de mesure.

3. Initialement, les ions hydroxyde HO^- et sodium Na^+ sont les seules espèces ioniques présentes. Leur concentration vaut :

$$[\text{HO}^-]_i = [\text{Na}^+]_i = \frac{n_1}{V} .$$

La conductivité σ_0 de la solution s'écrit alors :

$$\sigma_0 = (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-)) \cdot \left(\frac{n_1}{V} \right) ,$$

soit pour la conductance :

$$G_0 = k \cdot \sigma_0 = \left(\frac{k}{V} \right) \cdot [(\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-))] \cdot n_1 \quad (1) .$$

4. À la date t d'avancement x , les quantités de matière des divers ions valent :

$$n(\text{Na}^+) = n_1 ; \quad n(\text{HO}^-) = n_1 - x ; \quad n(\text{CH}_3\text{-CO}_2^-) = x ;$$

$$\text{d'où : } [\text{Na}^+] = \frac{n_1}{V} ; \quad [\text{HO}^-] = \frac{(n_1 - x)}{V} ; \quad [\text{CH}_3\text{-CO}_2^-] = \frac{x}{V}.$$

La conductance de la solution s'en déduit :

$$G(t) = k \left(\lambda(\text{Na}^+) \cdot \frac{n_1}{V} + \lambda(\text{HO}^-) \cdot \frac{(n_1 - x)}{V} + \lambda(\text{CH}_3\text{-CO}_2^-) \cdot \frac{x}{V} \right) ;$$

soit :

$$G(t) = \left(\frac{k}{V} \right) \cdot [(\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-)) \cdot n_1 + (\lambda(\text{CH}_3\text{-CO}_2^-) - \lambda(\text{HO}^-)) \cdot x] \quad (2)$$

qui, à l'aide de la relation (1), peut aussi s'écrire :

$$G(t) = G_0 + \left(\frac{k}{V} \right) \cdot (\lambda(\text{CH}_3\text{-CO}_2^-) - \lambda(\text{HO}^-)) \cdot x \quad (2')$$

5. L'ester étant en excès, l'ion hydroxyde est le réactif limitant, aussi en fin d'évolution a-t-on :

$$x_f = n_1 \text{ et } n_f(\text{Na}^+) = n_1 ; \quad n_f(\text{HO}^-) = 0 ; \quad n_f(\text{CH}_3\text{-CO}_2^-) = n_1 .$$

$$\text{D'où : } G_f = \left(\frac{k}{V} \right) \cdot ((\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{-CO}_2^-)) \cdot n_1) \quad (3)$$

6. À l'aide de la relation (2'), il vient :

$$x = \frac{G(t) - G_0}{\left(\frac{k}{V} \right) \cdot (\lambda(\text{CH}_3\text{-CO}_2^-) - \lambda(\text{HO}^-))} \quad (4)$$

L'équation (3) peut se réécrire :

$$G_f = \left(\frac{k}{V} \right) \cdot (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-) - \lambda(\text{HO}^-) + \lambda(\text{CH}_3\text{-CO}_2^-)) \cdot n_1 ;$$

soit :

$$G_f = \left(\frac{k}{V} \right) \cdot (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-)) \cdot n_1 + \left(\frac{k}{V} \right) \cdot (\lambda(\text{CH}_3\text{-CO}_2^-) - \lambda(\text{HO}^-)) \cdot n_1 ;$$

$$\text{d'où : } G_f = G_0 + \left(\frac{k}{V} \right) \cdot [\lambda(\text{CH}_3\text{-CO}_2^-) - \lambda(\text{HO}^-)] \cdot n_1$$

$$\text{et : } n_1 = \frac{G_f - G_0}{\left(\frac{k}{V} \right) \cdot (\lambda(\text{CH}_3\text{-CO}_2^-) - \lambda(\text{HO}^-))} \quad (5)$$

Le quotient membre à membre des relations (4) et (5) conduit à :

$$\frac{x}{n_1} = \frac{G(t) - G_0}{G_f - G_0},$$

$$\text{soit : } x = n_1 \cdot \frac{G(t) - G_0}{G_f - G_0}.$$

REMARQUE

La conductimétrie est une méthode directe de suivi de l'évolution d'un système. Elle ne nécessite pas de prélèvements d'échantillons de solution et permet de suivre efficacement un système dont l'évolution est relativement rapide.

En remarquant que $G_f = 10,7$ mS, il est possible de calculer $x(t)$, avec $G_0 = 46,2$ mS.

t (s)	0	15	30	60	90	120	au bout d'un temps très long
G (mS)	46,2	28,6	18,6	14,0	12,3	11,5	10,7
$x(t)$ (mmol)	0	4,96	7,78	9,07	9,55	9,77	10,0

Il serait alors possible de tracer le graphe $G = f(x(t))$ et d'en déduire la vitesse de la réaction. La conductimétrie est une technique très utilisée pour suivre la cinétique d'une réaction faisant intervenir des espèces ioniques (voir le chapitre 7).

10 Dosage d'un mélange d'ions colorés

1. La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance A d'une solution diluée contenant une espèce colorée est proportionnelle à la concentration C de cette espèce et à l'épaisseur ℓ de solution traversée par le faisceau lumineux :

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot C.$$

$\epsilon(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire de l'espèce absorbante à la longueur d'onde λ .

– pour chacune des longueurs d'onde, on peut alors écrire :

$$\text{– pour } S_1 : A_{S_1} = \epsilon_{\text{Cu}}(\lambda) \cdot \ell \cdot [\text{Cu}^{2+}]_0 ; \quad (\text{a})$$

$$\text{– pour } S_2 : A_{S_2} = \epsilon_{\text{Ni}}(\lambda) \cdot \ell \cdot [\text{Ni}^{2+}]_0 ; \quad (\text{b})$$

$$\text{– pour } S : A_S = \epsilon_{\text{Cu}}(\lambda) \cdot \ell \cdot [\text{Cu}^{2+}] + \epsilon_{\text{Ni}}(\lambda) \cdot \ell \cdot [\text{Ni}^{2+}]. \quad (\text{c})$$

2. À l'aide de (a) et (b), il vient :

$$\epsilon_{\text{Cu}}(\lambda) \cdot \ell = \frac{A_{S_1}}{[\text{Cu}^{2+}]_0} \quad \text{et} \quad \epsilon_{\text{Ni}}(\lambda) \cdot \ell = \frac{A_{S_2}}{[\text{Ni}^{2+}]_0}.$$

(c) se réécrit :

$$A_S = \left(\frac{A_{S_1}}{[\text{Cu}^{2+}]_0} \cdot [\text{Cu}^{2+}] \right) + \left(\frac{A_{S_2}}{[\text{Ni}^{2+}]_0} \right) \cdot [\text{Ni}^{2+}].$$

Les valeurs fournies aux deux longueurs d'onde, permettent d'établir deux équations dont $[\text{Cu}^{2+}]$ et $[\text{Ni}^{2+}]$ sont les inconnues :

$$\text{– pour } \lambda = 670 \text{ nm} : 0,575 = 7,29 \cdot [\text{Cu}^{2+}] + 4,28 \cdot [\text{Ni}^{2+}] ;$$

$$\text{– pour } \lambda = 710 \text{ nm} : 0,848 = 11,57 \cdot [\text{Cu}^{2+}] + 4,59 \cdot [\text{Ni}^{2+}].$$

La résolution de ce système conduit à :

$$[\text{Cu}^{2+}] = 6,17 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{Ni}^{2+}] = 2,93 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

RAPPEL

L'absorbance A est une grandeur additive, elle est la somme des absorbances de chacune des espèces présentes :

$$A(\lambda) = \sum_i \epsilon_i(\lambda) \cdot \ell \cdot C_i.$$

REMARQUE

Il n'est pas nécessaire de calculer numériquement $\epsilon(\lambda) \cdot \ell$.

Il est préférable d'exploiter l'absorbance des solutions S_1 et S_2 (équations (a) et (b)).

4

Quotient de réaction, constante d'équilibre, évolution d'un système

LES OBJECTIFS

- Savoir écrire l'expression du quotient de réaction associé à une équation chimique.
- Savoir prévoir l'évolution d'un système connaissant la constante de réaction de la réaction mise en jeu.
- Savoir exprimer et utiliser le taux d'avancement d'une réaction

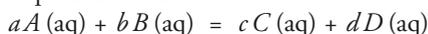
LES OUTILS MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

- Savoir résoudre une équation avec une calculatrice
- Savoir exprimer un résultat avec le bon nombre de chiffres significatifs.

1 Quotient de réaction

• Expression du quotient de réaction

• Soit un système constitué d'espèces toutes dissoutes dans l'eau. Ce système est le siège d'une transformation chimique modélisée par une réaction dont l'équation s'écrit :



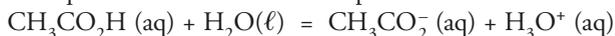
Par définition, le **quotient de réaction** Q_r s'écrit, pour un état donné de ce système chimique :

$$Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

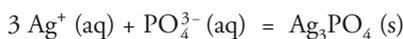
Les concentrations des espèces dissoutes sont exprimées en mole par litre ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Le quotient de réaction est une grandeur sans dimension qui s'exprime par un nombre sans unité.

• Pour des réactions faisant intervenir l'eau H_2O en tant que solvant ou des espèces solides, l'expression du quotient de réaction ne fait intervenir que les concentrations des espèces dissoutes. Ainsi :

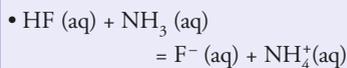


$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

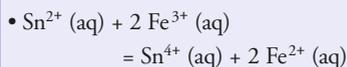


$$Q_r = \frac{1}{[\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}$$

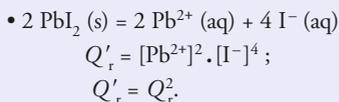
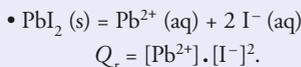
Exemple : Écriture du quotient de réaction Q_r .



$$Q_r = \frac{[\text{F}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{HF}] \cdot [\text{NH}_3]}$$



$$Q_r = \frac{[\text{Sn}^{4+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]^2}$$



Doc. 1 L'expression du quotient de réaction dépend de l'écriture de l'équation de la réaction.

• L'expression du quotient de réaction dépend de l'écriture de l'équation de la réaction (doc. 1). Lorsque l'équation de la réaction n'est pas imposée par l'énoncé, elle doit toujours être précisée avant d'écrire le quotient de réaction.

➤ Voir exercices n^{os} 1 et 2

● Valeur du quotient de réaction

La valeur du quotient de réaction dépend de l'état du système. Elle varie au cours de l'évolution du système et peut s'exprimer en fonction de l'avancement x de la réaction, ou de l'**avancement volumique x_V de la réaction**,

$$x_V = \frac{x}{V}$$

avec V , le volume de la solution.

• **Relions quotient de réaction et avancement volumique pour une réaction acido-basique**

Équation	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{CH}_3\text{CO}_2^{-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq})$			
Concentration initiale	$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i$	beaucoup	$[\text{CH}_3\text{CO}_2^{-}]_i$	$[\text{H}_3\text{O}^{+}]_i$
Concentration en cours d'évolution	$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i - (x/V)$ $= [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i - x_V$	beaucoup	$[\text{CH}_3\text{CO}_2^{-}]_i + (x/V)$ $= [\text{CH}_3\text{CO}_2^{-}]_i + x_V$	$[\text{H}_3\text{O}^{+}]_i + (x/V)$ $= [\text{H}_3\text{O}^{+}]_i + x_V$

$$\text{Dans l'état initial : } Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^{-}]_i \cdot [\text{H}_3\text{O}^{+}]_i}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i}.$$

Pour un avancement x quelconque :

$$Q_r(x) = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^{-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{([\text{CH}_3\text{CO}_2^{-}]_i + x/V) \cdot ([\text{H}_3\text{O}^{+}]_i + x/V)}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i - x/V}$$

$$Q_r(x) = \frac{([\text{CH}_3\text{CO}_2^{-}]_i + x_V) \cdot ([\text{H}_3\text{O}^{+}]_i + x_V)}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i - x_V}.$$

$$Q_r(x) > Q_{r,i}$$

➤ Voir exercices n^{os} 3 et 4

Les deux îles, Clio et Calipso, sont reliées par un pont sur lequel circulent de nombreux véhicules. Supposons que pendant la même durée, le nombre de véhicules qui se dirigent vers Clio est égal au nombre de véhicules se dirigeant vers Calipso.



Doc. 2 Le nombre de voitures sur Clio et Calipso reste constant alors que le trafic entre les deux îles est ininterrompu.

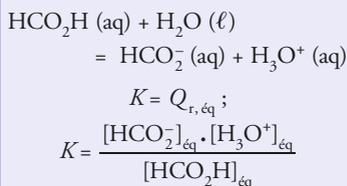
2 État d'équilibre d'un système

● Équilibre chimique

Une transformation chimique d'un système donné est une transformation entre un état initial et un état final dans lequel il peut y avoir coexistence de tous les produits et de tous les réactifs, alors que **le système n'évolue plus**.

Cet état final est un **état d'équilibre chimique**.

Exemple : Constante d'équilibre.



À l'échelle macroscopique, l'état du système n'évolue plus alors qu'à l'échelle moléculaire les participants à la réaction continuent de réagir : un état d'**équilibre chimique** est un état d'**équilibre dynamique** (doc. 2).

● Constante d'équilibre

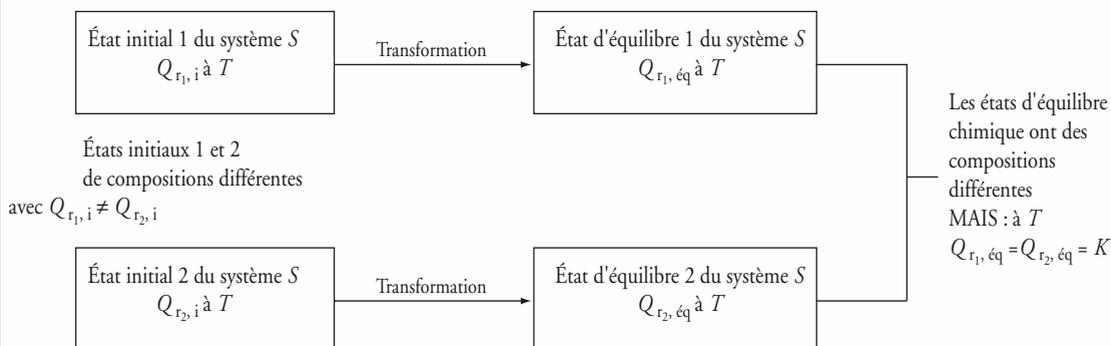
Dans l'état d'équilibre chimique d'un système, le quotient de réaction $Q_{r, \text{éq}}$ prend une valeur qui est indépendante de la composition initiale du système :

$$Q_{r, \text{éq}} = K$$

K est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction considérée.

Sa valeur ne dépend que de la température.

Comme le quotient de réaction, elle n'a pas de dimension et s'exprime sans unité.



▶ Voir exercices n^{os} 5 et 6

REMARQUE

Le taux d'avancement final est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1 :

- $\tau_f = 0$: la transformation n'a pas lieu ;
- $\tau_f = 1$: la transformation est totale, le réactif limitant est totalement consommé.

● Taux d'avancement final

Lorsqu'un système est à l'équilibre chimique, toutes les espèces mises en jeu dans l'équation de la réaction coexistent : aucun des réactifs n'a été totalement consommé. L'avancement final x_f de cette réaction est alors inférieur à l'avancement maximal x_{max} .

Le taux d'avancement final de la réaction est noté τ_f :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$$

il dépend de la constante d'équilibre et de l'état initial du système.

▶ Voir exercice n^o 7

3 Évolution spontanée d'un système chimique

La transformation chimique d'un système n'est pas toujours totale. La réaction chimique qui lui est associée peut avoir lieu dans les deux sens. La comparaison du quotient de réaction initial et de la constante d'équilibre permet de prévoir le sens d'évolution spontanée du système chimique considéré.

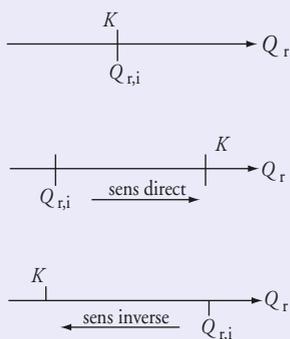
- Lorsque le quotient de réaction initial est égal à la constante d'équilibre, soit $Q_{r,i} = K$, le système est déjà à l'équilibre : il n'y a **pas d'évolution** (doc. 3.a).

- Lorsque le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ est différent de la constante d'équilibre K , le système chimique évolue spontanément vers un état d'équilibre.

- Si $Q_{r,i} < K$, le système évolue dans le **sens direct** de l'écriture de l'équation de la réaction (doc. 3.b).

- Si $Q_{r,i} > K$, le système évolue dans le **sens inverse** de l'écriture de l'équation de la réaction (doc. 3.c).

▶ Voir exercices nos 8 et 9



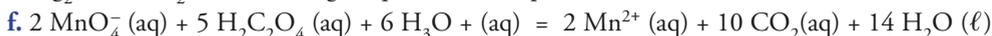
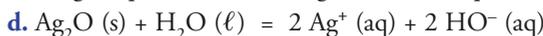
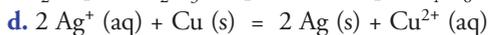
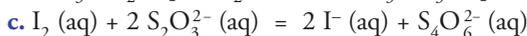
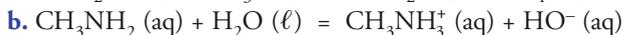
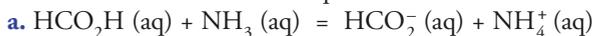
Doc. 3 Valeur de $Q_{r,i}$ et évolution.

Ce critère ne prend pas en compte la vitesse avec laquelle un système évolue effectivement. Une réaction spontanée peut être très lente.

Pour faire le point...

1 Écriture du quotient de réaction

On considère les réactions d'équation :



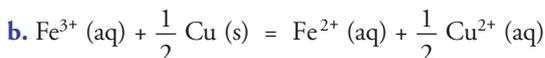
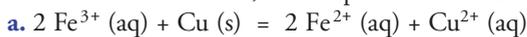
Donner, pour chacune de ces équations de réaction, l'expression du quotient de réaction correspondant.

Conseils

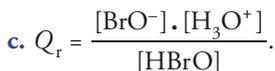
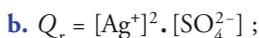
- Tenir compte de l'état physique des participants à la réaction et des nombres stœchiométriques.
- Relire, si nécessaire, le paragraphe 1 de l'Essentiel.

2 Expressions du quotient de réaction

1. Donner l'expression du quotient de réaction correspondant à chacune des équations de réaction données ci-dessous, les comparer et conclure :



2. Déduire de l'expression du quotient de réaction en solution aqueuse, l'équation de la réaction qui lui est associée :

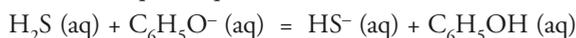


Conseils

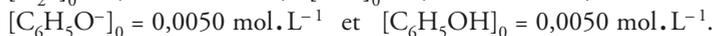
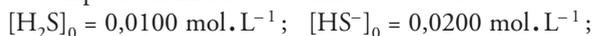
- Tenir compte de l'état physique des participants à la réaction et des nombres stœchiométriques.
- Relire, si nécessaire, le paragraphe 1 de l'Essentiel.
- Certaines réactions peuvent faire intervenir le solvant eau avec une espèce solide.

3 Évolution du quotient de réaction

Soit une solution aqueuse contenant du sulfure d'hydrogène H_2S , des ions hydrogénosulfure HS^- , des ions phénolate $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, du phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ et des ions sodium Na^+ . Ce système peut être le siège de la réaction chimique d'équation :



Sa composition initiale est donnée ci-dessous :



1. Donner l'expression littérale du quotient de réaction correspondant.
2. Calculer sa valeur :
 - a. dans l'état initial du système ;
 - b. dans l'état du système tel que $[\text{HS}^-] = 0,0230 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Conseils

- Relire, si nécessaire, le paragraphe 1 de l'Essentiel.
- Faire un tableau d'avancement et relier le quotient x/V (avec x , l'avancement de la réaction et V , le volume de la solution) à la concentration en ion hydrogénosulfure.

4 Dissolution de l'iodure de plomb

On introduit 4,61 g d'iodure de plomb solide PbI_2 dans 1,00 L d'une solution d'iodure de potassium, $\text{K}^+ + \text{I}^-$, de concentration $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On suppose que l'introduction du solide ne modifie pas le volume de la solution.

1. L'iodure de plomb peut se dissoudre dans l'eau pour donner des ions iodure I^- et plomb (II) Pb^{2+} . Écrire l'équation de cette dissolution avec un nombre stœchiométrique égal à 1 pour l'iodure de plomb.
2. Donner l'expression du quotient de réaction correspondant.
3. Déterminer sa valeur :
 - a. dans l'état initial du système considéré ;
 - b. dans l'état du système tel que $[\text{I}^-] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Conseils

- Tenir compte de l'état physique des réactifs et des produits.
- Relire, si nécessaire, le paragraphe 1 de l'Essentiel.
- Faire un tableau d'avancement et relier le quotient x/V (avec x , l'avancement de la réaction et V , le volume de la solution) à la concentration en ion iodure.

5 Solution aqueuse d'acide hypochloreux

Une solution aqueuse, de volume $V = 250 \text{ mL}$, a été préparée en dissolvant une quantité $n_0 = 1,5 \text{ mmol}$ d'acide hypochloreux HClO dans le volume d'eau distillée nécessaire. L'acide hypochloreux réagit avec l'eau selon la réaction d'équation :



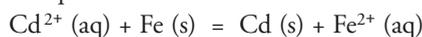
1. Donner l'expression du quotient de réaction correspondant.
2. Quelle est la valeur du quotient de réaction dans l'état initial du système ?
3. Lorsque le système n'évolue plus, la concentration en ion hypochlorite ClO^- vaut $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer la valeur correspondante du quotient de réaction.
4. Quelle est la valeur de la constante d'équilibre associée à cette équation ?

Conseils

- Relire, si nécessaire, le paragraphe 2 de l'Essentiel.
- Faire un tableau d'avancement et relier le quotient x/V (avec x , l'avancement de la réaction et V , le volume de la solution) à la concentration en ion hypochlorite.

6 Constante d'équilibre

Les ions cadmium Cd^{2+} réagissent avec le fer métallique pour donner du cadmium métallique et des ions fer (II) Fe^{2+} selon l'équation :



On ajoute de la poudre de fer en excès à une solution de chlorure de cadmium, $\text{Cd}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$, de concentration $1,000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Lorsque le système n'évolue plus, la concentration en ions fer (II) est égale à $9,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

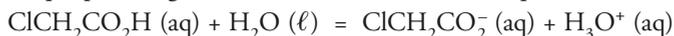
- Donner l'expression de la constante d'équilibre, puis déterminer sa valeur.
- On mélange $V_1 = 20 \text{ mL}$ de la solution de chlorure de cadmium à $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de fer (II), $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$, à $C_2 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on y introduit de la poudre de fer et de la grenaille de cadmium.
 - Quelle est la valeur du quotient de réaction dans l'état initial du système ?
 - Quelle sera sa valeur lorsqu'il n'évoluera plus ?
 - Déterminer la valeur de l'avancement de réaction dans l'état final.

Conseils

- Relire, si nécessaire, le paragraphe 2 de l'Essentiel.
- Tenir compte de la dilution qui a lieu lors du mélange de deux solutions.
- Faire un tableau d'avancement et relier le quotient x/V (avec x , l'avancement de la réaction et V , le volume de la solution) à la concentration en ion fer (II).
- Lorsque le système n'évolue plus, il est à l'équilibre : $Q_{r,\text{éq}}(x_{\text{éq}}) = K$.

7 Taux d'avancement final

L'acide chloroacétique peut réagir avec l'eau selon la réaction d'équation :



- Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à cette équation.
- Lorsqu'on introduit $n_0 = 0,0100 \text{ mol}$ d'acide chloroacétique dans de l'eau distillée de façon à obtenir $V_0 = 100 \text{ mL}$ de solution, l'avancement de la réaction vaut $x_{1f} = 1,06 \text{ mmol}$ lorsque le système n'évolue plus.
 - Donner la composition finale du système.
 - En déduire la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction.
 - Déterminer le taux d'avancement final τ de la réaction.
- On dilue dix fois, avec de l'eau distillée, la solution précédemment obtenue. La concentration en ion chloroacétate $\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-$ vaut alors $[\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-]_2 = 2,97 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ lorsque ce nouveau système n'évolue plus.
 - Quel est le volume V de la solution ainsi préparée ?
 - En déduire, pour ce système, l'avancement final de la réaction de l'acide chloroacétique avec l'eau.
 - Quel est le taux d'avancement final correspondant ?
 - Que peut-on en conclure ?

Conseils

- Relire, si nécessaire, le paragraphe 2 de l'Essentiel.
- Faire un tableau d'avancement et utiliser la valeur de l'avancement de la réaction à l'équilibre chimique.

 Voir aussi l'exercice 11

8 Évolutions

L'acide thiocyanique HSCN peut réagir avec les ions periodate IO_4^- pour donner des ions thio-cyanate SCN^- et de l'acide periodique HIO_4 .

- Écrire l'équation de la réaction correspondante.
- En déduire l'expression de la constante d'équilibre K qui lui est associée.

3. Soit un système S_1 tel que $[\text{SCN}^-]_0 = 0,0020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HSCN}]_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{IO}_4^-]_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HIO}_4]_0 = 0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Sa composition reste inchangée au cours du temps.

a. Que peut-on en déduire ?

b. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K .

4. Soit un système S_2 tel que $[\text{SCN}^-]_0 = 0,0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HSCN}]_0 = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{IO}_4^-]_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HIO}_4]_0 = 0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Comment va évoluer spontanément S_2 ?

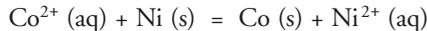
5. Soit un système S_3 tel que $[\text{SCN}^-]_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HSCN}]_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{IO}_4^-]_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HIO}_4]_0 = 0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Comment va évoluer spontanément S_3 ?

Conseil

Relire, si nécessaire, le paragraphe 3 de l'Essentiel.

9 Évolution d'un système

Les ions cobalt (II) peuvent réagir avec le nickel pour donner du cobalt et des ions nickel (II) selon l'équation :



La constante d'équilibre associée à cette équation vaut $K = 0,12$ à 25°C .

1. a. Un système obtenu en introduisant du nickel dans $V_0 = 100 \text{ mL}$ de solution de chlorure de cobalt (II) à $C_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ va-t-il évoluer à 25°C ?

b. Déterminer la composition finale de la solution.

2. a. Comment évolue, à 25°C , un système obtenu en mélangeant $V_1 = 100 \text{ mL}$ de la solution de chlorure de cobalt (II) à $C_1 = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec $V_2 = 10 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de nickel (II) à $C_2 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et en introduisant du nickel et du cobalt dans la solution ainsi obtenue ?

b. Déterminer la composition finale de la solution.

3. a. Comment évolue, à 25°C , un système obtenu en mélangeant $V_3 = 50 \text{ mL}$ de la solution de chlorure de cobalt (II) à $C_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec $V_4 = 50 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de nickel (II) à $C_4 = 0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et en introduisant du nickel et du cobalt dans la solution ainsi obtenue ?

b. Établir un tableau d'avancement volumique en tenant compte du sens de l'évolution spontanée prévue.

c. Déterminer la composition finale de la solution.

▶ Voir aussi l'exercice 10

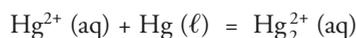
Conseils

- Relire, si nécessaire, le paragraphe 3 de l'Essentiel.
- Prendre garde à la dilution qui a lieu lors du mélange de deux solutions.
- Traduire le fait qu'à l'équilibre $Q_{r,\text{éq}} = K$.

Pour s'entraîner...

10 Le mercure et ses ions

Les ions mercure (II) Hg^{2+} peuvent réagir avec le mercure Hg pour donner des ions mercure (I) Hg_2^{2+} selon la réaction d'équation :



La constante d'équilibre associée à cette équation vaut $K = 91$ à 25 °C .
Le mercure, seul métal liquide à 25 °C , n'est pas soluble dans l'eau.

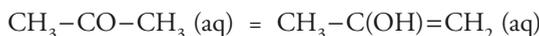
- Donner l'expression du quotient de réaction associé à cette équation.
- Comment évolue un système constitué en introduisant du mercure dans le mélange de $V_1 = 10,0\text{ mL}$ de la solution de chlorure de mercure (II), $\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$, à $C_1 = 2,0 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec $V_2 = 40,0\text{ mL}$ d'une solution de chlorure de mercure (I), $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^-$, à $C_2 = 1,0 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$?
 - Déterminer la composition finale de la solution.
- Comment évolue un système constitué en introduisant du mercure dans le mélange de $V_3 = 1,0\text{ mL}$ de la solution de chlorure de mercure (II) à $C_1 = 2,0 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec $V_4 = 100,0\text{ mL}$ d'une solution de chlorure de mercure (I) à $C_4 = 1,0 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$?
 - Déterminer la composition finale de la solution.

Conseils

- Relire, si nécessaire, le paragraphe 3 de l'Essentiel et l'exercice 9.
- Prendre garde :
 - à l'état physique des réactifs et des produits de la réaction ;
 - aux nombres stœchiométriques ;
 - à la dilution qui a lieu lors du mélange de deux solutions ;
 - au sens d'évolution prévue.

11 Cinétique d'une réaction d'isomérisation

En solution aqueuse, la propanone peut se transformer en propène-2-ol selon l'équation :



À l'instant initial, on introduit la seule propanone dans de l'eau distillée de façon à ce que sa concentration initiale soit égale à $C = 0,050\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On suit l'avancement de la réaction au cours du déroulement de la transformation et on obtient les résultats donnés ci-dessous.

$[\text{CH}_3\text{-C(OH)=CH}_2]\text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0,016	0,028	0,034	0,036	0,038	0,039	0,039	0,039
$t\text{ (min)}$	0	2,0	5,0	8,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0

- Quel est l'avancement volumique maximal de cette réaction ?
- Donner l'expression du quotient de réaction associé à l'équation de cette réaction.
- Déterminer sa valeur pour $t = 5,0\text{ min}$, puis $t = 10,0\text{ min}$.
- Que remarque-t-on pour l'avancement à $t \geq 20,0\text{ min}$?
Que peut-on alors dire du système ?
 - Quel est l'avancement volumique final de cette transformation ?
 - En déduire le taux d'avancement final de la transformation.
- Quel est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction ?

Conseils

- Relire, si nécessaire, le paragraphe 2 de l'Essentiel.
- Traduire le fait qu'à l'équilibre, la composition du système est constante et $Q_{r,\text{eq}}(x_{\text{éq}}) = K$.

RAPPEL

Ni les espèces solides, ni le solvant n'apparaissent dans le quotient de réaction.

Aide

Les exposants donnent les nombres stœchiométriques. Assurer la conservation des éléments :

- avec H_2O lorsqu'il n'y a pas conservation des seuls éléments H et O ;
- avec des espèces solides dans les autres cas.

REMARQUE

Un tableau d'avancement permet de déterminer la composition du système dans l'état considéré. Il peut être établi directement en concentration lorsqu'il n'y a pas d'espèces solides.

1 Écriture du quotient de réaction

L'application de la définition du quotient de réaction permet d'écrire :

- $Q_r = \frac{[\text{HCO}_2^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{HCO}_2\text{H}] \cdot [\text{NH}_3]}$;
- $Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}$;
- $Q_r = \frac{[\text{I}^-]^2 \cdot [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{I}_2] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$;
- $Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$;
- $Q_r = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{HO}^-]^2$;
- $Q_r = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 \cdot [\text{CO}_2]^{10}}{[\text{MnO}_4^-]^2 \cdot [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^5 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^6}$.

2 Expressions du quotient de réaction

- $Q_{r_1} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2}$;
 - $Q_{r_2} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Cu}^{2+}]^{\frac{1}{2}}}{[\text{Fe}^{3+}]}$.

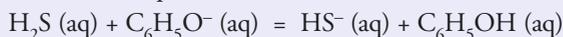
$Q_{r_2} = Q_{r_1}^{\frac{1}{2}}$, ce qui est en accord avec l'écriture des équations de réaction. L'expression du quotient de réaction dépend de l'écriture de l'équation de la réaction correspondante.

2. Comme, dans l'expression du quotient de réaction, les concentrations relatives aux produits de la réaction sont situées au numérateur et celles relatives aux réactifs au dénominateur, il vient :

- $\text{HClO}(\text{aq}) + \text{CN}^-(\text{aq}) = \text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{HCN}(\text{aq})$
- $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
- $\text{HBr}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{BrO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

3 Évolution du quotient de réaction

1. Pour la réaction d'équation :



le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] \cdot [\text{H}_2\text{S}]}$$

2. a. Initialement :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_i \cdot [\text{HS}^-]_i}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]_i \cdot [\text{H}_2\text{S}]_i} = \frac{0,0050 \times 0,0200}{0,0050 \times 0,0100} = 2,0.$$

Aide

Utiliser l'avancement

 volumique : $x_V = \frac{x}{V}$.

RAPPEL

Si on doit prendre en compte la quantité des solides du système, il faut travailler en quantité de matière.

Mais il ne faut pas oublier que le quotient de réaction fait intervenir les concentrations des espèces dissoutes.

Aide

Prendre garde aux nombres stœchiométriques dans le bilan. Ne pas oublier qu'avant la dissolution, la solution contient déjà des ions I^- .

b. Un tableau d'avancement volumique conduit à :

Équation	$H_2S(aq)$	$+ C_6H_5O^-(aq)$	$= HS^-(aq)$	$+ C_6H_5OH(aq)$
État initial (mol.L ⁻¹)	0,0100	0,0050	0,0200	0,0050
En cours d'évolution (mol.L ⁻¹)	$0,0100 - x_V$	$0,0050 - x_V$	$0,0200 + x_V$	$0,0050 + x_V$

La donnée $[HS^-] = 0,0230 \text{ mol.L}^{-1}$ permet de déterminer x_V , soit :

$$x_V = 0,0230 - 0,0200 = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

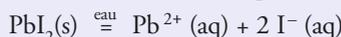
D'où les concentrations dans l'état correspondant de ce système :
 $[H_2S] = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[C_6H_5O^-] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et
 $[C_6H_5OH] = 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le quotient de réaction correspondant s'en déduit, d'où :

$$Q_r = \frac{[C_6H_5OH] \cdot [HS^-]}{[C_6H_5O^-] \cdot [H_2S]} = \frac{0,0080 \times 0,0230}{0,0020 \times 0,0070} = 13.$$

4 Dissolution de l'iodure de plomb

1. L'équation de la dissolution de l'iodure de plomb (II) dans l'eau s'écrit :



2. D'après l'équation de la réaction :

$$Q_r = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2.$$

3. a. Initialement, la solution contient des ions iodure I^- , mais pas d'ions plomb (II) Pb^{2+} ; aussi $[Pb^{2+}]_i = 0$ et $Q_{r,i} = [Pb^{2+}]_i \cdot [I^-]_i^2 = 0$.

b. Le volume de la solution étant égal à $V = 1,000 \text{ L}$, la quantité initiale d'ions iodure vaut :

$$n_i(I^-) = C \cdot V = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

La quantité initiale d'iodure de plomb (II) vaut :

$$n_i(PbI_2) = \frac{m(PbI_2)}{M(PbI_2)} = 0,0100 \text{ mol.}$$

Un tableau d'avancement conduit à :

Équation	$PbI_2(s)$	$= Pb^{2+}(aq)$	$+ 2 I^-(aq)$
État initial (mol)	0,0100	0	$1,0 \times 10^{-4}$
En cours d'évolution (mol)	$0,010 - x$	x	$1,0 \times 10^{-4} + 2x$

On note l'état du système (b), lorsque $[I^-] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$,
 $n(I^-) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$

On a : $n(I^-) = 1,0 \times 10^{-4} + 2x_b = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$

D'où : $x_b = 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol.}$

La concentration des ions plomb (II) dans la solution s'en déduit, d'où :

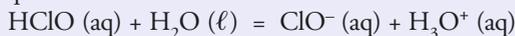
$$[Pb^{2+}]_b = \frac{x_b}{V} = 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Celle des ions iodure est donnée dans l'énoncé, d'où :

$$Q_{r,b} = 4,5 \times 10^{-10}.$$

5 Solution aqueuse d'acide hypochloreux

1. Pour l'équation de la réaction :



le quotient de la réaction s'écrit : $Q_r = \frac{[\text{ClO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]}$.

2. Initialement : $[\text{ClO}^-]_i = [\text{H}_3\text{O}^+]_i = 0$;

d'où : $Q_{r,i} = \frac{[\text{ClO}^-]_i \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_i}{[\text{HClO}]_i} = 0$.

3. La concentration de la solution en acide hypochloreux, avant toute

évolution, vaut : $[\text{HClO}]_i = \frac{n_0}{V} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Un tableau d'avancement établi en concentration conduit à :

Équation	HClO (aq)	+ H ₂ O	= ClO ⁻ (aq)	+ H ₃ O ⁺ (aq)
État initial (mol.L ⁻¹)	6,0 × 10 ⁻³	beaucoup	0	0
Fin d'évolution (mol.L ⁻¹)	6,0 × 10 ⁻³ - x _{V,f}	beaucoup	x _{V,f}	x _{V,f}

En fin d'évolution, $[\text{ClO}^-]_f = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Or $[\text{ClO}^-]_f = x_{V,f}$.

La concentration finale en acide hypochloreux s'en déduit, on a :

$$[\text{HClO}]_f = 6,0 \times 10^{-3} - 1,4 \times 10^{-5} \approx 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

D'où le quotient de réaction correspondant à cet état du système :

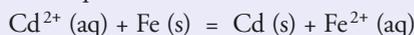
$$Q_{r,f} = \frac{[\text{ClO}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{HClO}]_f} = 3,3 \times 10^{-8}$$

4. Lorsque le système n'évolue plus et que tous les participants à la réaction sont présents, c'est qu'il est à l'équilibre.

D'où : $Q_{r,f} = Q_{r,\text{éq}} = K = 3,3 \times 10^{-8}$.

6 Constante d'équilibre

1. Pour la réaction d'équation :



la constante d'équilibre s'écrit : $K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{éq}}}$.

Un bilan en concentrations conduit au tableau suivant.

Équation	Cd ²⁺ (aq)	+ Fe (s)	= Cd (s)	+ Fe ²⁺ (aq)
État initial (mol.L ⁻¹)	1,000 × 10 ⁻²	solide	pas de solide	0
Fin d'évolution (mol.L ⁻¹)	1,000 × 10 ⁻² - x _{V,f}	solide	solide	x _{V,f}

En fin d'évolution : $[\text{Fe}^{2+}]_f = x_{V,f} = 9,60 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

REMARQUE

Prendre garde aux chiffres significatifs :

$$\begin{aligned} 6,0 \times 10^{-3} - 1,4 \times 10^{-5} \\ = (6,0 - 0,014) \times 10^{-3} \\ = 6,0 \times 10^{-3}. \end{aligned}$$

La précision est limitée à 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

Pour les calculs avec la calculatrice, il faut **toujours** utiliser les valeurs non arrondies et arrondir le résultat obtenu.

REMARQUE

Lorsque le réactif solide est en excès, si l'énoncé ne demande pas de déterminer sa quantité, on peut se contenter d'un bilan en concentrations.

REMARQUE

Il faut prendre en compte la dilution qui se produit lors de la préparation du mélange réactionnel.

On peut aussi déterminer $Q_{r,i}$ à partir de l'expression des concentrations dans le mélange avant toute réaction :

$$Q_r = \frac{C_2 \cdot V_2 / (V_1 + V_2)}{C_1 \cdot V_1 / (V_1 + V_2)} ;$$

$$Q_{r,i} = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1} = 2,0.$$

REMARQUE

On peut vérifier les résultats obtenus en calculant $Q_r(x_{V,\text{éq}})$ avec les valeurs trouvées et en vérifiant que la valeur trouvée est égale ou très proche de K .

La concentration en ions cadmium (II) s'en déduit, on a :

$$[\text{Cd}^{2+}]_f = 1,00 \times 10^{-2} - x_{V,f} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

D'où :
$$K = \frac{9,60 \times 10^{-3}}{4,0 \times 10^{-4}} = 24.$$

2. a. Dans l'état initial, avant toute réaction :

$$[\text{Fe}^{2+}]_i = \frac{n_i(\text{Fe}^{2+})}{V_{\text{tot}}} = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{Cd}^{2+}]_i = \frac{n_i(\text{Cd}^{2+})}{V_{\text{tot}}} = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

D'où la valeur du quotient de réaction initial :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_i}{[\text{Cd}^{2+}]_i} = \frac{1,0 \times 10^{-2}}{5,0 \times 10^{-3}} = 2,0.$$

b. Lorsque le système n'évolue plus, c'est qu'il est en équilibre, alors :

$$Q_r = Q_{r,\text{éq}} = K.$$

c. Un bilan en concentrations conduit au tableau suivant, en notant $x_{V,\text{éq}}$

l'avancement volumique à l'équilibre $\left(x_{V,\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V_{\text{tot}}}\right)$.

Équation	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq})$	+	$\text{Fe}(\text{s})$	=	$\text{Cd}(\text{s})$	+	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
État initial (mol.L ⁻¹)	$5,0 \times 10^{-3}$		solide		solide		$1,0 \times 10^{-2}$
Fin d'évolution (mol.L ⁻¹)	$5,0 \times 10^{-3} - x_{V,\text{éq}}$		solide		solide		$1,0 \times 10^{-2} + x_{V,\text{éq}}$

Soit :
$$K = \frac{1,0 \times 10^{-2} + x_{V,\text{éq}}}{5,0 \times 10^{-3} - x_{V,\text{éq}}} = 24.$$

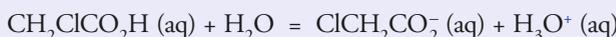
La résolution de cette équation du premier degré permet d'obtenir :

$$x_{V,\text{éq}} = 4,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

D'où :
$$x_{\text{éq}} = x_{V,\text{éq}} \cdot (V_1 + V_2) = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

7 Taux d'avancement final

1. Pour la réaction d'équation :



la constante d'équilibre s'écrit :
$$K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$$

2. a. Établissons un tableau d'avancement volumique, avec :

$$[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}]_i = \frac{n_i}{V_0} = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

REMARQUE

Prendre garde aux chiffres significatifs :

$$0,100 - 0,0106 = 0,089.$$

La précision sur la constante d'équilibre est imposée par celle sur la concentration en acide chloroacétique.

REMARQUE

La quantité initiale d'acide chloroacétique n'a pas changé ; l'avancement maximal de la réaction non plus.

Équation	$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{ClCH}_2\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
État initial (mol.L ⁻¹)	0,100	beaucoup	0	0
Fin d'évolution (mol.L ⁻¹)	$0,100 - x_{V,f}$	beaucoup	$x_{V,f} = 0,0106$	$x_{V,f} = 0,0106$

En fin d'évolution : $x_{f_1} = 1,06 \times 10^{-3}$ mol, et $x_{V,f_1} = 1,06 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Soit : $[\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = x_{V,f} = 1,06 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

La concentration en acide chloroacétique s'en déduit :

$$[\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}]_f = 8,9 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

b. Lorsque le système n'évolue plus, il est à l'équilibre.

La constante d'équilibre associée à cette équation de réaction s'en déduit,

$$\text{on a : } K = \frac{0,0106^2}{8,9 \times 10^{-2}} = 0,0013.$$

c. L'avancement maximal est obtenu en considérant qu'alors tout l'acide chloroacétique a disparu, d'où : $x_{\text{max}} = 0,0100$ mol.

D'après l'énoncé : $x_{\text{eq}} = x_{f_1} = 1,06 \times 10^{-3}$ mol ;

$$\text{d'où : } \tau_f = \frac{x_{\text{eq}}}{x_{\text{max}}} = 0,106.$$

$$3. \text{ a. Soit } F \text{ le facteur de dilution : } F = 10 = \frac{V}{V_0} = \frac{C_0}{C}.$$

On a préparé ainsi $V = 1,00$ L de solution diluée.

b. Lorsque le système n'évolue plus, il est à l'équilibre, donc :

$$[\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-]_2 = [\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-]_{\text{éq}} = x'_{V,\text{éq}}.$$

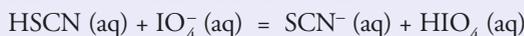
Par définition : $x'_{\text{éq}} = x'_{V,\text{éq}} \cdot V = [\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot V = 0,00297$ mol.

c. De nouveau, $x_{\text{max}} = 0,0100$ mol ; d'où : $\tau'_f = \frac{x'_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = 0,297.$

d. On constate $\tau'_f > \tau_f$: la dilution provoque une augmentation du taux d'avancement final de la réaction. Le taux d'avancement final dépend de la constante d'équilibre de la réaction et de la composition initiale du système. L'excès d'eau déplace l'équilibre dans le sens direct de l'équation.

8 Évolutions

1. L'équation de la réaction considérée s'écrit :



$$2. \text{ Par définition : } K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{SCN}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{HIO}_4]_{\text{éq}}}{[\text{HSCN}]_{\text{éq}} \cdot [\text{IO}_4^-]_{\text{éq}}}.$$

3. a. Le système n'évoluant pas alors que toutes les espèces mises en jeu sont présentes, il est à l'équilibre.

b. Comme le système est à l'équilibre :

$$Q_{r,i} = Q_{r,\text{éq}} = K = \frac{[\text{SCN}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{HIO}_4]_{\text{éq}}}{[\text{HSCN}]_{\text{éq}} \cdot [\text{IO}_4^-]_{\text{éq}}} = 0,80.$$

Aide

Il peut être délicat de déterminer le quotient de réaction pour un système qui ne comporte pas toutes les espèces mises en jeu dans la réaction.

Lorsque c'est une espèce solide, il suffit d'envisager un système initial hypothétique qui comporterait des traces de ce solide et de voir si l'évolution spontanée produit ou consomme cette espèce.

REMARQUE

Lorsque le solide réactif est en excès, si l'énoncé ne demande pas de déterminer sa quantité, on peut se contenter d'un bilan en concentrations.

REMARQUE

On peut vérifier le résultat obtenu en calculant $Q_r(x_{V,\text{éq}})$ et en vérifiant que la valeur trouvée est égale ou très proche de K .

REMARQUE

On peut aussi déterminer $Q_{r,i}$ à partir de l'expression des concentrations dans le mélange avant toute réaction :

$$Q_r = \frac{C_2 \cdot V_2 / (V_1 + V_2)}{C_1 \cdot V_1 / (V_1 + V_2)};$$

$$Q_{r,i} = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1} = 0,050.$$

$$4. Q_{r,i} = \frac{[\text{SCN}^-]_i \cdot [\text{HIO}_4]_i}{[\text{HSCN}]_i \cdot [\text{IO}_4^-]_i} = 0,080.$$

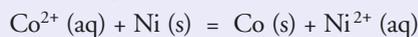
Comme $Q_{r,i} < K$: le système va **évoluer spontanément dans le sens direct** de l'équation donnée en 1.

$$5. Q_{r,i} = \frac{[\text{SCN}^-]_i \cdot [\text{HIO}_4]_i}{[\text{HSCN}]_i \cdot [\text{IO}_4^-]_i} = 4,0.$$

Comme $Q_{r,i} > K$: le système va **évoluer spontanément dans le sens inverse** de l'équation donnée en 1.

9 Évolution d'un système

1. a. Pour la réaction d'équation :



le quotient initial de réaction s'écrit : $Q_{r,i} = \frac{[\text{Ni}^{2+}]_i}{[\text{Co}^{2+}]_i}$.

Initialement, $[\text{Ni}^{2+}]_i = 0$; d'où : $Q_{r,i} = 0$.

Comme $Q_{r,i} < K$: le système va évoluer spontanément dans le **sens direct** de l'équation donnée en 1., qui est le sens de la consommation du nickel.

b. Un tableau d'avancement établi en concentrations conduit à :

Équation	$\text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+	$\text{Ni}(\text{s})$	=	$\text{Co}(\text{s})$	+	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$
État initial (mol.L ⁻¹)	0,010		solide		pas de solide		0
Fin d'évolution (mol.L ⁻¹)	$0,010 - x_{V,\text{éq}}$		solide		solide		$x_{V,\text{éq}}$

À l'équilibre, lorsque le système n'évolue plus, $K = Q_{r,\text{éq}}$;

$$\text{soit : } K = \frac{x_{V,\text{éq}}}{(0,010 - x_{V,\text{éq}})}.$$

La résolution de l'équation du premier degré correspondante permet d'obtenir :

$$x_{V,\text{éq}} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

La composition finale s'en déduit :

$$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}} = x_{V,\text{éq}} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{Co}^{2+}]_{\text{éq}} = 9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

2. a. Dans l'état initial, avant toute réaction, il y a dilution, d'où :

$$[\text{Ni}^{2+}]_i = \frac{n_i(\text{Ni}^{2+})}{V_{\text{tot}}} = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = 9,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1};$$

$$[\text{Co}^{2+}]_i = \frac{n_i(\text{Co}^{2+})}{V_{\text{tot}}} = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1};$$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Ni}^{2+}]_i}{[\text{Co}^{2+}]_i} = \frac{9,1 \times 10^{-4}}{1,8 \times 10^{-2}} = 0,050.$$

Comme $Q_{r,i} < K$: le système va évoluer spontanément dans le **sens direct** de l'équation donnée en 1.

Conseil

Prendre garde aux chiffres significatifs :

$x_{V, \text{éq}}$ est défini avec deux chiffres significatifs (précision des données dans le quotient).

$$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}} = 0,0011 + 0,00091 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{Co}^{2+}]_{\text{éq}} = 0,018 - 0,0011 = 0,017 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Conseil

Prendre garde à l'écriture des concentrations en fonction de l'avancement volumique à l'équilibre.

Conseil

Prendre garde aux chiffres significatifs.

b. Un tableau d'avancement établi en concentrations conduit à :

Équation	$\text{Co}^{2+} (\text{aq})$	$+$	$\text{Ni} (\text{s})$	$=$	$\text{Co} (\text{s})$	$+$	$\text{Ni}^{2+} (\text{aq})$
État initial (mol.L ⁻¹)	0,018		solide		solide		$9,1 \times 10^{-4}$
Fin d'évolution (mol.L ⁻¹)	$0,018 - x_{V, \text{éq}}$		solide		solide		$9,1 \times 10^{-4} + x_{V, \text{éq}}$

À l'équilibre, lorsque le système n'évolue plus, $K = Q_{r, \text{éq}}$;

$$\text{soit : } K = \frac{9,1 \times 10^{-4} + x_{V, \text{éq}}}{0,018 - x_{V, \text{éq}}} = 0,12.$$

La résolution de l'équation du premier degré correspondante permet d'obtenir :

$$x_{V, \text{éq}} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

D'où :

$$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{Co}^{2+}]_{\text{éq}} = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3. a. Dans l'état initial, avant toute réaction :

$$[\text{Ni}^{2+}]_i = \frac{n_i(\text{Ni}^{2+})}{V_{\text{tot}}} = \frac{C_4 \cdot V_4}{V_3 + V_4} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{Co}^{2+}]_i = \frac{n_i(\text{Co}^{2+})}{V_{\text{tot}}} = \frac{C_0 \cdot V_3}{V_3 + V_4} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$Q_{r, i} = \frac{[\text{Ni}^{2+}]_i}{[\text{Co}^{2+}]_i} = \frac{2,0 \times 10^{-2}}{5,0 \times 10^{-3}} = 4,0.$$

Comme $Q_{r, i} > K$: le système va évoluer spontanément dans le sens inverse de l'équation donnée en 1.

b. Un tableau d'avancement établi en concentrations, tenant compte du fait que le système évolue dans le sens de la consommation des ions nickel (II) et de la formation des ions cobalt (II) conduit à :

Équation	$\text{Co}^{2+} (\text{aq})$	$+$	$\text{Ni} (\text{s})$	$=$	$\text{Co} (\text{s})$	$+$	$\text{Ni}^{2+} (\text{aq})$
État initial (mol.L ⁻¹)	$5,0 \times 10^{-3}$		solide		solide		$2,0 \times 10^{-2}$
Fin d'évolution (mol.L ⁻¹)	$5,0 \times 10^{-3} + x_{V, \text{éq}}$		solide		solide		$2,0 \times 10^{-2} - x_{V, \text{éq}}$

$$\text{Alors : } K = \frac{2,0 \times 10^{-2} - x_{V, \text{éq}}}{5,0 \times 10^{-3} + x_{V, \text{éq}}} = 0,12.$$

La résolution de l'équation du premier degré correspondante permet d'obtenir :

$$x_{V, \text{éq}} = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

D'où :

$$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{Co}^{2+}]_{\text{éq}} = 2,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

10 Le mercure et ses ions

Aide

Le mercure liquide n'est pas soluble dans l'eau, il est seul dans sa phase et n'apparaît donc pas dans l'expression du quotient de réaction.

Aide

Tenir compte de la dilution qui se produit lors du mélange des solutions.

REMARQUE

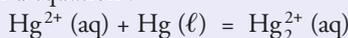
On peut vérifier les résultats obtenus en calculant

$Q_r(x_{V, \text{éq}})$ avec ces valeurs et en vérifiant que la valeur trouvée est égale ou très proche de K .

Aide

Comme l'évolution se fait dans le sens inverse, il est conseillé de choisir un avancement volumique x_V positif.

1. Pour la réaction d'équation :



Le quotient de réaction s'écrit : $Q_r = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]}$.

2. a. Initialement : $[\text{Hg}_2^{2+}]_i = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$$[\text{Hg}^{2+}]_i = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]_i}{[\text{Hg}^{2+}]_i} = \frac{8,0 \times 10^{-4}}{4,0 \times 10^{-4}} = 2,0.$$

Comme $Q_{r,i} < K$: le système va évoluer spontanément dans le **sens direct** de l'équation de la réaction qui est le sens de la consommation du mercure.

b. Un tableau d'avancement, établi en concentrations, conduit à :

Équation	$\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$	+	$\text{Hg}(\ell)$	=	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$
État initial (mol.L ⁻¹)	$4,0 \times 10^{-4}$		liquide		$8,0 \times 10^{-4}$
Fin d'évolution (mol.L ⁻¹)	$4,0 \times 10^{-4} - x_{V, \text{éq}}$		liquide		$8,0 \times 10^{-4} + x_{V, \text{éq}}$

À l'équilibre, lorsque le système n'évolue plus : $K = Q_{r, \text{éq}}$;

$$\text{soit : } K = \frac{8,0 \times 10^{-4} + x_{V, \text{éq}}}{4,0 \times 10^{-4} - x_{V, \text{éq}}} = 91.$$

La résolution de l'équation du premier degré correspondante permet d'obtenir :

$$x_{V, \text{éq}} \approx 3,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

D'où : $[\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{éq}} = 11,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{éq}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. a. Initialement : $[\text{Hg}_2^{2+}]_i = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = 9,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$$[\text{Hg}^{2+}]_i = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]_i}{[\text{Hg}^{2+}]_i} = \frac{9,9 \times 10^{-3}}{2,0 \times 10^{-5}} = 5,0 \times 10^2.$$

Comme $Q_{r,i} > K$: le système va évoluer spontanément dans le **sens inverse** de l'équation de la réaction, celui de la formation du mercure.

b. Un tableau d'avancement, établi en concentrations, conduit à :

Équation	$\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$	+	$\text{Hg}(\ell)$	=	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$
État initial (mol.L ⁻¹)	$2,0 \times 10^{-5}$		liquide		$9,9 \times 10^{-3}$
Fin d'évolution (mol.L ⁻¹)	$2,0 \times 10^{-5} + x_{V, \text{éq}}$		liquide		$9,9 \times 10^{-3} - x_{V, \text{éq}}$

À l'équilibre, lorsque le système n'évolue plus : $K = Q_{r,\text{éq}}$;

$$\text{soit : } K = \frac{9,9 \times 10^{-3} - x_{V,\text{éq}}}{2,0 \times 10^{-5} + x_{V,\text{éq}}} = 91.$$

La résolution de l'équation du premier degré correspondante permet d'obtenir :

$$x_{V,\text{éq}} = 8,8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

D'où : $[\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{éq}} = 9,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{éq}} = 1,08 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

11 Cinétique d'une réaction d'isomérisation

1. L'avancement maximal est obtenu pour la consommation de la totalité de la propanone ; soit : $x_{V,\text{max}} = C = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. La propanone et le propèn-2-ol étant tous les deux dissous dans l'eau, le quotient de réaction pour l'équation peut s'écrire :

$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{-C(OH)=CH}_2]}{[\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3]}.$$

3. D'après l'équation de la réaction :

$$[\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3] = C - [\text{CH}_3\text{-C(OH)=CH}_2]$$

À $t = 5,0 \text{ min}$, $[\text{CH}_3\text{-C(OH)=CH}_2] = 0,028 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3] = 0,022 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Soit : $Q_r(5,0) = 1,3$.

À $t = 10,0 \text{ min}$, $[\text{CH}_3\text{-C(OH)=CH}_2] = 0,036 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3] = 0,014 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Soit : $Q_r(5,0) = 2,6$.

4. a. Pour $t \geq 20,0 \text{ min}$, x_V reste constant alors que coexistent la propanone et le propèn-2-ol : le système n'évolue plus, il est à l'équilibre.

b. $x_V = [\text{CH}_3\text{-C(OH)=CH}_2]$; soit d'après le tableau de données :

$$x_{V,f} = 0,039 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

c. On en déduit :

$$\tau_f = \frac{x_{V,f}}{x_{V,\text{max}}} = 0,78.$$

$$5. K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{-C(OH)=CH}_2]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3]_{\text{éq}}} = \frac{0,39}{0,11} = 3,5.$$

Aide

Par définition :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$$

et $x_V = \frac{x}{V}$

d'où $\tau = \frac{x_{V,f}}{x_{V,\text{max}}}$

5

Les réactions acido-basiques

LES OBJECTIFS

- Connaître les définitions d'un acide et d'une base et savoir identifier un couple acide / base.
- Savoir utiliser les grandeurs caractéristiques d'un couple acide / base et savoir exploiter les résultats d'un titrage acido-basique.

LES OUTILS MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

- Connaître les propriétés de la fonction logarithme.

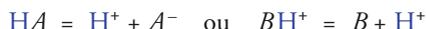
1 Définitions

● Acide et base

- Un **acide**, au sens de Brønsted, est une espèce chimique, ionique ou moléculaire, susceptible de **céder** au moins un **proton H⁺**.
- Une **base**, au sens de Brønsted, est une espèce chimique, ionique ou moléculaire, susceptible de **capter** au moins un **proton H⁺**.

● Couples acide-base

- Un couple acide-base, HA/A^- ou BH^+/B , est constitué par un acide et une base reliés par l'écriture formelle appelée « demi-équation acido-basique » :

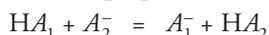


Cette écriture ne correspond pas à une réaction réelle ; elle traduit la possibilité de passer d'une espèce à l'autre selon les conditions expérimentales. Les espèces acide et basique d'un couple acide-base sont dites **conjuguées**.

- L'eau, espèce amphotère, joue le rôle :
 - de base dans le couple H_3O^+/H_2O ;
 - d'acide dans le couple H_2O/HO^- .

● Réactions acido-basiques

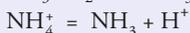
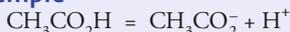
Une réaction acido-basique est un transfert de proton H^+ de l'acide noté HA_1 du couple acido-basique HA_1/A_1^- vers la base notée A_2^- d'un autre couple acido-basique HA_2/A_2^- :



Les réactions acido-basiques sont toujours rapides. Certaines sont totales ; leur taux d'avancement final τ est alors égal à 1. D'autres sont limitées, alors $\tau < 1$.

 Voir exercice n° 1

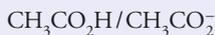
Exemple



CH_3CO_2H et NH_4^+ sont des acides.

$CH_3CO_2^-$ et NH_3 sont des bases.

CH_3CO_2H et $CH_3CO_2^-$ sont des espèces conjuguées ; elles forment le couple acide-base :

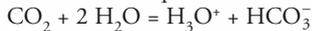


De même, NH_4^+ et NH_3 constituent le couple acide-base NH_4^+/NH_3

REMARQUE

Une solution aqueuse de dioxyde de carbone $CO_{2(aq)}$ est acide.

Ceci est dû à l'équilibre :



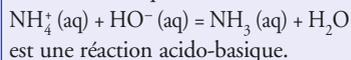
$CO_{2(aq)}$ est l'acide du couple



2 pH d'une solution aqueuse

Exemple

La réaction d'équation :



Elle met en jeu un transfert de proton de l'acide NH_4^+ vers la base HO^- .

REMARQUE

Le pH d'une solution aqueuse se mesure à l'aide d'un pH-mètre.

RAPPEL

Dans l'eau pure, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$

On en déduit :

$$K_c = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \text{ et } \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_c.$$

À 25 °C, $\text{pH}_{\text{eau pure}} = 7,0$.

RAPPEL

A 25 °C, dans l'eau :

- pH solution neutre = 7,0 ;
- pH solution acide < 7,0 ;
- pH solution basique > 7,0.

● Définition

Le pH d'une solution aqueuse diluée ($[\text{H}_3\text{O}^+] \leq 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) est défini par la relation :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Dans cette relation, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ représente le nombre qui mesure la concentration molaire en ions oxonium H_3O^+ exprimée en mole par litre ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Cette relation est équivalente à :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

● Autoprotolyse de l'eau

L'eau pure contient des ions oxonium H_3O^+ et des ions hydroxyde HO^- formés par la réaction, dite d'**autoprotolyse de l'eau**, d'équation :



● Produit ionique de l'eau

La constante d'équilibre, notée K_c , de la réaction d'autoprotolyse de l'eau est appelée **produit ionique de l'eau** :

$$K_c = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-].$$

On utilise également $\text{p}K_c$ défini par la relation :

$$\text{p}K_c = -\log K_c.$$

À 25 °C, $K_c = 1,0 \times 10^{-14}$ et $\text{p}K_c = 14,0$.

Il découle des définitions du pH et de $\text{p}K_c$ les relations :

$$\text{pH} = \text{p}K_c + \log [\text{HO}^-] \quad \text{et} \quad [\text{HO}^-] = 10^{(\text{pH} - \text{p}K_c)}.$$

● Solutions neutre, acide, basique

Dans une solution neutre : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$, soit $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_c$.

Dans une solution acide : $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$, soit $\text{pH} < \frac{1}{2} \text{p}K_c$.

Dans une solution basique : $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$, soit $\text{pH} > \frac{1}{2} \text{p}K_c$.

▶ Voir exercices n^{os} 2, 3 et 4

3 Constante d'acidité

RAPPEL

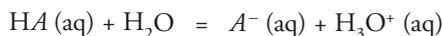
Les constantes d'acidité, comme les constantes d'équilibre, dépendent de la température.

Exemple : Valeurs de pK_A à 25 °C.
D'autres valeurs sont données à l'annexe 1.

	pK_A
NH_3/NH_2^-	33
$C_2H_5OH/C_2H_5O^-$	15,9
$CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$	10,7
NH_4^+/NH_3	9,20
$HClO/ClO^-$	7,30
$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$	4,75
$C_6H_5CO_2H/C_6H_5CO_2^-$	4,20
HCO_2H/HCO_2^-	3,75
HNO_2/NO_2^-	3,30
$CH_2ClCO_2H/CH_2ClCO_2^-$	2,80
HNO_3/NO_3^-	-1,80
HBr/Br^-	-4,10
HCl/Cl^-	-6,30

● Définitions

La constante d'équilibre, notée K_A , associée à la réaction d'équation :



est appelée **constante d'acidité** du couple HA/A^-

$$K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$$

Pour le couple acide-base, noté A/B , la constante d'acidité s'écrit :

$$K_A = \frac{[B] \cdot [H_3O^+]}{[A]}$$

On utilise également le pK_A du couple A/B défini par la relation :

$$pK_A = -\log K_A$$

La définition de K_A est équivalente à la relation :

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[B]}{[A]} \right)$$

● Couples de l'eau

Couple H_3O^+/H_2O : $K_A = 1$ et $pK_A = 0$

Couple H_2O/HO^- : $K_A = 1,0 \times 10^{-14}$ et $pK_A = 14,0$ à 25 °C.

● Comportement des acides

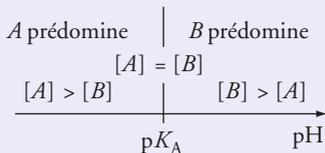
Pour des solutions aqueuses d'**acides** de *mêmes concentrations apportées* :

- le pH est d'autant plus faible,
 - le taux d'avancement final τ est d'autant plus élevé,
 - l'acide est d'autant plus fort,
- que la constante d'acidité K_A du couple mis en jeu est grande, et donc que le pK_A est faible.

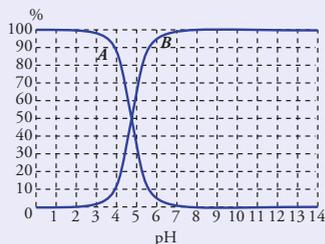
● Comportement des bases

Pour des solutions aqueuses de **bases** de *mêmes concentrations apportées* :

- le pH est d'autant plus élevé,
 - le taux d'avancement final τ est d'autant plus élevé,
 - la base est d'autant plus forte,
- que la constante d'acidité K_A du couple mis en jeu est faible et donc que son pK_A est élevé.



Doc. 1 Diagramme de prédominance en fonction du pH.



Doc. 2 Diagramme de distribution du couple A/B .

Pour la réaction en solution aqueuse d'équation :



la constante d'équilibre K a pour expression :

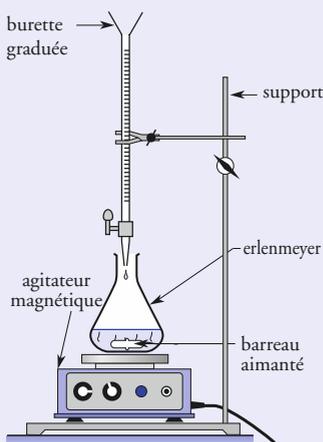
$$K = \frac{[B_1] \cdot [A_2]}{[A_1] \cdot [B_2]}$$

$$K = \frac{[B_1] \cdot [H_3O^+]}{[A_1]} \cdot \frac{[A_2]}{[B_2] \cdot [H_3O^+]}$$

d'où :
$$K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}$$

soit :
$$K = 10^{(pK_{A_2} - pK_{A_1})}$$

Doc. 3 Constante d'équilibre.



Doc. 4 Dispositif de titrage.

● Diagramme de prédominance

À l'aide de la relation $pH = pK_A + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$, on établit le diagramme de prédominance (doc. 1) :

- Pour $pH = pK_A$, l'acide et la base conjugués ont la même concentration.
- Pour $pH < pK_A$, $[A] > [B]$, l'acide A prédomine. Le domaine de pH défini par $pH < pK_A$ est donc le domaine de prédominance de l'acide A .
- Pour $pH > pK_A$, $[B] > [A]$, la base B prédomine. Le domaine de pH défini par $pH > pK_A$ est donc le domaine de prédominance de la base B .

Un **diagramme de distribution** présente les pourcentages des espèces acide A et base B conjuguées en fonction du pH (doc. 2).

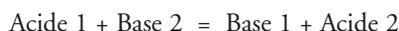
● Les indicateurs colorés de pH

Les indicateurs colorés sont constitués par des couples acide-base dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes. On peut souvent considérer que :

- pour $pH < pK_{A_i} - 1$, l'indicateur a sa teinte acide ;
 - pour $pH > pK_{A_i} + 1$, l'indicateur a sa teinte basique.
- Ils sont caractérisés par leur **zone de virage**.

● Constante d'équilibre

La constante d'équilibre K associée à la réaction qui se produit lors du mélange d'une solution d'acide 1 avec une solution de base 2, d'équation :



peut s'exprimer à l'aide des constantes d'acidité K_{A_1} et K_{A_2} des deux couples acide-base (doc. 3) :

$$K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{(pK_{A_2} - pK_{A_1})}$$

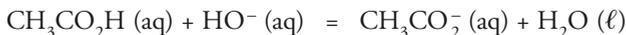
▶ Voir exercice n° 5

4 Titrages acido-basiques

● Définition

- Titrer ou doser une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa concentration molaire dans la solution.
- Lors d'un titrage ou dosage acido-basique (doc. 4), la réaction mise en jeu est une réaction acido-basique quasi totale, rapide et unique.

Par exemple, pour déterminer la concentration C_A d'une solution d'acide éthanóique, on peut utiliser la réaction entre cette solution et une solution de soude de concentration C_B selon l'équation :



● Équivalence

L'équivalence correspond au changement de réactif limitant.

À l'équivalence du titrage, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage.

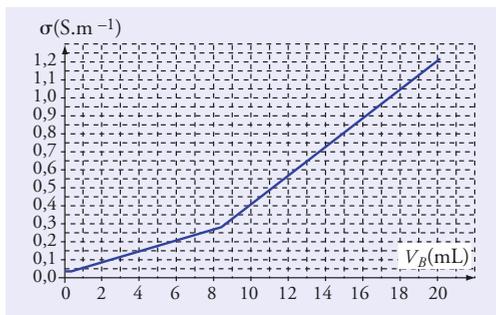
Ainsi, à l'équivalence E du titrage d'une solution d'acide éthanóique de volume V_A par une solution de soude, on peut écrire :

$$n_1(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = n_E(\text{HO}^-), \text{ soit } C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$$

où V_{BE} est le volume de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence.

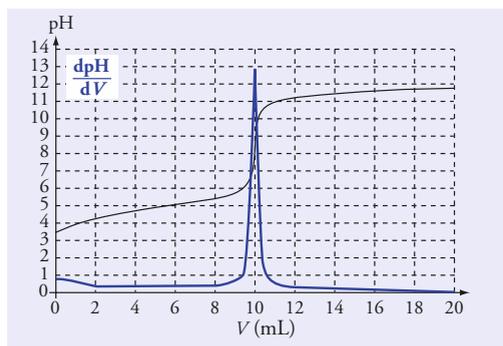
● Repérage de l'équivalence

• Lors d'un **titrage conductimétrique**, on mesure la conductivité σ de la solution au fur et à mesure de l'addition de l'un des deux réactifs, dans un volume connu d'une solution contenant l'autre réactif. L'équivalence est repérée par l'intersection des deux segments de droite que forme la courbe $\sigma = f(V_{\text{réactif versé}})$ (doc. 5).

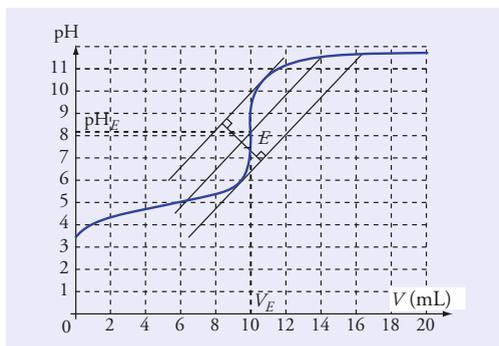


Doc. 5 Titrage conductimétrique.

• Lors d'un **titrage pH-métrique**, on mesure le pH de la solution au fur et à mesure de l'addition de l'un des deux réactifs, dans un volume connu d'une solution contenant l'autre réactif. L'équivalence correspond au point singulier de la courbe pour lequel le coefficient directeur de la tangente passe par un extremum. Elle peut être déterminée en pratique soit par le tracé de la courbe dérivée (doc. 6), soit par la méthode des tangentes (doc. 7).

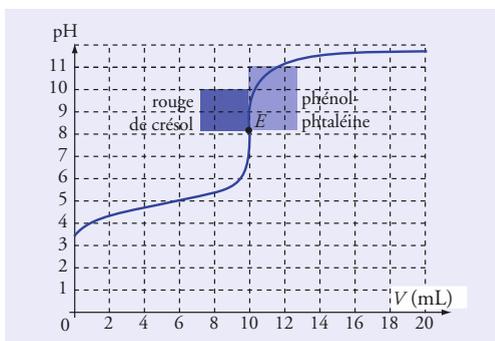


Doc. 6 Titrage pH-métrique, méthode de la courbe dérivée.



Doc. 7 Titrage pH-métrique, méthode des tangentes.

- Lors d'un **titrage colorimétrique**, on utilise un indicateur coloré dont la zone de virage contient le pH à l'équivalence. L'équivalence est alors repérée par le changement de teinte du mélange (doc. 8).



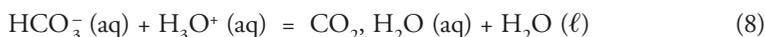
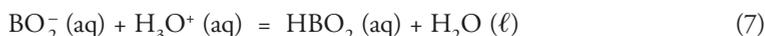
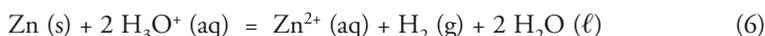
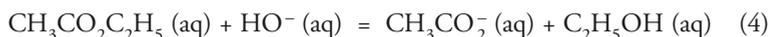
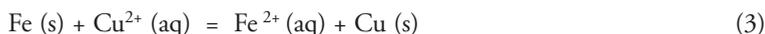
Doc. 8 Utilisation d'un indicateur coloré.

▶ Voir exercice n° 6

Pour faire le point...

1 Couples acide-base

On considère les réactions d'équations suivantes :



1. Identifier les réactions acido-basiques.
2. Reconnaître alors l'espèce acide et l'espèce basique qui réagissent et identifier les couples acide-base mis en jeu.

Conseil

Chercher à mettre en évidence l'existence d'un transfert de proton de l'acide vers la base.

2 pH et température

À 50 °C, le produit ionique de l'eau vaut $5,50 \times 10^{-14}$.

1. À cette température, une solution S_1 de pH égale à 6,8 est-elle acide, neutre ou basique ?
2. Une solution aqueuse S_2 de volume $V = 50,0 \text{ mL}$ contient $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ d'ions hydroxyde. Quel est son pH à 50 °C ?
3. Le pH d'une solution aqueuse S_3 est de 5,2 à 50 °C. Quelles sont les concentrations des ions oxonium et hydroxyde dans cette solution ?

Conseil

Revoir, si nécessaire, le paragraphe 2 de l'Essentiel.

3 Acide nitreux

On considère trois solutions aqueuses S_1 , S_2 et S_3 d'acide nitreux HNO_2 de concentrations molaires apportées respectives :

$$C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, C_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } C_3 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide nitreux et l'eau.
2. La mesure du pH de ces trois solutions conduit aux valeurs suivantes : $\text{pH}_1 = 2,1$, $\text{pH}_2 = 2,7$ et $\text{pH}_3 = 5,0$.
 - a. Calculer, dans les trois cas, le taux d'avancement final de la transformation.
 - b. Le taux d'avancement final dépend-il des conditions initiales ? Dans quel cas, cette transformation peut-elle être considérée comme totale ?

Conseils

Revoir, si nécessaire, la définition du taux d'avancement final au chapitre 4, puis l'exprimer à l'aide de C et $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

4 Diméthylamine

1. À 25 °C, le pH d'une solution S_1 de diméthylamine $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ vaut $\text{pH}_1 = 11,4$.

a. Quel est l'acide conjugué de la diméthylamine ?

b. Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre la diméthylamine et l'eau.

c. Calculer le taux d'avancement final τ_1 de cette réaction. La transformation est-elle totale ?

2. À la même température, le pH d'une solution S_2 de diméthylamine de concentration $C_2 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ vaut $\text{pH}_2 = 9,0$.

Calculer le taux d'avancement final τ_2 de la réaction entre la diméthylamine et l'eau. La transformation est-elle totale ?

3. À l'aide des résultats des questions 1. et 2. , préciser le sens dans lequel évolue le taux d'avancement final lorsque la concentration de la solution diminue.

Conseil

Utiliser la relation reliant pH et $[\text{HO}^-]$ et la définition du taux d'avancement final.

5 Utilisation de mesures conductimétriques

La conductivité σ_0 d'une solution S_0 d'acide éthanóique de concentration molaire $C_0 = 1,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ vaut $46 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanóique et l'eau.

2. Calculer les concentrations molaires effectives des ions éthanóate et oxonium.

3. Calculer le taux d'avancement final.

4. Déterminer les valeurs de la constante d'acidité et du $\text{p}K_A$ du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$.

5. On dilue la solution 10 fois pour obtenir un volume $V_1 = 100,0 \text{ mL}$ de solution S_1 de concentration C_1 .

a. Déterminer la nouvelle valeur du taux d'avancement final de réaction.

b. Quelle est la valeur de la conductivité σ_1 de cette solution ?

Données : conductivités molaires ioniques $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,1 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Conseils

- Revoir, si nécessaire, l'Essentiel du chapitre 3 sur la conductivité et prendre garde aux unités.
- Ne pas confondre concentration effective et concentration de soluté apporté.
- Utiliser à la question 5. la valeur de la constante d'acidité K_A obtenue à la question 4.

6 Titrage colorimétrique et conductimétrique

L'hydroxyde de sodium solide est hygroscopique, c'est-à-dire qu'il fixe facilement la vapeur d'eau présente dans l'air. Toute solution préparée par dissolution de NaOH solide doit donc être étalonnée, puis ajustée, si nécessaire, à la concentration voulue.

I. On détermine la masse $m = 1,08 \text{ g}$ de dix pastilles de soude, puis on prépare un volume $V = 100,0 \text{ mL}$ d'une solution-mère S_0 en dissolvant ces pastilles dans le volume d'eau nécessaire. On détermine la concentration de la solution S_0 à l'aide du dosage d'un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ par une solution d'acide chlorhydrique, $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$, de concentration $C = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence de quelques gouttes de bleu de bromothymol. Le changement de teinte de la solution indiquant le passage par le point d'équivalence a lieu pour un volume V_E de solution d'acide chlorhydrique versé égal à $11,4 \text{ mL}$.

1. Écrire l'équation de la réaction, supposée totale, utilisée lors de ce dosage.
2. Déterminer la concentration de la solution S_0 .
3. Quel est le pourcentage massique de soude dans les dix pastilles de soude ?

II. La solution précédente est diluée de façon à obtenir un volume $V_1 = 1,00$ L d'une solution S_1 de concentration $C_1 = 5,0 \times 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$.

1. Quel est le volume de solution S_0 nécessaire pour effectuer cette dilution ?

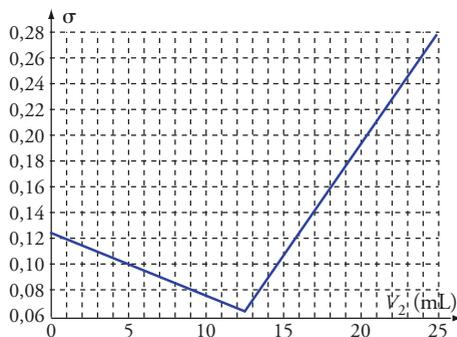
2. Afin de vérifier la concentration molaire de la solution S_1 , on réalise le titrage conductimétrique, d'un volume $V'_1 = 100,0$ mL de solution S_1 par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 4,00 \times 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$.

a. Les résultats expérimentaux permettent d'obtenir le graphe ci-contre. Comment peut-on interpréter l'évolution de la conductivité avant, puis après l'équivalence ?

b. Comment peut-on repérer le point équivalent ? Déterminer le volume équivalent V_{2E} .

En déduire la concentration de la solution S_1 . Cette valeur est-elle en accord avec le résultat de la question I.2. ?

Données : conductivités molaires ioniques en mS.m 2 .mol $^{-1}$: $\lambda(\text{Na}^+) = 5,09$; $\lambda(\text{HO}^-) = 19,9$; $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0$; $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63$.



Conseils

- Déterminer la masse de soude présente dans les dix pastilles afin de calculer le pourcentage massique.
- Rechercher quelles sont les espèces ioniques présentes avant et après l'équivalence et comment évoluent leurs concentrations lorsqu'on ajoute la solution d'acide chlorhydrique.

Pour s'entraîner...

7 Calcul de pH

On considère une solution d'acide propanoïque de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$.

1. Exprimer l'avancement volumique final de la réaction entre l'acide propanoïque et l'eau.
2. En déduire le pH de cette solution.

Donnée : pK_A ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-$) = 4,87.

Conseil

Utiliser un tableau d'avancement volumique et rechercher la relation entre x_V et $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

8 Phosphate d'ammonium

Un volume V de solution de phosphate d'ammonium est préparé en dissolvant $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol de phosphate d'ammonium solide $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ dans la quantité nécessaire d'eau.

1. Tracer sur un même axe les diagrammes de prédominance des espèces acides et basiques des deux couples mis en jeu. Les ions ammonium et phosphate peuvent-ils être simultanément les espèces prédominantes de leur couple ?

- Déterminer la constante d'équilibre associée à la réaction entre l'ion ammonium et l'ion phosphate.
- Établir un tableau d'avancement et déterminer la composition du système dans l'état final.
- En déduire la valeur du pH de cette solution.

Données : $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = pK_{A_1} = 9,2$; $pK_A(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = pK_{A_2} = 12,4$.

Conseils

- Utiliser l'équation de dissolution du phosphate d'ammonium dans l'eau.
- Pour déterminer la composition de l'état final, utiliser la constante d'équilibre.

9 Critère d'évolution

On considère un système chimique obtenu en mélangeant, un volume $V_1 = 15,0$ mL de solution d'acide borique H_3BO_3 de concentration $C_1 = 1,10 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, un volume $V_2 = 15,0$ mL de solution de borate de sodium, $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$, de concentration $C_2 = 1,20 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, un volume $V_3 = 10,0$ mL de solution de méthylamine CH_3NH_2 de concentration $C_3 = 2,00 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et un volume $V_4 = 10,0$ mL de solution de chlorure de méthylammonium, $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$, de concentration $C_4 = 1,50 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

- Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre l'acide borique et la méthylamine.
- Déterminer la valeur du quotient de réaction associée à cette réaction dans l'état initial.
- Déterminer la constante d'équilibre associée à cette réaction.
- Dans quel sens le système initial va-t-il évoluer spontanément ?
- Déterminer la composition, en concentrations, du système dans l'état d'équilibre.
- En déduire le pH de la solution.

Données : $pK_A(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-) = pK_{A_1} = 9,20$; $pK_A(\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2) = pK_{A_2} = 10,7$.

Conseils

- Revoir si nécessaire le critère d'évolution d'un système au chapitre 4.
- Établir un tableau d'avancement volumique et exprimer la constante d'équilibre en fonction cet l'avancement.

10 Évolution du pH au cours d'un titrage

On verse progressivement, à l'aide d'une burette, un volume V_B d'une solution de soude de concentration $C_B = 2,00 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ dans un volume $V_A = 20,0$ mL de solution d'acide éthanóique de concentration $C_A = 1,20 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

- Écrire l'équation de la réaction de titrage supposée totale.
 - Déterminer le volume de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence.
- Avant l'équivalence, établir un tableau d'avancement et en déduire l'expression du pH en fonction du volume de soude versé.
- Après l'équivalence, déterminer la concentration en ions hydroxyde, puis le pH en fonction du volume de soude versé.
- Remplir le tableau suivant, puis tracer le graphe $\text{pH} = f(V_B)$.

V_B (mL)	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	11,0	11,5	12,5	13,0	15,0	18,0	20,0	22,0
pH													

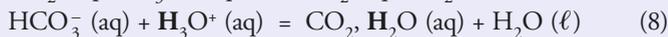
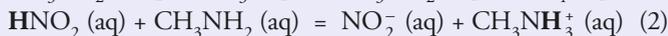
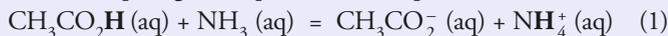
Données : $pK_A(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,8$; $pK_e = 14,0$.

Conseils

- Faire éventuellement un schéma du dispositif.
- Rechercher le réactif limitant avant, puis après l'équivalence.

1 Couples acide-base

1. D'après la définition d'une réaction acido-basique, pour identifier une réaction acido-basique, il suffit de mettre en évidence un transfert de proton. Ainsi dans les réactions (1), (2), (5), (7) et (8), on constate l'existence du passage d'un proton d'une espèce à une autre :



Ces réactions sont des réactions acido-basiques.

En revanche, aucun transfert de proton ne peut être mis en évidence dans les réactions (3), (4) et (6) ; il ne s'agit donc pas de réactions acido-basiques.

2. D'après la définition d'une réaction acido-basique, le transfert de proton a lieu de l'acide d'un couple vers la base d'un autre couple.

Réaction (1) : acide : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$; base : NH_3 ; couples acide-base : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ et $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

Réaction (2) : acide : HNO_2 ; base : CH_3NH_2 ; couples acide-base : $\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$ et $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2$.

Réaction (5) : acide : HCO_2H ; base : HO^- ; couples acide-base : $\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^-$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$.

Réaction (7) : acide : H_3O^+ ; base : BO_2^- ; couples acide-base : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{HBO}_2 / \text{BO}_2^-$.

Réaction (8) : acide : H_3O^+ ; base : HCO_3^- ; couples acide-base : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$.

2 pH et température

1. Le pH d'une solution neutre est égal à $\frac{1}{2} \text{p}K_c$.

À 50 °C, il vaut :

$$\text{pH}_{\text{neutre}} = \frac{1}{2} (-\log K_c) = \frac{1}{2} (-\log (5,50 \times 10^{-14})) = 6,6.$$

À 50 °C, une solution de $\text{pH} > 6,6$ est basique, c'est le cas de la solution S_1 qui est donc **basique**.

2. pH , $\text{p}K_c$ et $\log [\text{HO}^-]$ sont reliés par la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_c + \log [\text{HO}^-].$$

On en déduit : $\text{pH}_2 = -\log (5,50 \times 10^{-14}) + \log \left(\frac{2,0 \times 10^{-4}}{50,0 \times 10^{-3}} \right) = 10,9$.

3. La définition du pH permet de déterminer la concentration des ions oxonium :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_3 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,2} = 6,3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

REMARQUE

Les réactions (3) et (6) sont des réactions d'oxydoréduction. Elles sont étudiées au chapitre 6.

La réaction (4) est une réaction de saponification. Elle est étudiée au chapitre 9.

REMARQUE

La définition du pH est indépendante de la température. En revanche, la valeur du produit ionique dépend de la température.

REMARQUE

Une réaction acido-basique est rapide. Lorsqu'on mesure le pH ou la conductivité d'une solution, l'état d'équilibre est atteint.

REMARQUE

Selon les conditions initiales, une réaction peut être totale ou limitée.

La concentration des ions hydroxyde découle ensuite de la définition du produit ionique de l'eau :

$$[\text{HO}^-]_3 = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_3} = \frac{5,50 \times 10^{-14}}{6,3 \times 10^{-6}} = 8,7 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3 Acide nitreux

1. Dans cette réaction, le transfert de proton a lieu de l'acide nitreux vers l'eau qui joue le rôle de la base.



2. a. Par définition, le taux d'avancement final vaut $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$.

Les réactions acido-basiques étant rapides, l'avancement final est toujours atteint lorsqu'on mesure le pH. Or ici $x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+)$.

En appelant V le volume de la solution, on en déduit $x_f = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V$. De plus $x_{\max} = C \cdot V$.

$$\text{Il vient : } \tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C}.$$

On obtient alors pour les solutions S_1 , S_2 et S_3 :

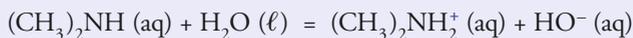
$$\tau_1 = 0,079, \tau_2 = 0,20 \text{ et } \tau_3 = 1.$$

b. Le taux d'avancement final dépend des conditions initiales. Il augmente lorsque la concentration apportée diminue. Pour des solutions concentrées, la réaction est très limitée alors que **pour des solutions diluées, elle peut être considérée comme totale. On dit que la dilution a déplacé l'équilibre dans le sens direct de l'équation.**

4 Diméthylamine

1. a. Une base peut capter un proton pour donner son acide conjugué. **L'acide conjugué de la diméthylamine est donc l'ion diméthylammonium $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$.**

b. Dans ce cas, la base diméthylamine capte un proton de l'acide H_2O .



c. Par définition, le taux d'avancement final vaut $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$.

Les réactions acido-basiques étant rapides, l'avancement final est toujours atteint lorsqu'on mesure le pH. Or ici $x_f = n_f(\text{HO}^-)$.

En appelant V , le volume de la solution, on en déduit $x_f = [\text{HO}^-] \cdot V$. De plus :

$$x_{\max} = C \cdot V.$$

$$\text{Il vient : } \tau_1 = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[\text{HO}^-]_1}{C_1} = \frac{10^{(\text{pH}_1 - \text{p}K_e)}}{C_1}.$$

À 25 °C, $\text{p}K_e = 14,0$. On peut alors calculer la valeur de $\tau_1 = 0,25$. $\tau_1 < 1$, la transformation étudiée n'est pas totale.

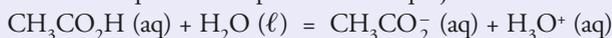
2. Par un calcul analogue, on obtient $\tau_2 = \frac{10^{(pH_2 - pK_c)}}{C_2}$; d'où $\tau_2 = 1$.

Dans ce cas, la transformation peut être considérée comme totale.

3. Le taux d'avancement final dépend des conditions initiales. Il augmente lorsque la concentration apportée diminue. Pour des solutions concentrées, la réaction est très limitée alors que pour des solutions diluées, elle peut être considérée comme totale. Là aussi, la dilution a déplacé l'équilibre dans le sens direct de l'équation.

5 Utilisation de mesures conductimétriques

1. L'acide éthanoïque cède un proton à l'eau qui joue le rôle d'une base.



2. D'après l'équation de la réaction : $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

De plus, la conductivité σ de la solution est liée aux concentrations des ions par la relation :

$$\begin{aligned}\sigma &= \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \\ \sigma &= [\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+];\end{aligned}$$

$$\text{d'où : } [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sigma}{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)}.$$

En utilisant les unités du système international, on obtient :

$$\begin{aligned}[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{46 \times 10^{-4}}{(35,0 + 4,1) \times 10^{-3}} = 1,2 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \\ &= \mathbf{1,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.\end{aligned}$$

3. Par définition, le taux d'avancement final vaut $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$.

L'avancement final est atteint lorsqu'on mesure la conductivité de la solution, car une réaction acido-basique est rapide. Or ici $x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+)$.

En appelant V , le volume de la solution, on en déduit $x_f = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V$.

De plus :

$$x_{\text{max}} = C \cdot V.$$

$$\text{Il vient : } \tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = \frac{1,2 \times 10^{-4}}{1,00 \times 10^{-3}} = \mathbf{0,12}.$$

4. Par définition : $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$.

$$\text{Or : } [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = C - [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 1,00 \times 10^{-3} - 1,2 \times 10^{-4}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 8,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{D'où : } K_A = \mathbf{1,6 \times 10^{-5}} \text{ et } pK_A = \mathbf{4,8}.$$

5. a. Comme à la question 3., $\tau_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{C_1}$.

Ici, la solution a été diluée 10 fois, donc $C_1 = \frac{C}{10} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$\text{De plus : } K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1 \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_1}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_1}.$$

Aide

- La conductivité doit être exprimée en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.

$$\sigma = 46 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\sigma = 46 \cdot 10^{-6} \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\sigma = 46 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}.$$

- Les conductivités molaires ioniques doivent être exprimées en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$1 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- En utilisant ces unités, les concentrations molaires sont obtenues en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

Aide

Pour le calcul des constantes d'équilibre ou d'acidité, les concentrations doivent être exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Aide

La résolution de l'équation (1) conduit à deux solutions :

$$3,3 \times 10^{-5} \text{ et } -4,9 \times 10^{-5}.$$

Seule la valeur $3,3 \times 10^{-5}$ positive doit être retenue.

En effet, une concentration molaire ne peut pas être négative.

Aide

Prendre garde aux unités :

- $3,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $= 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.
- $1,3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
 $= 1,3 \times 10^{-3} \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $= 13 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $= 13 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Aide

Au cours du dosage conductimétrique, on peut considérer que le volume varie peu et négliger la dilution.

Dans ce cas, la concentration des ions Na^+ , ions spectateurs, est constante.

Or : $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_1 = [\text{H}_3\text{O}^+]_1$ et $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_1 = C_1 - [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_1$.

$$\text{D'où : } K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1^2}{C_1 - [\text{H}_3\text{O}^+]_1}.$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ est solution de l'équation (1) :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1^2 + K_A \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_1 - K_A \cdot C_1 = 0.$$

On obtient $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 3,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. D'où $\tau_1 = \mathbf{0,33}$.

On constate que, lors de la dilution, le taux d'avancement final a augmenté.

b. Comme à la question 2., on peut écrire :

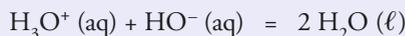
$$\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + \lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_1$$

$$\sigma = (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_1$$

$$\sigma_1 = (35,0 + 4,1) \times 10^{-3} \times 3,3 \times 10^{-2} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = \mathbf{13 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}}.$$

6 Titrage colorimétrique et conductimétrique

I. 1. L'équation de la réaction acido-basique entre l'ion H_3O^+ et l'ion HO^- a pour équation :



2. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques de la réaction de titrage. On peut alors écrire :

$$n_i(\text{HO}^-) = n_E(\text{H}_3\text{O}^+), \text{ soit } C_0 = \frac{C \cdot V_E}{V_0} = \mathbf{0,228 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

3. Le volume V de solution S_0 contient une quantité $n = C_0 \cdot V$, soit $2,28 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de soude.

La masse m de soude dans le volume V vaut donc :

$$m = 2,28 \times 10^{-2} \times M(\text{NaOH}) = 0,912 \text{ g}.$$

Le pourcentage massique de soude dans les dix pastilles s'en déduit ; on

$$\text{obtient : } P = \frac{0,912}{1,08} \times 100 = \mathbf{84,4 \%}.$$

II. 1. En utilisant le facteur de dilution, on peut écrire :

$$F = \frac{C_{S_0}}{C_1} = \frac{V_1}{V_{S_0}}, \text{ d'où } V_{S_0} = \frac{C_1}{C_{S_0}} \cdot V_1 = 0,0219 \text{ L} = 21,9 \text{ mL}.$$

Il faut donc prélever 21,9 mL de solution S_0 .

2. a. L'équivalence correspond au changement de réactif limitant.

Avant l'équivalence, le réactif limitant est l'ion H_3O^+ ; les ions HO^- sont alors progressivement remplacés par des ions Cl^- de conductivité molaire ionique inférieure. On observe une diminution de la conductivité de la solution.

Après l'équivalence, le réactif limitant est l'ion hydroxyde HO^- . La solution contient de plus en plus d'ions oxonium et chlorure. La conductivité augmente.

b. L'équivalence est repérée par l'intersection des deux segments de droite que forme la courbe $\sigma = f(V_{\text{réactif versé}})$.

On lit alors : $V_{2E} = 12,5 \text{ mL}$.

La définition de l'équivalence permet de déduire C_1 .

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_{2E}}{V_1} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La solution S_1 a la concentration souhaitée.

7 Calcul de pH

1. Pour déterminer l'avancement volumique final, on peut utiliser la constante d'acidité du couple acide propanoïque/ion propanoate et s'aider d'un tableau d'avancement volumique.

Équation de la réaction	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
État initial (mol.L ⁻¹)	C	excès	0	0
État final (mol.L ⁻¹)	$C - x_{V,f}$	excès	$x_{V,f}$	$x_{V,f}$

$$K_A = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{x_{V,f}^2}{C - x_{V,f}}$$

$x_{V,f}$ est solution de l'équation (1) :

$$x_{V,f}^2 + K_A \cdot x_{V,f} - K_A \cdot C = 0.$$

On en déduit : $x_{V,f} = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. D'après le tableau d'avancement :

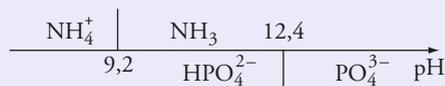
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x_{V,f} = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Il vient alors :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,4.$$

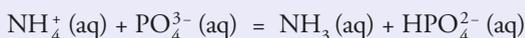
8 Phosphate d'ammonium

1.



D'après le diagramme de prédominance, les espèces ions ammonium et phosphate n'ont pas de domaine de prédominance commun ; on en déduit **qu'ils ne peuvent pas être simultanément les espèces prédominantes de leurs couples respectifs**.

2. La réaction entre l'ion ammonium et l'ion phosphate a pour équation :



La constante d'équilibre associée a pour expression :

$$K = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{NH}_4^+]} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{(\text{p}K_{A_2} - \text{p}K_{A_1})} = 1,6 \times 10^3.$$

REMARQUE

La deuxième solution de l'équation (1) est négative et ne peut donc pas être retenue.

SUP

On peut ici négliger $x_{V,f}$ devant C et écrire :

$$K_A = \frac{x_{V,f}^2}{C};$$

d'où : $x_{V,f} = \sqrt{K_A \cdot C}$.

Or $x_{V,f} = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

On en déduit $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_A \cdot C}$;

d'où $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_A - \log C)$.

Cette relation conduit aussi à $\text{pH} = 3,4$.

RAPPEL

L'équation du second degré conduit à deux solutions :

$9,9969 \cdot 10^{-3}$ et $3,003 \cdot 10^{-2}$.

La seule valeur admissible doit être inférieure ou égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

REMARQUE

La transformation entre les ions NH_4^+ et PO_4^{3-} est quasi totale.

Cependant, la constante d'équilibre étant vérifiée, il reste toujours un peu de réactif limitant, c'est-à-dire d'ions ammonium.

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{NH}_4^+]}$$

$$= \frac{(1,0 \times 10^{-2})^2}{2,10^{-2} \times 3,1 \times 10^{-6}}$$

$$= 1,6 \times 10^3 = K.$$

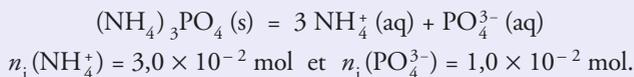
REMARQUE

Le pH peut aussi être calculé en utilisant le $\text{p}K_{\text{A}}$ du couple $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$.

Aide

Il faut tenir compte de la dilution lors du mélange des quatre solutions.

3. D'après l'équation de dissolution du phosphate d'ammonium dans l'eau :



Équation de la réaction	$\text{NH}_4^+ (\text{aq})$	$+$	$\text{PO}_4^{3-} (\text{aq})$	$=$	$\text{NH}_3 (\text{aq})$	$+$	$\text{HPO}_4^{2-} (\text{aq})$
État initial (mol)	$3,0 \times 10^{-2}$		$1,0 \times 10^{-2}$		0		0
État final (mol)	$3,0 \times 10^{-2} - x_f$		$1,0 \times 10^{-2} - x_f$		x_f		x_f

On peut exprimer K en fonction l'avancement final :

$$K = \frac{(x_f/V)^2}{((3,0 \times 10^{-2} - x_f)/V) \cdot ((1,0 \times 10^{-2} - x_f)/V)}$$

$$K = \frac{(x_f)^2}{(3,0 \times 10^{-2} - x_f) \cdot (1,0 \times 10^{-2} - x_f)}$$

x_f est solution de l'équation du second degré :

$$(1 - K) x_f^2 + 4,0 \times 10^{-2} K x_f - 3,0 \times 10^{-4} K = 0.$$

D'où : $x_f = 0,99969 \times 10^{-2} \text{ mol} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}.$

Dans l'état final :

$$n_f (\text{NH}_3) = n_f (\text{HPO}_4^{2-}) = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} ;$$

$$n_f (\text{NH}_4^+) = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} ;$$

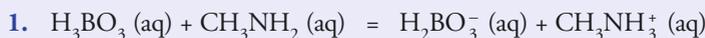
$$n_f (\text{PO}_4^{3-}) = 1,0 \times 10^{-2} - 0,99969 \times 10^{-2} = 3,1 \times 10^{-6} \text{ mol} \approx 0 \text{ mol}.$$

4. On peut calculer le pH en utilisant le $\text{p}K_{\text{A}}$ du couple ion ammonium/ammoniac.

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}_1} + \log \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right) = \text{p}K_{\text{A}_1} + \log \left(\frac{n_f (\text{NH}_3)/V}{n_f (\text{NH}_4^+)/V} \right)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}_1} + \log \left(\frac{n_f (\text{NH}_3)}{n_f (\text{NH}_4^+)} \right) = 9,2 + \log \left(\frac{1}{2} \right) = 8,9.$$

9 Critère d'évolution



$$2. \text{Par définition : } Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]_i \cdot [\text{H}_2\text{BO}_3^-]_i}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]_i \cdot [\text{H}_3\text{BO}_3]_i}$$

$$\text{Or : } [\text{H}_3\text{BO}_3]_i = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2 + V_3 + V_4} = 3,30 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{De même : } [\text{H}_2\text{BO}_3^-]_i = 3,60 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_2]_i = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]_i = 3,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$\text{d'où : } Q_{r,i} = 0,818.$$

RAPPEL

Lorsque le quotient de réaction initial est inférieur à la constante d'équilibre, le système évolue spontanément dans le sens direct de l'équation de la réaction.

REMARQUE

Dans l'expression de K , on peut conserver, dans ce cas, comme unités de concentration les $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il n'est pas nécessaire d'utiliser les $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en effet les dimensions du numérateur et du dénominateur sont les mêmes.

RAPPEL

La solution retenue doit être inférieure ou égale à $3,30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ afin que les concentrations soient toutes positives.

REMARQUE

On remarque que :

$$pK_{A_1} < \text{pH} < pK_{A_2}$$

Les espèces prédominantes sont alors la base 1 H_2BO_3^- et l'acide 2 CH_3NH_3^+ .

REMARQUE

Pour la réaction de dosage,

$$K = \frac{K_A}{K_e} = 10^{9,2}$$

La réaction peut être considérée comme totale.

$$3. \text{ Par définition : } K = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] \cdot [\text{H}_2\text{BO}_3^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2] \cdot [\text{H}_3\text{BO}_3]} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{(pK_{A_2} - pK_{A_1})}$$

Soit :

$$K = 31,6$$

4. On remarque que $Q_{r,i} < K$. D'après le critère d'évolution, le **système évolue spontanément** dans le sens direct de l'équation de la réaction, c'est-à-dire **dans le sens de la formation d'ions méthylammonium et borate**.

5. Un tableau d'avancement volumique permet d'exprimer les concentrations des différentes espèces en fonction de l'avancement volumique.

Équation de la réaction	$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq}) = \text{H}_2\text{BO}_3^-(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq})$			
État initial ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	3,30	4,00	3,60	3,00
État final ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$3,30 - x_{V,f}$	$4,00 - x_{V,f}$	$3,60 + x_{V,f}$	$3,00 + x_{V,f}$

$$\text{Dans l'état d'équilibre : } K = \frac{(3,00 + x_{V,f}) \cdot (3,60 + x_{V,f})}{(3,30 - x_{V,f}) \cdot (4,00 - x_{V,f})}$$

$x_{V,f}$ est solution de l'équation :

$$(1 - K) x_{V,f}^2 + (6,60 + 7,30 \times K) x_{V,f} + (10,8 - 13,2 \times K) = 0$$

On en déduit : $x_{V,f} = 2,55 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

D'où : $[\text{H}_3\text{BO}_3] = 3,30 - 2,55 = 0,75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[\text{CH}_3\text{NH}_2] = 4,00 - 2,55 = 1,45 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[\text{H}_2\text{BO}_3^-] = 3,60 + 2,55 = 6,15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = 3,00 + 2,55 = 5,55 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

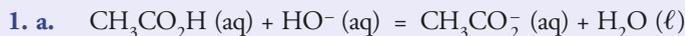
6. Le pH peut être calculé :

– soit en utilisant le couple acide borique/ion borate :

$$\text{pH} = pK_{A_1} + \log \left(\frac{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]} \right) = 10,1 ;$$

– soit en utilisant le couple ion méthylammonium/méthylamine :

$$\text{pH} = pK_{A_2} + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]} \right) = 10,1$$

10 Évolution du pH au cours d'un titrage

L'équivalence correspond au mélange stœchiométrique des réactifs de la réaction de titrage. Il en découle : $n_1(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = n_E(\text{HO}^-)$.

$$\text{Soit : } C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE} \quad (1)$$

$$\text{D'où : } V_{BE} = 12,0 \text{ mL}$$

2. On peut établir le tableau d'avancement suivant.

Équation de la réaction	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$			
État initial (mol)	$C_A \cdot V_A$	$C_B \cdot V_B$	0	0
État final (mol)	$C_A \cdot V_A - x_f$	$C_B \cdot V_B - x_f$	x_f	x_f

L'équivalence correspond au changement de réactif limitant.

Avant l'équivalence, HO^- est le réactif limitant.

La réaction étant totale, on en déduit : $x_f = C_B \cdot V_B$.

On peut alors écrire :

$$n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = C_B \cdot V_B \quad \text{et} \quad n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B.$$

En utilisant la relation (1) :

$$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = C_B \cdot V_{BE} - C_B \cdot V_B = C_B \cdot (V_{BE} - V_B).$$

La relation reliant pH et $\text{p}K_A$ permet d'écrire :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} \right) = 4,8 + \log \left(\frac{V_B}{V_{BE} - V_B} \right).$$

Soit, avec V_B en mL :

$$\text{pH} = 4,8 + \log \left(\frac{V_B}{12,0 - V_B} \right).$$

3. Après l'équivalence, le réactif limitant est l'acide éthanóïque.

La réaction étant totale, on en déduit : $C_A \cdot V_A - x_f = 0$.

Soit : $x_f = C_A \cdot V_A$ et $n(\text{HO}^-) = C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A$.

La relation (1) permet d'écrire :

$$n(\text{HO}^-) = C_B \cdot V_B - C_B \cdot V_{BE} = C_B (V_B - V_{BE}).$$

Le volume de la solution étant égal à $(V_A + V_B)$, il en découle :

$$[\text{HO}^-] = \frac{C_B (V_B - V_{BE})}{(V_A + V_B)} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{p}K_c + \log \left(\frac{C_B (V_B - V_{BE})}{V_A + V_B} \right).$$

Soit, avec V_B en mL :

$$\text{pH} = 14,0 + \log \left(\frac{2,00 \times 10^{-2} (V_B - 12,0)}{(20,0 + V_B)} \right).$$

4.

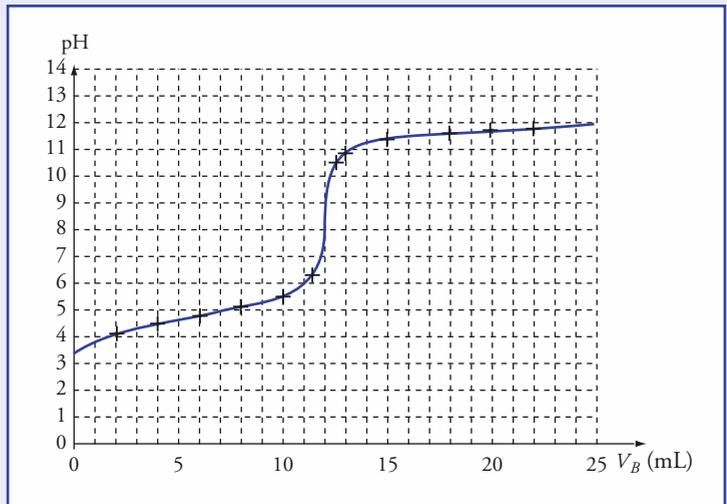
V_B (mL)	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	11,0	11,5	12,5	13,0	15,0	18,0	20,0	22,0
pH	4,1	4,5	4,8	5,1	5,5	5,8	6,2	10,5	10,8	11,2	11,5	11,6	11,7

D'où le graphe $\text{pH} = f(V_B)$.

RAPPEL

$$\text{p}K_c = \text{pH} + \text{pOH}$$

avec $\text{pOH} = -\log [\text{HO}^-]$



6

Les réactions d'oxydoréduction

LES OBJECTIFS

- Connaître les définitions d'un oxydant et d'un réducteur.
- Savoir identifier un couple redox et écrire la demi-équation d'oxydoréduction de ce couple.
- Savoir écrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction.
- Savoir exploiter les résultats d'un dosage d'oxydoréduction.
- Savoir analyser le fonctionnement d'une pile
- Savoir interpréter les résultats d'une électrolyse.

LES OUTILS MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

- Savoir, à partir d'une mesure d'intensité ou de tension, déterminer le sens des porteurs de charges dans une pile ou une portion de circuit.
- Savoir exprimer un résultat avec le bon nombre de chiffres significatifs.

1 Définitions

● Oxydant et réducteur

- Un **oxydant** est une espèce chimique (atome, ion ou molécule) capable de **capturer** au moins **un électron**.
- Un **réducteur** est une espèce chimique (atome, ion ou molécule) capable de **céder** au moins **un électron**.
- Une **oxydation** correspond à une **perte d'électrons** alors qu'une **réduction** correspond à un **gain d'électrons**.

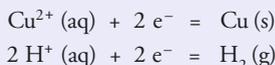
● Couple oxydant-réducteur

- Deux **espèces Ox** et **Red** sont dites **conjuguées** et forment un couple oxydant-réducteur si on peut passer de l'une à l'autre par transfert d'électrons (doc. 1).
Les espèces Cu^{2+} et Cu , ainsi que les espèces H^+ et H_2 , sont conjuguées et forment les couples oxydant-réducteur $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(\text{s})$ et $\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})$.

Cet échange est symbolisé par une **demi-équation d'oxydoréduction** :



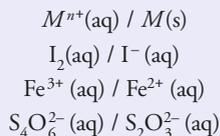
La demi-équation est une écriture formelle qui ne correspond pas à une réaction, mais qui traduit simplement la possibilité de passer d'une espèce à l'autre selon les conditions expérimentales.



Doc. 1 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{H}^+(\text{aq})$ sont des oxydants.
 $\text{Cu}(\text{s})$ et $\text{H}_2(\text{g})$ sont des réducteurs.

Exemple

Quelques couples oxydant-réducteur :

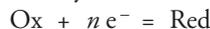


Exemple

- $\text{MnO}_4^- + n e^- = \text{Mn}^{2+}$
- Conservation du manganèse assurée.
- $\text{MnO}_4^- + n e^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + n e^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

• La demi-équation d'oxydoréduction d'un couple oxydant-réducteur s'établit en suivant la démarche suivante :

1. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction sous la forme :



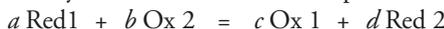
2. Assurer, si nécessaire, la conservation des éléments autres que H et O.
3. Assurer la conservation de l'élément oxygène avec des molécules d'eau.
4. Assurer la conservation de l'élément hydrogène avec des protons.
5. Assurer la conservation de la charge avec des électrons.

 Voir exercices n^{os} 1 et 2

• Réactions d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction, couramment appelée **réaction rédox**, est une réaction qui met en jeu un transfert d'électrons entre ses réactifs.

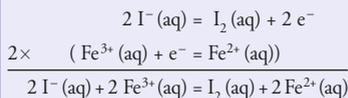
Ce transfert d'électrons se fait du réducteur Red 1 d'un couple Ox 1 / Red 1 à l'oxydant Ox 2 d'un autre couple Ox 2 / Red 2 :



Pour établir cette équation, on réalise une combinaison des demi-équations d'oxydoréduction de ces deux couples de façon à ce que :

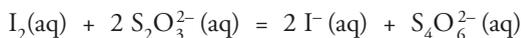
- le réducteur Red 1 et l'oxydant Ox 2 soient les réactifs ;
- les électrons transférés n'apparaissent pas dans ce bilan.

 Voir exercice n^o 3

Exemple**2 Titrage d'oxydoréduction**

- Doser ou titrer une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa concentration molaire dans la solution.
- La réaction d'oxydoréduction utilisée pour un titrage d'oxydoréduction doit être unique, totale et rapide.
- À l'équivalence, qui détermine la fin du titrage, **les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques** de la réaction de titrage.

Ainsi, lors du dosage du diiode par les ions thiosulfate d'équation :



À l'équivalence E : $n_0(\text{I}_2) = \frac{n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}$.

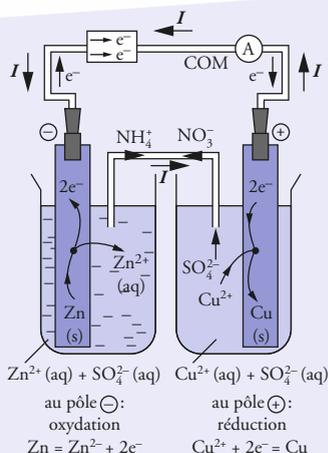
Lors d'un dosage d'oxydoréduction, le repérage de l'équivalence se fait grâce à un changement de teinte de la solution : disparition de la teinte du réactif titré, persistance de la teinte du réactif titrant, virage d'un indicateur, ...

 Voir exercice n^o 4

Exemple

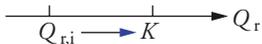
L'empois d'amidon ou le thiodène utilisés pour repérer l'équivalence d'un titrage avec le diiode sont des indicateurs redox.

3 Les piles



Doc. 2 Fonctionnement d'une pile réalisée à partir des demi-piles Zn^{2+} / Zn et Cu^{2+} / Cu , reliées par un pont salin au nitrate d'ammonium.

RAPPEL



Évolution spontanée :
fonctionnement en générateur

RAPPEL



Système électrochimique

REMARQUE

La pile constituée à l'aide des demi-piles Zn^{2+} / Zn et Cu^{2+} / Cu est appelée pile Daniell.

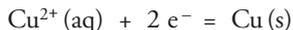
● **Constitution d'une pile**

- Une plaque d'un métal M , appelée **électrode**, plongeant dans une solution contenant des cations M^{n+} , oxydant conjugué de M , constitue une demi-pile.
- Un générateur électrochimique, appelé **pile**, est formé par deux demi-piles reliées par un **pont salin**. Le pont salin, ou jonction électrolytique, permet le passage du courant entre les deux demi-piles par déplacement d'ions.

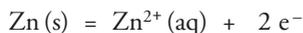
● **Fonctionnement d'une pile**

- Lorsque la pile appartient à un circuit électrique fermé, elle joue le rôle du générateur. Elle impose le passage d'un courant électrique dans ce circuit car il s'y produit un **transfert spontané, mais indirect, d'électrons** entre le réducteur d'une des demi-piles, ici le zinc, et l'oxydant de l'autre demi-pile, ici les ions cuivre (II) (doc. 2).

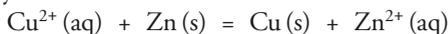
Au **pôle positif de la pile**, l'oxydant de la demi-pile correspondante est **réduit** :



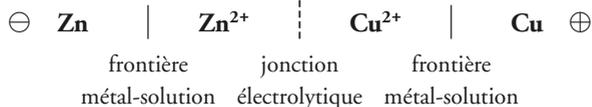
Au **pôle négatif**, le **réducteur** de la demi-pile correspondante est **oxydé** :



- L'équation de la réaction traduisant le **fonctionnement de la pile** est la même que celle qui traduit **l'évolution spontanée du système**. Elle correspond à une évolution dans le sens direct de l'équation de la réaction d'oxydoréduction :



- La pile a pour schéma conventionnel :



▶ Voir exercice n° 5

● **F.é.m. d'une pile**

La f.é.m. de la pile Daniell vaut :

$$E_{Cu-Zn} = (V_{Cu} - V_{Zn})_{I=0}$$

Elle se mesure à l'aide d'un voltmètre électronique et permet de déterminer la polarité de la pile.

▶ Voir exercice n° 6

RAPPEL



Évolution forcée :
fonctionnement en récepteur

RAPPEL



Système électrochimique

Aide

OXYDATION	RÉDUCTION
N	A
O	T
D	H
E	O
	D
	E

4 Électrolyse

• Lorsqu'un générateur de tension continue impose un courant dans un système chimique, il peut imposer à ce système d'évoluer en sens inverse de son sens d'évolution spontanée.

Cette transformation forcée constitue une **électrolyse**.

• L'électrode à laquelle se produit l'**oxydation** est appelée **anode** ; l'électrode à laquelle se produit la **réduction** est appelée **cathode**. Ces appellations sont aussi valables pour les piles.

• Lorsqu'on connaît le sens du courant dans une électrolyse, on peut envisager les différentes oxydations possibles à l'anode et les différentes réductions possibles à la cathode, sachant que le solvant et les électrodes peuvent participer à ces réactions. C'est l'analyse des produits formés qui permet de déterminer les réactions qui se produisent effectivement aux électrodes.

🔗 Voir exercices n^{os} 7 et 8

5 Quantité d'électricité

• La **quantité d'électricité** mise en jeu au cours du fonctionnement d'une cellule électrochimique, que ce soit une pile ou un électrolyseur, **est égale à la valeur absolue de la charge totale des électrons échangés**. Une cellule électrochimique traversée par un courant d'intensité constante I pendant une durée Δt met en jeu une quantité d'électricité Q telle que :

$$Q = I \cdot \Delta t$$

C (coulomb) A (ampère) s (seconde)

La **capacité d'une pile est la quantité maximale d'électricité qu'elle peut fournir**.

• Les variations des quantités de matière des espèces mises en jeu dans la cellule électrochimique peuvent être reliées à la quantité d'électricité qui la traverse.

Il est intéressant de considérer la réaction qui se produit à la surface d'une électrode ou réaction électrochimique.

RAPPEL

La valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons est appelée **faraday**, de symbole \mathcal{F} :

$$\mathcal{F} = N_A \cdot e$$

$$\mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

REMARQUE

y est l'avancement de la réaction qui se produit à l'électrode. Il est souvent différent de l'avancement x de la réaction de fonctionnement.

Étudions, lors du fonctionnement de la pile cuivre-zinc, l'oxydation qui se produit à la surface de l'électrode de zinc et relierons l'avancement y de la réaction électrochimique à la quantité d'électricité mise en jeu.

Un tableau d'avancement conduit à :

Équation	$\text{Zn (s)} = \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} + 2 \text{e}^-$		
Quantité initiale	$n_i(\text{Zn})$	$n_i(\text{Zn}^{2+})$	
Quantité en cours d'évolution	$n_i(\text{Zn}) - y$	$n_i(\text{Zn}^{2+}) + y$	

La quantité d'électrons échangés est égale à : $n(\text{e}^-) = 2y = \frac{Q}{\mathcal{F}}$;

d'où :

$$y = \frac{Q}{2\mathcal{F}} = \frac{I \cdot \Delta t}{2\mathcal{F}}$$

Les quantités de zinc et d'ions zinc (II) correspondant à l'avancement y s'en déduisent.

 Voir exercices nos 9 et 10

Pour faire le point...

1 Couples oxydant-réducteur

On donne les espèces chimiques suivantes :

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$; $\text{Ag}(\text{s})$; $\text{H}_2(\text{g})$; $\text{Cl}^-(\text{aq})$; $\text{I}^-(\text{aq})$; $\text{H}^+(\text{aq})$; $\text{Zn}(\text{s})$; $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$; $\text{Fe}(\text{s})$; $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$; $\text{I}_2(\text{aq})$; $\text{Cl}_2(\text{aq})$.

1. Reconnaître les oxydants connus parmi les espèces données.
2. Reconnaître les réducteurs connus parmi les espèces données.
3. Retrouver les couples oxydant-réducteur que l'on peut former à partir des espèces données ci-dessus.

Conseils

- Revoir le paragraphe 1 de l'Essentiel.
- Tenir compte du fait que l'iode et le chlore sont des halogènes et qu'ils appartiennent à la même colonne de la Classification périodique.

2 Demi-équations d'oxydoréduction

Établir, en milieu acide, les demi-équations d'oxydoréduction des couples suivants :

- a. $\text{ClO}^-(\text{aq}) / \text{Cl}_2(\text{aq})$;
- b. $\text{NO}_3^-(\text{aq}) / \text{NO}(\text{g})$;
- c. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) / \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$;
- d. $\text{HCOOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq})$;
- e. $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})$.

Conseils

- Revoir la méthode d'établissement des demi-équations d'oxydoréduction exposée au paragraphe 1 de l'Essentiel.
- Exploiter le fait que les couples sont donnés dans l'ordre Ox / Red.

3 Équations d'oxydoréduction

Écrire l'équation de la réaction qui se produit en milieu acide entre :

- a. l'aluminium et Al le proton hydraté $\text{H}^+(\text{aq})$;
- b. l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et le diiode I_2 ;
- c. l'ion permanganate MnO_4^- et l'eau oxygénée H_2O_2 ;
- d. l'ion permanganate MnO_4^- et le propan-2-ol $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$.

Données : couples oxydant-réducteur : $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) / \text{Al}(\text{s})$; $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$; $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$; $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$; $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$; $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3(\text{aq})$.

Conseil

Revoir le paragraphe 1 de l'Essentiel.

4 Titrage de l'eau oxygénée

Les lentilles de contact doivent être décontaminées et nettoyées après usage. Une solution d'eau oxygénée peut être utilisée à cet effet. Une de ces solutions annonce un titre massique en peroxyde d'hydrogène H_2O_2 : $t = 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour contrôler cette indication, on peut doser, après acidification, le peroxyde d'hydrogène contenu dans $V = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution par une solution de permanganate de potassium de concentration $C' = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les ions MnO_4^- sont violets, les autres espèces sont incolores.

- Établir l'équation de la réaction de titrage.
- Décrire le protocole à suivre : dispositif expérimental, verrerie utilisée, repérage de l'équivalence.
- Le volume V'_E versé à l'équivalence vaut $17,6 \text{ mL}$. Déterminer la quantité d'ions permanganate introduits à l'équivalence et en déduire la concentration de la solution en peroxyde d'hydrogène. Le résultat est-il en accord avec la valeur annoncée ?

Données : couples oxydant-réducteur mis en jeu : $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$; $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$.

➤ Voir aussi l'exercice 10

Conseil

Revoir, si nécessaire, les paragraphes 1 et 2 de l'Essentiel.

5 Fonctionnement d'une pile

Soit une pile mettant en jeu les couples Ag^+ / Ag et $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$. Initialement, les concentrations des solutions de nitrate de cations métalliques, $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ et $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$, sont égales à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Lorsque cette pile est utilisée comme générateur dans un circuit comportant un buzzer, elle fait circuler un courant qui la traverse en allant de l'électrode de plomb vers l'électrode d'argent.

- Faire un schéma légendé du montage.
- Quelle est la polarité de cette pile ?
- Quels sont les porteurs de charge dans le buzzer ? Préciser le sens de leur déplacement.
- Quels sont les porteurs de charge dans la pile ? Préciser le sens de leur déplacement.
- Quelles sont les réactions qui se produisent à la surface des électrodes de la pile ? En déduire l'équation de fonctionnement de la pile (l'écrire dans le sens de la transformation qui se produit spontanément).
- Donner l'expression du quotient de réaction relatif au système constituant la pile. Déterminer sa valeur à l'instant initial. Que peut-on dire de la constante d'équilibre correspondant à l'équation de la réaction de fonctionnement écrite en 4.

Conseils

- Revoir le paragraphe 3 de l'Essentiel et le paragraphe 3 du chapitre 4.
- Utiliser le sens du courant en tenant compte du fait qu'il est indiqué **dans** la pile.

6 F.é.m. d'une pile

Soit une pile constituée en reliant par une bande de papier-filtre imbibée de solution concentrée de nitrate d'ammonium, $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$, deux demi-piles constituées en introduisant dans deux béchers, pour l'une 100 mL de solution de sulfate de zinc (II), $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une lame de zinc fraîchement décapée et pour l'autre 100 mL de solution de sulfate de

cuivre (II), $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une lame de cuivre. On branche un voltmètre électronique aux bornes de cette pile en reliant l'électrode de zinc à la borne COM du voltmètre et on lit $U = 1,1 \text{ V}$.

1. Faire le dessin de la pile ainsi constituée.
2. Quel est le rôle de la bande de papier-filtre ? Comment la nomme-t-on ?
3. a. Pourquoi utilise-t-on un voltmètre électronique ?
b. Quelle est la f.é.m. de cette pile ?
c. Quelle est la polarité des électrodes ?
d. Donner le schéma conventionnel de cette pile.
4. En déduire la nature des réactions qui se produisent à la surface des électrodes lorsque la pile débite un courant. Donner leur équation.
5. Quelle est l'équation de fonctionnement de cette pile ? Écrire cette équation dans le sens de la transformation qui se produit spontanément.

Conseils

- Revoir le paragraphe 3 de Ce qu'il faut savoir.
- Utiliser le signe de la différence de potentiel en tenant compte du sens de branchement du voltmètre.
- Déterminer le sens du courant débité par la pile.

7 Obtention du dioxyde de manganèse par électrolyse

Le dioxyde de manganèse est fabriqué industriellement par électrolyse d'une solution aqueuse concentrée de sulfate de manganèse (II), $\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, et d'acide sulfurique, $2 \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}$, entre des électrodes de graphite.

1. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à l'anode ? Écrire leur équation.
2. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à la cathode ? Écrire leur équation.
3. En pratique, les ions sulfate n'interviennent pas, on obtient un dégagement gazeux à l'une des électrodes et un dépôt de dioxyde de manganèse à l'autre. En déduire l'équation de la réaction d'électrolyse.

Données : couples oxydant-réducteur : $\text{MnO}_2 (\text{s}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$; $\text{Mn}^{2+} (\text{aq}) / \text{Mn} (\text{s})$;
 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} (\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$; $\text{H}^+ (\text{aq}) / \text{H}_2 (\text{g})$; $\text{CO}_2 (\text{g}) / \text{C} (\text{s})$; $\text{O}_2 (\text{g}) / \text{H}_2\text{O} (\ell)$.

 Voir aussi l'exercice 11

Conseils

- Revoir le paragraphe 4 de Ce qu'il faut savoir.
- Utiliser les couples oxydant-réducteur proposés en tenant compte de toutes les espèces initialement présentes dans le système.

8 Capacité d'une pile

On associe par un pont salin une demi-pile obtenue en introduisant une plaque de zinc fraîchement décapée dans $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de zinc (II), $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, de concentration $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une demi-pile obtenue en introduisant une tige d'argent dans $V' = 100 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent, $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$, de concentration $C' = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Lors du fonctionnement de cette pile, la masse de l'électrode d'argent augmente alors que celle de l'électrode de zinc diminue. Cette pile fonctionne pendant 5,0 heures en débitant un courant d'intensité considéré comme constante $I = 15 \text{ mA}$.

1. Écrire l'équation de fonctionnement de cette pile en précisant le sens d'évolution de ce système.
2. Quelle est la quantité d'électricité alors mise en jeu ?
3. Quelle est la variation de la masse de l'électrode d'argent pendant cette expérience ?
4. Quelle est la variation correspondante de la concentration des ions zinc (II) dans l'autre demi-pile ? Déterminer la concentration finale en ions zinc (II).
5. Déterminer la capacité de cette pile.

Donnée : $\mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Conseils

- Revoir le paragraphe 5 de l'Essentiel.
- Déterminer les réactions qui se produisent aux électrodes lors du fonctionnement de la pile en tenant compte de l'évolution des masses des électrodes.
- Utiliser l'avancement des réactions qui se produisent à la surface des électrodes.
- Les réactifs solides sont supposés en excès, rechercher le réactif limitant.

9 Électrolyse d'une solution de chlorure de fer (III)

On réalise l'électrolyse de 250 mL d'une solution de chlorure de fer (III), $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{Cl}^-$, de concentration $C = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un tube en U avec des électrodes de graphite. On obtient un dégagement de dichlore à une électrode et des ions fer (II) Fe^{2+} à l'autre. L'électrolyse dure 15 minutes, l'intensité du courant électrique qui traverse l'électrolyseur est maintenue constante et égale à 420 mA. La température est égale à 20 °C et la pression vaut $p = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$.

1. Écrire l'équation de la réaction d'électrolyse en précisant le sens d'évolution du système considéré.
2. Quelle est la quantité d'électricité alors mise en jeu ?
3. Quelle est la concentration finale des ions fer (III) ?
4. Quel est le volume de dichlore qui s'est dégagé ?
5. Quelle est la concentration finale des ions chlorure ?

Données : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

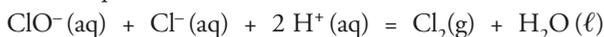
Conseils

- Revoir le paragraphe 5 de l'Essentiel.
- Utiliser l'avancement des réactions qui se produisent à la surface des électrodes.

Pour s'entraîner...

10 Titration de l'eau de Javel

L'eau de Javel est un désinfectant énergétique constitué d'un mélange équimolaire d'ions chlorure Cl^- et hypochlorite ClO^- . On désire vérifier l'indication portée sur une bouteille d'eau de Javel : 12 °chl (12 degrés chlorométriques). Le degré chlorométrique est égal au volume (exprimé en litre et mesuré à 0 °C sous 1,013 bar) de dichlore Cl_2 que peut libérer un litre d'eau de Javel sous l'action d'un acide selon l'équation :



Une mesure directe du volume de dichlore ainsi libéré est délicate. On utilise donc un dosage en deux étapes.

On fait agir un excès d'iodure de potassium, $K^+ + I^-$, sur une prise d'essai d'eau de Javel : le diiode ainsi formé est dosé par une solution de thiosulfate de potassium de concentration connue. L'eau de Javel étant concentrée, on doit la diluer 10 fois.

1. On introduit, dans un erlenmeyer, dans l'ordre donné ci-après, $V_0 = 10,0$ mL de solution d'eau de Javel diluée, 20 mL de solution d'iodure de potassium à $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et 15 gouttes d'acide acétique pur.

Écrire l'équation de la réaction entre les ions hypochlorite et iodure, sachant que les ions hypochlorite sont réduits en ions chlorure. Le taux d'avancement final de cette réaction est égal à 1.

2. On dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium, $2 \text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, à la concentration $C' = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume versé à l'équivalence vaut $V'_E = 10,6$ mL.

a. Écrire l'équation de la réaction entre le diiode et les ions thiosulfate sachant qu'il se forme des ions iodure et tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

b. Comment évolue la teinte de la solution contenue dans l'erlenmeyer au cours du dosage ? Comment a-t-on repéré l'équivalence ? Comment peut-on améliorer la précision de ce repérage ?

c. A-t-on réalisé un dosage direct ou indirect des ions hypochlorite ?

d. Déterminer la concentration des ions hypochlorite dans la solution diluée, puis dans la solution commerciale d'eau de Javel.

e. Ce résultat est-il en accord avec l'indication portée par l'étiquette de ce produit ?

Donnée : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Conseil

Revoir, si nécessaire, les paragraphes 1 et 2 de l'Essentiel.

11 Étamage industriel de l'acier

L'étamage électrolytique du fer des boîtes de conserve est réalisé en le recouvrant d'étain par électrolyse. L'électrolyte est constitué par une solution de sulfate d'étain (II), $\text{Sn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, à $t = 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'acide sulfurique, $2 \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}$, à $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. La cathode est constituée par la boîte de fer, de surface totale $S = 300 \text{ cm}^2$ et l'anode est en étain. Lors de l'électrolyse, l'intensité du courant est maintenue constante et égale à $I = 2,40 \text{ A}$.

1. Faire un schéma légendé de cette électrolyse en précisant le sens de branchement du générateur et le sens de déplacement des différents porteurs de charge.

2. Écrire les équations des réactions susceptibles de se produire aux électrodes.

3. En fait, les ions sulfate ne donnent aucune réaction aux électrodes et on peut considérer en première approximation qu'aucun gaz ne se dégage aux électrodes.

a. Écrire l'équation globale de cette électrolyse.

b. Déterminer la durée minimale de l'électrolyse pour réaliser un dépôt d'épaisseur $e = 1,0 \text{ } \mu\text{m}$ sur la surface S de la boîte.

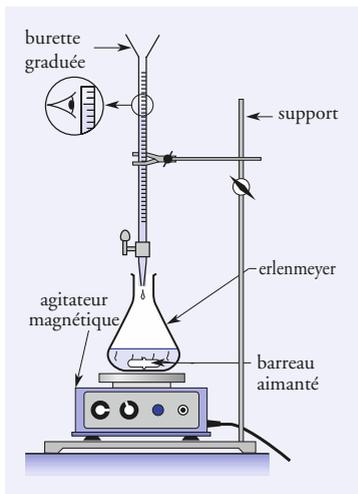
4. En réalité, on constate que la durée nécessaire pour réaliser ce dépôt est supérieure à celle calculée en **3**. Proposer une explication.

Données : masse volumique de l'étain : $\mu = 7,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Couples oxydant-réducteur : $\text{Sn}^{2+} (\text{aq}) / \text{Sn} (\text{s})$; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} (\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$; $\text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) / \text{SO}_2 (\text{g})$; $\text{H}^+ (\text{aq}) / \text{H}_2 (\text{g})$; $\text{O}_2 (\text{g}) / \text{H}_2\text{O} (\ell)$.

Conseils

- Revoir, si nécessaire, le paragraphe 5 de l'Essentiel.
- Utiliser les couples oxydant-réducteur donnés en tenant compte des espèces initialement présentes.
- Déterminer la quantité d'étain correspondant au dépôt de l'épaisseur attendue sur la surface S .

**REMARQUE**

La précision du résultat est imposée par celle sur la concentration C' ; il faut la limiter à deux chiffres significatifs.

2. Le dispositif expérimental est représenté ci-contre.

Le volume V est prélevé à l'aide d'une pipette jaugée de 10,0 mL munie d'une propipette ou d'un pipeteur. Puisque toutes les espèces chimiques autres que les ions permanganate sont incolores, le repérage de l'équivalence se fait grâce à la persistance de la coloration violette des ions permanganate dès la première goutte ajoutée après l'équivalence.

3. La quantité d'ions permanganate ajoutés à l'équivalence vaut :

$$n_E(\text{MnO}_4^-) = C' \cdot V'_E = 3,52 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stoechiométriques de la réaction de dosage établie en 1. :

$$\frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} = \frac{n_E(\text{MnO}_4^-)}{2}$$

D'où la quantité de peroxyde d'hydrogène contenue dans le volume V :

$$n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 5 \times \frac{n_E(\text{MnO}_4^-)}{2}$$

La concentration de la solution en peroxyde d'hydrogène s'en déduit :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5 \times n_E(\text{MnO}_4^-)}{2V} = 0,88 \text{ mol. L}^{-1}$$

D'où la concentration massique t de la solution en peroxyde d'hydrogène :

$$t = [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot M(\text{H}_2\text{O}_2) = 29,92 = 30 \text{ g. L}^{-1}$$

résultat en accord avec la valeur annoncée.

5 Fonctionnement d'une pile

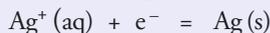
1. Le schéma de la pile est représenté ci-contre.

2. Puisque la pile débite un courant qui la traverse en allant de l'électrode de plomb vers celle d'argent, le courant sort de la pile par l'électrode d'argent : l'électrode d'argent constitue donc la borne positive de cette pile.

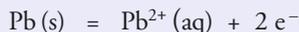
3. Dans le buzzer, les porteurs de charge sont les électrons. Dans le circuit, ils se déplacent dans le sens inverse de celui du courant électrique, c'est-à-dire de l'électrode de plomb vers l'électrode d'argent.

4. Dans la pile, les porteurs de charge sont les ions. Les cations (Ag^+ , Pb^{2+} et NH_4^+) se déplacent dans le sens du courant électrique et les anions (NO_3^-) se déplacent dans le sens inverse.

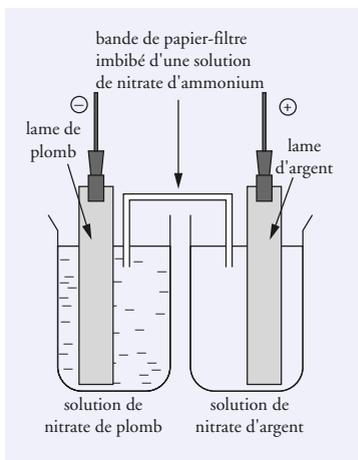
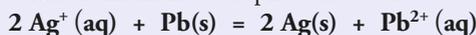
5. Les électrons arrivent à l'électrode d'argent, ils y sont consommés par une réaction de réduction, celle des ions argent qui a lieu à la surface de l'électrode selon le sens direct de l'équation :



Les électrons qui partent de l'électrode de plomb sont produits par la réaction d'oxydation du plomb constituant l'électrode, selon le sens direct de l'équation :

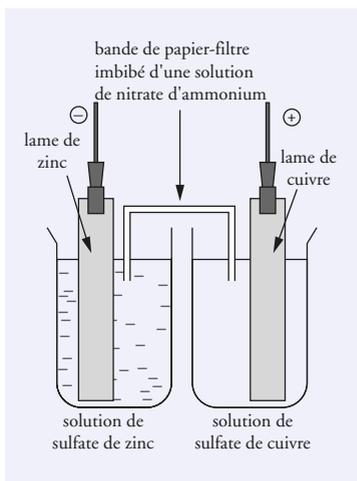


L'équation de fonctionnement de la pile s'en déduit :



RAPPEL

Le quotient de réaction est une grandeur sans dimension ; seules les valeurs des concentrations, exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, des espèces dissoutes y apparaissent.



RAPPEL

Dans le schéma conventionnel d'une pile, la borne négative de la pile est située à gauche.

6. Le quotient de réaction associé à l'équation de la réaction établie en

$$4. \text{ s'écrit : } Q_r = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

À l'instant initial : $[\text{Pb}^{2+}]_i = [\text{Ag}^+]_i = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$\text{D'où le quotient de réaction initial : } Q_{ri} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_i}{[\text{Ag}^+]_i^2} = 10.$$

Puisque le système chimique constituant la pile évolue spontanément dans le sens de l'équation établie en 4., c'est que le quotient de réaction initial est inférieur à la constante d'équilibre K associée à cette équation .

Soit : $K > 10$.

6 F.é.m. d'une pile

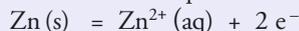
1. Le schéma de la pile est représenté ci-contre.
2. La bande de papier-filtre imbibée de solution de nitrate d'ammonium permet le passage du courant entre les deux demi-piles par déplacement d'ions. On l'appelle pont salin ou jonction électrolytique.
3. a. On utilise un voltmètre électronique car il a une très grande résistance d'entrée et permet de mesurer la tension à vide aux bornes de la pile, c'est-à-dire sa f.é.m.
b. La f.é.m. est donc égale à **1,1 V**.
- c. D'après le branchement du voltmètre, la borne négative de la pile est l'électrode de zinc.
- d. Le schéma conventionnel de cette pile s'en déduit :



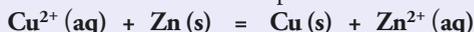
4. Le courant débité par la pile sort de sa borne positive, c'est-à-dire de l'électrode de cuivre. Les électrons, porteurs de charge dans les conducteurs métalliques, se déplacent en sens inverse ; ils arrivent à l'électrode de cuivre. Ils y sont consommés par la réaction de réduction des ions cuivre (II) qui se produit à la surface de l'électrode de cuivre selon le sens direct de l'équation :



Les électrons sortent de la pile par l'électrode de zinc, ils y sont libérés par la réaction d'oxydation du zinc qui constitue l'électrode. Cette oxydation se fait selon le sens direct de l'équation :



5. L'équation de fonctionnement de la pile s'en déduit :



7 Obtention du dioxyde de manganèse par électrolyse

1. Plusieurs oxydations peuvent se produire à l'anode ; elles correspondent au sens direct des équations :

Aide

Pour prévoir les oxydations possibles à l'anode, faire l'inventaire des réducteurs initialement présents.

Pour prévoir les réductions possibles à la cathode, faire l'inventaire des oxydants initialement présents.

RAPPEL

Toujours penser que le solvant peut intervenir. Il peut être réduit (couple $\text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{H}_2(\text{g})$) ou oxydé (couple $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$).

Aide

Penser à revenir en unités S.I.

RAPPEL

Prendre garde aux chiffres significatifs.

RAPPEL

$$Q = I \cdot \Delta t = n(e^-) \cdot \mathcal{F}.$$

RAPPEL

Prendre garde aux chiffres significatifs ; il s'agit d'un produit, la précision est imposée par Q (deux chiffres significatifs).

- (1) $\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^-$
- (2) $2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 e^-$
- (3) $\text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 e^-$
- (4) $2 \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 e^-$

2. Plusieurs réductions peuvent se produire à la cathode ; elles correspondent au sens direct des équations :

- (5) $\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- = \text{Mn}(\text{s})$
- (6) $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- = \text{H}_2(\text{g})$
- (7) $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- = \text{SO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

3. On obtient un dépôt de dioxyde de manganèse à l'anode.

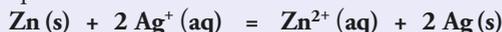
Puisque les ions sulfate n'interviennent pas, le dégagement gazeux observé à l'autre électrode, qui est la cathode, ne peut être qu'un dégagement de dihydrogène.

La réaction d'électrolyse correspond donc au sens direct de l'équation :



8 Capacité d'une pile

1. Vu l'évolution des masses des électrodes, un dépôt d'argent se produit pendant que du zinc est consommé. Le système évolue donc dans le sens direct de l'équation :



2. Par définition : $Q = I \cdot \Delta t = 15 \times 10^{-3} \times 5,0 \times 3\,600 = 2,7 \times 10^2 \text{ C}$.

3. La quantité initiale d'ions argent est égale à :

$$n_0(\text{Ag}^+) = C' \cdot V' = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Établissons un tableau d'avancement relatif à la réaction qui se produit sur l'électrode d'argent :

Équation	Ag^+	+	e^-	=	Ag
État initial (mol)	$5,0 \cdot 10^{-3}$				$n_0(\text{Ag})$
État en cours d'évolution (mol)	$5,0 \cdot 10^{-3} - y$				$n_0(\text{Ag}) + y$

La quantité d'électrons échangés au cours de la transformation est reliée à l'avancement y de cette réaction : $n(e^-) = y$.

Or cette quantité d'électrons est aussi reliée à la quantité d'électricité que la pile a fait circuler pendant la même durée : $Q = n(e^-) \cdot \mathcal{F}$.

L'avancement de la réaction à l'électrode d'argent s'en déduit : $y = \frac{Q}{\mathcal{F}}$.

On peut alors exprimer la variation correspondante de la quantité d'argent

$$\text{par : } n(\text{Ag}) - n_0(\text{Ag}) = y = \frac{Q}{\mathcal{F}}.$$

La variation de la masse de l'électrode d'argent s'en déduit :

$$\Delta m(\text{Ag}) = (n(\text{Ag}) - n_0(\text{Ag})) \cdot M(\text{Ag}) = \frac{Q \cdot M(\text{Ag})}{\mathcal{F}} = 0,30 \text{ g}.$$

4. Puisque la masse de l'électrode de zinc diminue lorsque la pile débite un courant, c'est qu'au cours de la transformation le zinc est consommé. La seule possibilité est la réaction d'oxydation du zinc en ions zinc (II) Zn^{2+} .

La quantité initiale d'ions zinc (II) est égale à :

$$n_0(\text{Zn}^{2+}) = C \cdot V = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Établissons un tableau d'avancement relatif à la réaction qui se produit sur l'électrode de zinc :

Équation	Zn	$=$	$2 e^-$	$+$	Zn^{2+}
État initial (mol)	$n_0(\text{Zn})$				$1,0 \cdot 10^{-2}$
État en cours d'évolution (mol)	$n_0(\text{Zn}) - y'$				$1,0 \cdot 10^{-2} + y'$

La quantité d'électrons échangés au cours de la transformation est reliée à l'avancement y' de cette réaction : $n(e^-) = 2y'$.

Or cette quantité d'électrons est aussi reliée à la quantité d'électricité que la pile a fait circuler pendant la même durée : $Q = n(e^-) \cdot \mathcal{F}$.

L'avancement de la réaction à l'électrode de zinc s'en déduit : $2y' = \frac{Q}{\mathcal{F}}$.

On peut alors exprimer la variation correspondante de la quantité d'ions

$$\text{zinc (II)} : \quad n(\text{Zn}^{2+}) - n_0(\text{Zn}^{2+}) = y' = \frac{Q}{2\mathcal{F}}.$$

La variation de la concentration en ions zinc (II) s'en déduit :

$$\Delta[\text{Zn}^{2+}] = \frac{n(\text{Zn}^{2+}) - n_0(\text{Zn}^{2+})}{V} = \frac{Q}{2\mathcal{F} \cdot V} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La concentration finale en ions zinc (II) vaut alors :

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}]_0 + \Delta[\text{Zn}^{2+}] = 0,11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

5. Lors du fonctionnement de la pile, les solides sont *a priori* en excès, le réactif limitant est donc l'ion argent Ag^+ .

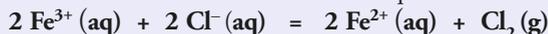
D'après le tableau d'avancement établi en 3., l'avancement maximal y_{max} est tel que $n(\text{Ag}^+) = 5,0 \times 10^{-3} - y_{\text{max}} = 0$; d'où $y_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. La capacité Q_{max} de la pile est la quantité maximale d'électricité qu'elle peut faire circuler.

Puisque $Q = y \cdot \mathcal{F}$:

$$Q_{\text{max}} = y_{\text{max}} \cdot \mathcal{F} = 4,8 \times 10^2 \text{ C.}$$

9 Électrolyse d'une solution de chlorure de fer (III)

1. Vu les espèces initialement présentes et celles qui sont formées, le système considéré évolue dans le sens direct de l'équation :



2. Par définition :

$$Q = I \cdot \Delta t = 420 \times 10^{-3} \times 15 \times 60 = 3,8 \times 10^2 \text{ C.}$$

RAPPEL

Prendre garde aux chiffres significatifs :

$$\begin{aligned} [\text{Zn}^{2+}] &= 0,10 + 0,014 \\ &= 0,11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

3. Au cours de cette électrolyse, les ions fer (III) sont réduits en ions fer (II). La quantité initiale en ions fer (III) est égale à :

$$n_0(\text{Fe}^{3+}) = C \cdot V = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Il n'y a pas d'ions fer (II) initialement : $n_0(\text{Fe}^{2+}) = 0$.

Établissons un tableau d'avancement :

Équation	Fe^{3+}	+	e^-	=	Fe^{2+}
État initial (mol)	$5,00 \cdot 10^{-3}$				0
État en cours d'évolution (mol)	$5,00 \cdot 10^{-3} - y$				y

La quantité d'électrons échangés au cours de la transformation est reliée à l'avancement y de cette réaction : $n(e^-) = y$.

Or, cette quantité d'électrons est aussi reliée à la quantité d'électricité qui a circulé pendant la même durée : $Q = n(e^-) \cdot \mathcal{F}$.

L'avancement de la réaction s'en déduit : $y = \frac{Q}{\mathcal{F}}$.

On peut alors exprimer la quantité correspondante d'ions fer (III) :

$$n(\text{Fe}^{3+}) = n_0(\text{Fe}^{3+}) - y = n_0(\text{Fe}^{3+}) - \frac{Q}{\mathcal{F}}$$

La concentration correspondante en ions fer (III) s'en déduit :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{n(\text{Fe}^{3+})}{V} = \frac{n_0(\text{Fe}^{3+}) - (Q/\mathcal{F})}{V} = [\text{Fe}^{3+}]_0 - \frac{Q}{\mathcal{F} \cdot V}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

4. Au cours de cette électrolyse, les ions chlorure sont oxydés en dichlore. La concentration initiale en ions chlorure est égale à $3 C$. La quantité initiale d'ions chlorure s'en déduit : $n_0(\text{Cl}^-) = 3 C \cdot V = 1,50 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Il n'y a pas de dichlore initialement. Un tableau d'avancement conduit à :

Équation	2Cl^-	=	$2 e^-$	+	Cl_2
État initial (mol)	$1,50 \times 10^{-2}$				0
État en cours d'évolution (mol)	$1,50 \times 10^{-2} - 2y'$				y'

La quantité d'électrons échangés au cours de la transformation est reliée à l'avancement y' de cette réaction : $n(e^-) = 2y'$.

Or, cette quantité d'électrons est aussi reliée à la quantité d'électricité qui a circulé pendant la même durée : $Q = n(e^-) \cdot \mathcal{F}$.

L'avancement de la réaction s'en déduit : $y' = \frac{Q}{2\mathcal{F}}$.

On peut alors exprimer la quantité de dichlore alors formé par :

$$n(\text{Cl}_2) = y' = \frac{Q}{2\mathcal{F}}$$

Le volume de dichlore s'en déduit grâce à l'équation des gaz parfaits :

$$V(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}{p} = \frac{Q \cdot R \cdot T}{2\mathcal{F} \cdot p} = 4,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 = 48 \text{ mL}.$$

RAPPEL

Prendre garde aux chiffres significatifs ; il s'agit d'une différence :

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,0200 - 0,016 = 0,004.$$

La précision est imposée par le nombre de chiffres significatifs sur Q .

Aide

Déterminer la concentration effective des ions chlorure.

RAPPEL

Prendre garde aux chiffres significatifs ; il s'agit d'un produit. La précision est imposée par le nombre de chiffres significatifs sur Q , soit deux.

Aide

Travailler en unités S.I.

RAPPEL

Prendre garde aux chiffres significatifs ; il s'agit d'une différence. La précision est imposée par le nombre de chiffres significatifs sur Q .

Aide

Établir les demi-équations d'oxydoréduction des couples oxydant-réducteur mis en jeu.

Aide

Utiliser les bilans des deux réactions qui se produisent dans le milieu. Le dosage se faisant après la réaction entre les ions hypochlorite et iodure, les produits de cette réaction constituent les réactifs possibles pour le dosage.

5. D'après le tableau établi en 4. :

$$n(\text{Cl}^-) = 1,50 \times 10^{-2} - 2y' = 1,50 \times 10^{-2} - \frac{Q}{\mathcal{F}}$$

La concentration en ions chlorure s'en déduit :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n(\text{Cl}^-)}{V} = 4,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

10 Titrage de l'eau de Javel

1. L'équation de la réaction entre les ions iodure et hypochlorite s'écrit : $\text{ClO}^- (\text{aq}) + 2 \text{I}^- (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) = \text{I}_2 (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$

2. a. $\text{I}_2 (\text{aq}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq}) = 2 \text{I}^- (\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} (\text{aq})$

b. Après la réaction entre les ions hypochlorite et iodure qui entraîne la formation de diiode, la solution est teintée en marron du fait de la présence du diiode. Au cours du titrage, le diiode est consommé par les ions thiosulfate : la solution se décolore progressivement.

L'équivalence est repérée par la décoloration totale du mélange réactionnel. La précision du repérage est améliorée en présence de thiodène ou d'empois d'amidon. En effet, le mélange réactionnel passe alors brusquement du bleu-noir, dû à l'association entre l'empois d'amidon et le diiode, à l'incolore.

c. La concentration des ions hypochlorite n'est pas déterminée directement par dosage. On dose le diiode qui a été formé par réaction des ions hypochlorite avec les ions iodure utilisés en excès : le titrage est donc indirect.

d. À l'équivalence du titrage du diiode, les réactifs, le diiode I_2 et les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage écrite en 2. a.

$$\text{D'où : } n(\text{I}_2) = \frac{n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = \frac{C' \cdot V'_E}{2}$$

Or le diiode a été formé par réaction des ions hypochlorite avec les ions iodure.

Établissons un tableau d'avancement de la réaction intervenant en 1. :

Équation	$\text{ClO}^- (\text{aq}) + 2 \text{I}^- (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) = \text{I}_2 (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$					
État initial (mol)	$n_0(\text{ClO}^-)$	$n_0(\text{I}^-)$	excès	0	$n_0(\text{Cl}^-)$	excès
État en cours d'évolution (mol)	$n_0(\text{ClO}^-) - x$	$n_0(\text{I}^-) - 2x$	excès	x	$n_0(\text{Cl}^-) + x$	excès

Les ions iodure sont en excès : les ions hypochlorite constituent donc le réactif limitant.

De plus, le taux d'avancement final de cette réaction est égal à 1. Par suite, $n_f(\text{ClO}^-) = 0$, soit $x_f = n_0(\text{ClO}^-)$.

La quantité de diiode formé s'en déduit : $n_f(\text{I}_2) = x_f = n_0(\text{ClO}^-)$.

La quantité initiale d'ions hypochlorite peut donc s'exprimer en fonction de la quantité d'ions thiosulfate ajoutée à l'équivalence du dosage du diode.

Soit :
$$n_0(\text{ClO}^-) = \frac{C' \cdot V'_E}{2}$$

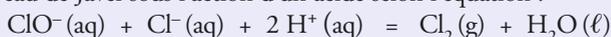
La concentration en ions hypochlorite de la solution diluée s'en déduit :

$$[\text{ClO}^-]_d = \frac{C' \cdot V'_E}{2V_0} = 5,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solution commerciale est dix fois plus concentrée :

$$[\text{ClO}^-]_{\text{com}} = 10 [\text{ClO}^-]_d = 0,53 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

e. Déterminons le volume de dichlore que pourrait libérer 1,00 L de cette eau de Javel sous l'action d'un acide selon l'équation :



La quantité de dichlore qui peut être libérée est égale à la quantité d'ions hypochlorite contenus dans $V_t = 1,00 \text{ L}$ de cette eau de Javel :

$$n(\text{Cl}_2) = n_0(\text{ClO}^-)$$

Or :
$$n_0(\text{ClO}^-) = [\text{ClO}^-]_{\text{com}} \cdot V_t$$

Soit :
$$n(\text{Cl}_2) = [\text{ClO}^-]_{\text{com}} \cdot V_t$$

Le volume de dichlore correspondant se déduit de l'équation des gaz parfaits :

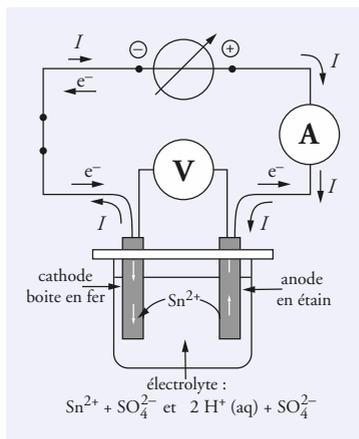
$$V(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}{p} = \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{com}} \cdot V_t \cdot R \cdot T}{p} = 0,012 \text{ m}^3 = 12 \text{ L}$$

Soit, d'après la définition du degré chlorométrique : **12 °chl**.

L'indication portée par la bouteille est donc correcte.

Aide

Travailler en unités S.I.



Aide

Pour prévoir les oxydations possibles à l'anode, faire l'inventaire des réducteurs initialement présents.

Pour prévoir les réductions possibles à la cathode, faire l'inventaire des oxydants initialement présents.

Ne jamais oublier que le solvant peut être mis en jeu.

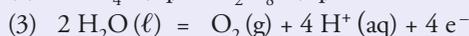
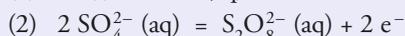
11 Étamage industriel de l'acier

1. Le schéma du montage expérimental nécessaire pour réaliser une électrolyse est représenté ci-contre.

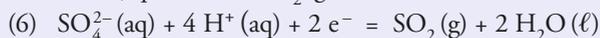
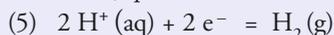
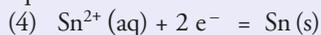
Dans la solution contenue dans l'électrolyseur, les porteurs de charge sont les ions.

- Les cations, Sn^{2+} et H^+ (aq), se déplacent dans le sens du courant imposé par le générateur ; ils vont donc vers la cathode.
- Les anions, SO_4^{2-} , se déplacent en sens inverse du courant ; ils vont donc vers l'anode.

2. Plusieurs oxydations peuvent se produire à l'anode ; elles ont pour équation :



Plusieurs réductions peuvent se produire à la cathode ; elles ont pour équation :



REMARQUE

(**) En fait, la concentration en ions étain (II) reste constante dans la solution car la réaction d'oxydation anodique forme, pendant une durée donnée, des ions Sn^{2+} en quantité égale à la quantité de Sn^{2+} consommée à la cathode.

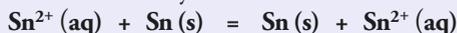
Aide

Revenir aux unités S.I. :
 t en s, S en m^2 , e en m,
 μ en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,
 M en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 I en A et \mathcal{F} en $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

RAPPEL

Prendre garde aux chiffres significatifs, Δt est déterminé par un produit. Sa précision est posée par celle de la donnée la moins précise, soit e et μ avec deux chiffres significatifs.

3. a. Comme les ions sulfate ne donnent aucune réaction et qu'aucun gaz ne se dégage aux électrodes, on peut considérer que la réaction (1) se produit à l'anode et que la réaction (4) se produit à la cathode. L'équation globale de l'électrolyse s'en déduit :



b. Établisons un tableau d'avancement pour la réduction cathodique. La concentration initiale en ions étain (II) est égale à :

$$[\text{Sn}^{2+}]_0 = \frac{n(\text{Sn}^{2+})}{V} = \frac{m(\text{SnSO}_4)}{V \cdot M(\text{SnSO}_4)} = \frac{t}{M(\text{SnSO}_4)}$$

$$[\text{Sn}^{2+}]_0 = 0,23 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Équation	Sn^{2+}	+	$2 e^-$	=	Sn
État initial (mol)	$0,23 \cdot V$				0
État en cours d'évolution (mol)	$0,23 \cdot V - y^{(**)}$				y

La quantité d'électrons échangés au cours de la transformation est reliée à l'avancement y de cette réaction : $n(e^-) = 2y$.

Or, cette quantité d'électrons est aussi reliée à la quantité d'électricité qui a circulé pendant la même durée : $Q = n(e^-) \cdot \mathcal{F}$.

L'avancement de la réaction s'en déduit : $y = \frac{Q}{2\mathcal{F}}$.

La quantité d'étain qui s'est déposée sur la boîte est donc égale à :

$$n(\text{Sn}) = y = \frac{Q}{2\mathcal{F}} = \frac{I \cdot \Delta t}{2\mathcal{F}}.$$

La masse d'étain correspondante s'en déduit : $m(\text{Sn}) = n(\text{Sn}) \cdot M(\text{Sn})$.

Le volume v du dépôt réalisé est le volume occupé par cette masse :

$$v = \frac{m(\text{Sn})}{\mu}.$$

Le dépôt s'est fait sur toute la surface S de la boîte, l'épaisseur du dépôt

s'en déduit : $e = \frac{v}{S} = \frac{m(\text{Sn})}{\mu \cdot S} = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M(\text{Sn})}{2\mathcal{F} \cdot \mu \cdot S}$.

D'où la durée Δt de l'électrolyse :

$$\Delta t = \frac{2\mathcal{F} \cdot \mu \cdot S \cdot e}{I \cdot M(\text{Sn})} = 1,5 \times 10^2 \text{ s} = \mathbf{2,5 \text{ min.}}$$

4. Si la durée nécessaire à la réalisation de ce dépôt est supérieure à celle qui vient d'être déterminée, c'est que des réactions parasites se produisent aux électrodes.

7

Vitesse d'une réaction chimique

LES OBJECTIFS

- Savoir déterminer la vitesse volumique d'une réaction chimique.
- Savoir déterminer le temps de demi-réaction d'un système.

LES OUTILS MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

- Connaître les propriétés de la fonction logarithme.
- Connaître la relation du gaz parfait $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ et la loi de Beer Lambert $A = \epsilon \cdot l \cdot c$.
- Connaître la relation entre la conductivité d'une solution et les concentrations des espèces ioniques.
- Savoir effectuer une régression linéaire.
- Savoir déterminer graphiquement la pente en un point de la courbe $x = f(t)$.

Exemple

À la température ordinaire :

- les réactions acido-basiques sont instantanées ;
- les réactions rédox sont souvent lentes ;
- la réaction d'estérification est infiniment lente.

1 Transformations lentes et rapides

La cinétique chimique est l'étude du déroulement temporel, c'est-à-dire en fonction du temps, des réactions chimiques.

La transformation d'un système chimique est dite :

- **instantanée** si l'évolution du système est si rapide que la réaction semble achevée à l'instant même où les réactifs entrent en contact ;
- **lente** lorsque l'évolution du système dure de quelques secondes à plusieurs minutes, voire plusieurs dizaines de minutes ;
- **infiniment lente** lorsque l'évolution du système ne peut être appréciée, même après plusieurs jours : le système correspondant est dit *cinétiquement inerte*.

2 Facteurs cinétiques

Les grandeurs qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelées des **facteurs cinétiques**. Les principaux facteurs cinétiques sont décrits ci-dessous.

• Les concentrations en réactifs

La vitesse d'évolution d'un système chimique est d'autant plus grande que les concentrations en réactifs sont plus importantes. En général, cette vitesse est indépendante des concentrations en produits de la réaction.

• La température

La vitesse d'évolution d'un système chimique augmente quand la température augmente.

RAPPEL

Trempe : une trempe désigne un refroidissement brutal que l'on fait subir à un système chimique dont on veut arrêter l'évolution. Si le refroidissement est suffisamment rapide, la vitesse de la réaction devient très vite négligeable et le système garde la composition qu'il avait à haute température. La trempe fige donc le système dans un état cinétiquement inerte.

- **La surface de contact**

Le facteur cinétique correspondant à un réactif solide est l'étendue de sa surface de contact avec les autres réactifs : la réaction est d'autant plus rapide que cette surface est grande.

- **L'éclairement, la nature du solvant, ...**

▶ Voir exercice n° 1

3 Catalyseurs

- Un **catalyseur** est un corps qui **accélère une réaction chimique spontanée** sans subir lui-même de modifications *permanentes*. L'action d'un catalyseur sur une réaction constitue une catalyse de cette réaction.

- Lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs, la catalyse est dite *homogène*. Lorsque le catalyseur appartient à une phase différente de celle des réactifs, la catalyse est dite *hétérogène*.

- Le mécanisme d'une réaction catalysée est différent de celui de la réaction non catalysée : la réaction globale, lente, est remplacée par plusieurs réactions rapides.

- Dans une catalyse homogène, la réaction se déroule dans tout le volume occupé par le système ; elle est d'autant plus rapide que la concentration du catalyseur est plus grande.

Dans une catalyse hétérogène, la réaction se déroule à la surface du catalyseur ; elle est d'autant plus rapide que la surface du catalyseur est plus grande.

- La catalyse est sélective : quand plusieurs réactions *spontanées* peuvent se dérouler à partir des mêmes réactifs, il est possible, grâce à un catalyseur convenablement choisi, d'accélérer *sélectivement* l'une de ces réactions.

▶ Voir exercices n°s 2 et 3

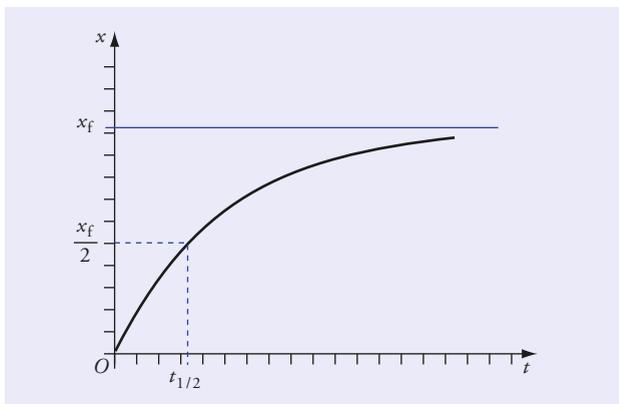
4 Temps de demi-réaction d'un système

Des dosages directs ou indirects (voir les *chapitres* 5 et 6), des mesures manométriques, conductimétriques ou spectrophotométriques (voir le *chapitre* 3) permettent de déterminer l'avancement x , ou l'avancement

volumique $x_V = \frac{x}{V}$, en fonction du temps.

Le *temps de demi-réaction* $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement parvienne à la moitié de sa valeur finale (doc. 1).

Dans un système caractérisé par un temps de demi-réaction $t_{1/2}$, l'évolution est quasi terminée au bout d'une durée de l'ordre de quelques $t_{1/2}$.



Doc. 1 Détermination graphique du *temps de demi-réaction* $t_{1/2}$.

▶ Voir exercice n° 4

5 Vitesse de réaction

La vitesse volumique v , à la date t_1 , d'une réaction se déroulant dans un volume V , est la valeur, à la date t_1 , de la dérivée *temporelle* (c'est-à-dire par rapport au temps) de l'avancement de la réaction, divisée par le volume V :

$$v(t_1) = \frac{1}{V} \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=t_1}$$

Lorsque le volume de la solution est constant :

$$v(t_1) = \frac{1}{V} \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=t_1} = \left(\frac{d\left(\frac{x}{V}\right)}{dt} \right)_{t=t_1} = \left(\frac{dx_V}{dt} \right)_{t=t_1}$$

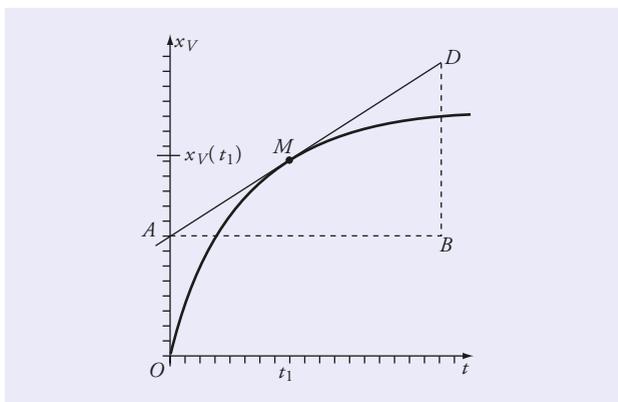
soit

$$v(t_1) = \left(\frac{dx_V}{dt} \right)_{t=t_1}$$

RAPPEL

La vitesse volumique de réaction est égale au quotient d'une quantité de matière par le produit d'un volume et d'un temps : on l'exprime en mole par litre et par seconde ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ou encore en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ou $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, selon la durée d'évolution du système étudié.

Dans ces conditions, la vitesse est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe $\frac{x}{V} = x_V = f(t)$ (doc. 2).



Doc. 2 Détermination graphique d'une vitesse volumique :

$$v(t_1) = \left(\frac{dx_V}{dt} \right)_{t_1} = \frac{BD}{AB}$$

➤ Voir exercices n^{os} 5 et 6

6 Interprétation microscopique des facteurs cinétiques

● Influence des concentrations en réactifs

Le nombre des chocs, par unité de temps et de volume, entre les molécules de deux espèces, diminue quand les concentrations de ces espèces diminuent. C'est la raison pour laquelle la vitesse des réactions chimiques décroît généralement au fur et à mesure de leur avancement.

● Influence de la température

Le nombre des chocs intermoléculaires par unité de temps et de volume et leur efficacité augmentent quand la température croît. C'est la raison pour laquelle la vitesse d'évolution d'un système chimique croît avec la température.

➤ Voir exercice n^o 11

REMARQUE

Un choc est dit efficace s'il en résulte une modification de la structure d'au moins une des espèces participantes.

Pour faire le point...

1 Réaction entre le cuivre et l'ion fer (III)

1. Établir l'équation de la réaction d'oxydation du cuivre par l'ion fer(III).
2. Quels sont les facteurs cinétiques de cette réaction ?
3. Établir un tableau d'avancement volumique et exprimer les concentrations en fonction de l'avancement volumique.
4. On mesure $[\text{Cu}^{2+}] = f(t)$. Comment peut-on en déduire la vitesse volumique de réaction v ?
5. On réalise quatre expériences en faisant réagir des solutions concentrées de chlorure de fer (III) sur du métal cuivre en excès. Dans ces conditions, la réaction est totale.

Les courbes (α), (β), (γ) et (δ) représentent $[\text{Cu}^{2+}] = f(t)$ dans quatre systèmes, notés (I), (II), (III) et (IV) :

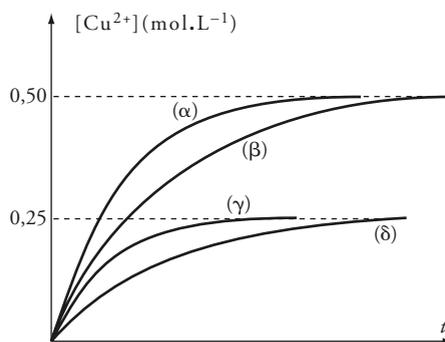
(I) $[\text{Fe}^{3+}](0) = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$;
excès de cuivre en tournure ;

(II) $[\text{Fe}^{3+}](0) = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$;
excès de cuivre en poudre ;

(III) $[\text{Fe}^{3+}](0) = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$;
excès de cuivre en tournure ;

(IV) $[\text{Fe}^{3+}](0) = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$;
excès de cuivre en tournure.

En justifiant la réponse, associer à chaque système, la courbe ci-contre qui lui correspond.



Conseils

- Utiliser les couples $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ et $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$.
- Tenir compte de l'état physique des réactifs.
- Utiliser le caractère total de la réaction pour déterminer $[\text{Cu}^{2+}]$ à la fin des différentes expériences.

2 Catalyse de la décomposition de H_2O_2

Le peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) H_2O_2 peut se décomposer selon la réaction d'équation :



Afin d'étudier cette réaction, dans certaines conditions expérimentales, on ajoute du chlorure de fer (III), orangé, à une solution d'eau oxygénée. On fait alors les cinq constatations suivantes :

- (α) il se produit un dégagement gazeux de dioxygène ;
- (β) ce dégagement gazeux commence lorsque l'on ajoute du fer(III) ;
- (γ) tant que dure le dégagement gazeux, la solution prend une teinte violette passagère ; elle reprend sa teinte orangée lorsque le dégagement gazeux cesse.
- (δ) lorsque le dégagement gazeux cesse, il suffit de verser à nouveau du peroxyde d'hydrogène pour que ce dégagement reprenne, ce phénomène pouvant se reproduire aussi souvent que l'on veut ;
- (ϵ) le pH ne varie pas.

1. Quelle est la définition d'un catalyseur ?
2. Parmi les cinq constatations faites ci-dessus, citer celles :
 - a. qui donnent des renseignements sur le bilan de la décomposition du peroxyde d'hydrogène ;

- b. qui montrent que le chlorure de fer (III) est un catalyseur de la réaction ;
 c. qui donnent des informations sur le mode d'action de ce catalyseur.
 Justifier chaque réponse.

Conseil

Rechercher les indications sur les produits de la réaction.

3 Effets catalytique et thermique

On s'intéresse à l'équilibre chimique correspondant à la réaction de synthèse, en phase gazeuse, du trioxyde de soufre SO_3 à partir de mélanges stœchiométriques de dioxyde de soufre et de dioxygène.

1. Écrire l'équation de cette réaction. Quels sont les facteurs cinétiques de cette réaction ?
 2. On a effectué trois expériences, à la même pression, mais en variant soit la température, soit la catalyse.

- Expérience 1 : $T = T_1$; pas de catalyseur.
- Expérience 2 : $T = T_2 > T_1$; pas de catalyseur.
- Expérience 3 : $T = T_1$; catalyseur.

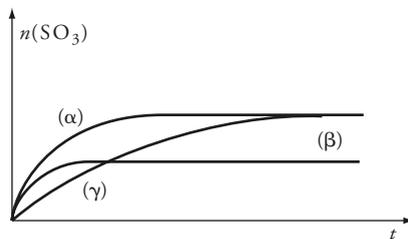
a. Le graphique ci-contre rassemble trois courbes (α), (β) et (γ) représentant les variations de $n(\text{SO}_3)$ en fonction du temps au cours de chacune de ces expériences.

Attribuer à chaque expérience la courbe qui lui correspond. Justifier.

b. On effectue une quatrième expérience en présence du catalyseur et à la température T_2 .

Peut-on situer sans ambiguïté la courbe (δ) correspondante sur le schéma ?

c. L'expérience montre qu'une réaction endothermique est favorisée par une élévation de température. La réaction étudiée est-elle exothermique ou endothermique ?



Conseil

Revoir si nécessaire l'action d'un catalyseur sur une réaction conduisant à un équilibre chimique.

4 Estérification

On réalise, à température constante, l'estérification d'un mélange d'éthanol et d'acide éthanoïque. Pour ce faire, on prépare une série d'ampoules scellées contenant chacune 1 mol d'éthanol et 1 mol d'acide éthanoïque. Ces ampoules sont portées à la température d'étude de la réaction (constante).

À une date déterminée, on arrête la réaction se produisant dans une ampoule et on détermine la quantité $n_A(t)$ d'acide restant par dosage à l'aide d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium. On obtient les résultats suivants :

Ampoule	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temps (h)	0	1	3	10	25	50	75	100	125
$n_A(t)$ (mol)	1,00	0,79	0,60	0,49	0,40	0,37	0,35	0,34	0,33

1. a. Écrire l'équation de cette réaction. Nommer l'ester obtenu.
 b. Par quel moyen peut-on arrêter la réaction se produisant dans une ampoule ?

2. Exprimer l'avancement $x(t)$ de la réaction en fonction de $n_A(t)$. Tracer la courbe représentant l'avancement de la réaction en fonction du temps. Quel facteur cinétique met-elle en évidence ?
3. En utilisant le graphique, déterminer le temps de demi-réaction.
4. a. Comment serait modifiée la courbe si on opérait en présence d'un peu d'acide sulfurique ?
b. Comment serait-elle modifiée si on opérait à une température supérieure ?

Conseils

- Penser aux facteurs cinétiques de la réaction.
- Utiliser le tableau pour déterminer x_f .
- Prendre en compte le caractère athermique de la réaction d'estérification.

5 Rôle catalytique des ions Fe^{2+}

On étudie la cinétique de la réaction lente mais totale des ions iodure avec les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pour donner des ions sulfate SO_4^{2-} et du diiode .

À l'instant $t = 0$, on prépare une solution aqueuse S en mélangeant un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution de concentration $C_1 = 0,80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'iodure de potassium KI avec un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution de concentration $C_2 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de peroxodisulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

La température étant maintenue constante, on effectue, à différents instants, des prélèvements dans cette solution S et on détermine la concentration en diiode formé.

On recommence la même expérience en ajoutant quelques gouttes d'une solution de sulfate de fer(II) dans la solution initiale. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous.

t (min)	0	2,5	5	10	15	20	30
$[\text{I}_2]$ (mmol · L ⁻¹) sans Fe^{2+}	0	9,5	17,2	29,6	38,7	45,7	55,8
$[\text{I}_2]$ (mmol · L ⁻¹) avec Fe^{2+}	0	15,0	27,0	46,5	61,0	72,7	91,2

1. a. Écrire l'équation de la réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate.
b. Chaque prélèvement effectué est immédiatement dilué avec de l'eau glacée avant le dosage. Pourquoi ?
2. Rappeler le principe du dosage permettant la détermination de la concentration en diiode. Quel est le réactif dosant ? Quelle est l'équation de la réaction de dosage ? Comment repère-t-on l'équivalence ? Quelle est la relation caractérisant l'équivalence ?
3. a. Représenter sur un même graphique les variations de $[\text{I}_2]$ en fonction du temps dans les deux expériences précédentes.
b. Montrer que ces courbes permettent de déterminer la vitesse volumique de la réaction.
4. a. Quel est le facteur cinétique mis en évidence par l'aspect de chacune des courbes ?
b. Quel est le facteur cinétique mis en évidence par la comparaison des deux courbes ? Conclure quant au rôle des ions Fe^{2+} .
5. Calculer les concentrations initiales en ions iodure et en ions peroxodisulfate dans la solution S . Définir, puis déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ dans les deux expériences.
6. Déterminer la vitesse volumique initiale de la réaction dans les deux expériences.

Conseils

- Revoir au chapitre 3, si nécessaire, l'iodométrie.
- Établir et utiliser le tableau d'avancement correspondant.
- Déterminer le réactif limitant pour calculer l'avancement volumique final.
- Revoir, si nécessaire, le document 2 de l'Essentiel. Tracer soigneusement les tangentes aux courbes.

6 Décomposition de la 1,1-diméthylhydrazine

La 1,1-diméthylhydrazine ou diméthylhydrazine asymétrique (DMHA) a pour formule $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Elle est utilisée comme combustible dans les moteurs-fusées du deuxième étage du lanceur européen Ariane. Or, à température élevée, la DMHA se décompose en diazote et en méthane. Pour étudier la vitesse de cette décomposition, on réalise, à température ambiante, un mélange constitué de 1 % en mole de DMHA et de 99 % d'argon, gaz non réactif. Ce mélange est porté brusquement, de la température ambiante à la température de 1 060 K, sous l'effet d'une onde de choc. Par une méthode optique, on mesure, à température et volume constants, la concentration C de la DMHA à différents instants de date t :

t (μs)	0	90	180	270	360
C ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	0,227	0,125	0,068	0,0375	0,0205
$x_V = \frac{x}{V}$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)					

- Établir l'équation de la réaction de décomposition de la DMHA, avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.
- a. Établir un tableau d'avancement et en déduire l'expression de l'avancement volumique de la réaction, $x_V = \frac{x}{V}$.
b. En utilisant éventuellement un tableur, compléter le tableau ci-dessus et tracer la courbe donnant l'avancement volumique de la réaction en fonction du temps.
c. Quel est le facteur cinétique mis en évidence par l'aspect de la courbe ?
- Définir et déterminer le temps de demi-réaction, sachant que, dans ces conditions, la 1,1-diméthylhydrazine se décompose totalement. Au bout de combien de temps la réaction sera-t-elle pratiquement achevée ?
- a. Déterminer la vitesse volumique de réaction à $t = 0$ et à $t = t_{1/2}$, puis calculer la valeur du quotient $\frac{v(0)}{v(t_{1/2})}$.
b. Comparer avec les quotients $\frac{C(0)}{C(t_{1/2})}$. Commenter le résultat obtenu.

 Voir aussi l'exercice 7

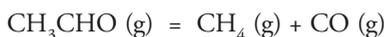
Conseils

- Déterminer d'abord l'avancement final.
- Utiliser le fait que V est constant ; tracer soigneusement les tangentes à la courbe.

Pour s'entraîner...

7 Décomposition de l'éthanal

En phase gazeuse, l'éthanal CH_3CHO se décompose à température élevée, suivant la réaction d'équation :



La cinétique de cette réaction a été étudiée en introduisant dans un récipient de volume V cons-

tant, préalablement vidé, une quantité a d'éthanal, puis en mesurant à température constante la pression totale p_t dans le récipient en fonction du temps. Une étude conduite à 507 °C donne les résultats suivants :

t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
p_t (kPa)	24,00	28,00	30,85	33,00	34,67	37,09	38,77	40,00	40,95	41,69	42,29	42,79	43,20

1. Exprimer la quantité totale de matière gazeuse n_g à un instant t en fonction de a et de l'avancement $x(t)$.

2. a. Exprimer l'avancement volumique $\frac{x(t)}{V}$ en fonction de la température T et des pressions p_t et de $p(0)$.

b. Pourquoi est-il nécessaire de maintenir constante la température pour suivre cette réaction par manométrie ?

c. Exprimer numériquement $\frac{x(t)}{V}$ en fonction de p_t . En déduire les concentrations des différentes espèces pour $t = 50$ min.

3. a. Tracer la courbe $p_t = f(t)$.

b. Définir la vitesse volumique de réaction. L'exprimer en fonction de la dérivée $\frac{dp_t}{dt}$.

c. Déterminer la vitesse volumique de réaction à $t = 0$.

4. a. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Quelle est la valeur de la pression totale p_t pour $t = t_{1/2}$? Déterminer graphiquement $t_{1/2}$.

b. Par analogie avec le temps de demi-réaction, définir le temps de trois quarts de réaction, $t_{3/4}$. Déterminer graphiquement $t_{3/4}$.

5. Déterminer la vitesse volumique de réaction à $t = t_{1/2}$ et à $t = t_{3/4}$, puis calculer la valeur des quotients $\frac{v(0)}{v(t_{1/2})}$ et $\frac{v(t_{1/2})}{v(t_{3/4})}$. Comparer avec les quotients $\frac{C(0)}{C(t_{1/2})}$ et $\frac{C(t_{1/2})}{C(t_{3/4})}$. Commenter le résultat obtenu.

Conseils

- Établir et utiliser le tableau d'avancement correspondant.
- Appliquer l'équation du gaz parfait à l'instant initial ($t = 0$, $p = p(0)$) et à l'instant t .
- Déterminer graphiquement $\frac{dp}{dt}$, puis relier la vitesse à $\frac{dp}{dt}$ grâce aux résultats de la question 2.a.

8 Hydrolyse du 2-iodo-2-méthylpropane

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction totale entre l'eau et le 2-iodo-2-méthylpropane. Pour cela, on place sur un agitateur magnétique un bécher contenant 80 mL d'un mélange d'eau et de propanone, on y introduit la cellule conductimétrique, puis on ajoute 20 mL d'une solution de 2-iodo-2-méthylpropane à 100 mmol · L⁻¹ dans la propanone tout en déclenchant le chronomètre.

1. a. Écrire la formule du 2-iodo-2-méthylpropane. Il sera par la suite noté plus simplement RI.

b. Écrire l'équation de la réaction qui se produit. Justifier l'emploi de la conductimétrie pour suivre son déroulement.

2. a. Exprimer la conductance $G(t)$ de la solution en fonction de la conductance initiale $G(0)$, de la constante de la cellule k du conductimètre, de la composition de la solution et des conductivités ioniques molaires, $\lambda(\text{H}^+)$, et $\lambda(\text{I}^-)$, supposée connues.

b. Déterminer C_0 , la concentration initiale en RI, dans le mélange réactionnel. Faire un tableau d'avancement volumique et exprimer la conductance $G(t)$ en fonction de G_0 et de l'avancement volumique x_V de la réaction.

3. On relève dans le tableau ci-dessous les valeurs de la conductance $G(t)$.

t (s)	0	29	60	80	100	120	180	250	300	400	500	600
$G(t)$ (μS)	3,1	245,2	408,9	498,1	571,8	620,9	729,19	790,7	813	833,2	839,8	842
$x_V(t)$												

Mais dans un mélange d'acétone et d'eau, les conductivités molaires ioniques $\lambda(\text{H}^+)$ et $\lambda(\text{I}^-)$ ne sont pas connues et il n'est pas possible de calculer l'avancement volumique x_V à partir de la relation du 2. On procède donc de la manière décrite ci-dessous.

a. On dispose d'un mélange préparé depuis plusieurs jours et on peut admettre que la réaction y est achevée. Sa conductance, notée $G(\infty)$, est égale à $843 \mu\text{S}$. Exprimer $G(\infty)$ en fonction de $G(0)$ et de l'avancement volumique final.

b. Établir l'expression de $x_V(t)$ en fonction de $(G(t) - G(0))$, $(G(\infty) - G(0))$ et de C_0 .

4. a. En utilisant un tableur, compléter le tableau ci-dessus, puis tracer la courbe représentant $x_V(t)$.

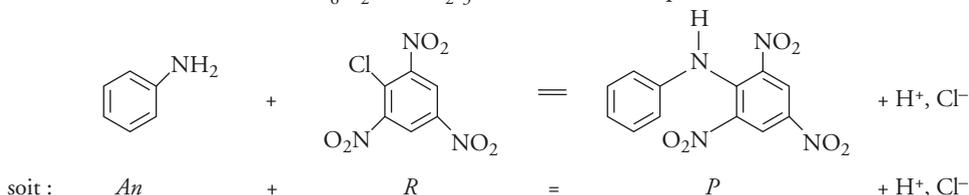
b. Déterminer le temps de demi-réaction et la vitesse initiale de la réaction.

Conseils

- Utiliser les lois des solutions diluées.
- Tenir compte des proportions des réactifs en présence.

9 Réaction de l'aniline

À température ordinaire, en solution aqueuse, l'aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ noté An réagit avec le 1-chloro-2,4,6-trinitrobenzène $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)_3$ noté R suivant l'équation :



La réaction est totale. La cinétique de la réaction est suivie par spectrophotométrie avec un appareillage permettant l'étude des réactions rapides.

1. À 430 nm, seul absorbe le produit de la réaction, noté P . Rappeler la loi de Beer-Lambert et montrer que la mesure de l'absorbance de la solution permet de suivre l'avancement de la réaction.

2. a. Définir la vitesse volumique de la réaction, en supposant que le volume du mélange ne varie pas au cours de la réaction.

b. Définir le temps de demi-réaction.

3. Trois études cinétiques ont été réalisées à 298 K sur des solutions aqueuses, contenant initialement le composé R à une concentration voisine de $0,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans chaque expérience, on a fait varier la concentration initiale de l'aniline $[An]_0$ dans les proportions suivantes :

Expérience	1	2	3
$[An]_0$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,200	0,100	0,050

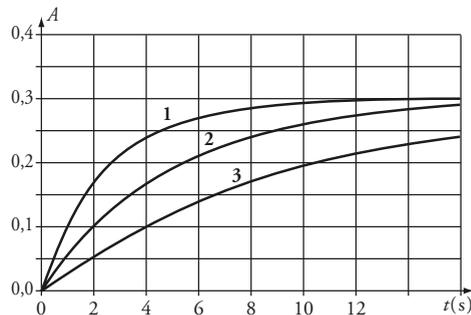
Toutes les manipulations ont été réalisées avec le même appareillage. Les courbes donnant l'absorbance A de la solution en fonction du temps sont reproduites ci-dessous.

a. Comparer la valeur finale de l'absorbance A dans les expériences 2 et 3 avec la valeur finale de l'absorbance A dans l'expérience 1. Justifier la réponse.

b. Peut-on déterminer les vitesses volumiques à partir de ces courbes ? Justifier la réponse.

c. Au cours d'une expérience, comment varie la vitesse volumique ? Quel est le facteur cinétique ainsi mis en évidence ?

d. Peut-on comparer les différentes vitesses volumiques initiales à partir de ces courbes ? Quel est le facteur cinétique ainsi mis en évidence ?



4. a. Peut-on déterminer les temps de demi-réaction à partir de ces courbes ? Justifier la réponse.

b. Au bout de quelle durée l'expérience 1 est-elle terminée ? Comparer cette durée au temps de demi-réaction.

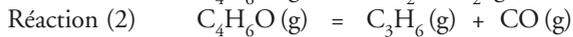
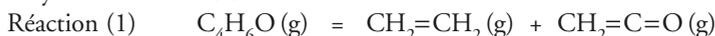
c. Si on admet que l'évolution des systèmes 2 et 3 suit une loi analogue, au bout de quelles durées les expériences correspondantes seront-elles terminées ?

Conseils

- Comparer l'avancement final dans les trois expériences, en tenant compte de la composition initiale des différents mélanges.
- Rechercher les points communs et les différences entre les trois expériences.

10 Réactions jumelles

À température élevée, la cyclobutanone C_4H_6O peut se décomposer selon deux réactions « jumelles » : la réaction (1) fournit un mélange équimolaire d'éthène (ou éthylène) C_2H_4 et de cétène CH_2CO ; la réaction (2) fournit un mélange équimolaire de cyclopropane C_3H_6 et de monoxyde de carbone CO .



Le mélange réactionnel gazeux est analysé par chromatographie en phase gazeuse. Lors d'une expérience conduite à 656 K, avec une concentration initiale de $6,5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$, on obtient les résultats suivants :

t (h)	2	4	6	8	10	14	20	24	32	36	50	60
$[C_2H_4]$ ($\text{mmol} \cdot L^{-1}$)	0,87	1,61	2,23	2,755	3,20	3,89	4,57	4,864	5,225	5,33	5,52	5,562
$[CO]$ ($\text{mmol} \cdot L^{-1}$)	0,14	0,26	0,36	0,444	0,516	0,63	0,74	0,785	0,843	0,86	0,89	0,90

1. Faire un tableau d'avancement volumique en notant x_{V_1} et x_{V_2} les avancements volumiques des deux réactions.

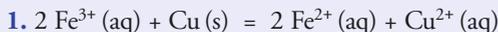
2. Tracer les courbes donnant x_{V_1} et x_{V_2} en fonction du temps t . En déduire la vitesse volumique des réactions (1) et (2) pour $t = 0$.

3. En déduire la valeur de $d[C_4H_6O] / dt$ à cet instant.

Conseil

Exprimer d'abord $[C_4H_6O]$ en fonction de x_{V_1} et x_{V_2} .

1 Réaction entre le cuivre et l'ion fer (III)



2. Les facteurs cinétiques de cette réaction sont la concentration en ions fer (III) $[\text{Fe}^{3+}]$, la surface de contact entre la solution et le métal cuivre et la température.

3.

Équation	$2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) = 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$			
Concentration à $t = 0$	$[\text{Fe}^{3+}](0)$	solide en excès	0	0
Concentration à $t > 0$	$[\text{Fe}^{3+}](0) - \frac{2x}{V}$	solide en excès	$\frac{2x}{V}$	$\frac{x}{V}$

Seules les concentrations des espèces dissoutes sont définies :

$$[\text{Fe}^{3+}](t) = [\text{Fe}^{3+}](0) - 2x_V(t); [\text{Fe}^{2+}](t) = 2x_V(t); [\text{Cu}^{2+}](t) = x_V(t).$$

4. Il suffit de tracer la courbe $[\text{Cu}^{2+}] = f(t)$ et de tracer les tangentes : $\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt}$ représente la pente de la tangente à la courbe $[\text{Cu}^{2+}] = f(t)$.

$$v = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dx}{dt} \right); \text{ à volume constant } \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dx}{dt} \right) = \left(\frac{d\left(\frac{x}{V}\right)}{dt} \right) = \frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt}.$$

5. Dans les quatre systèmes, l'ion fer (III) est le réactif limitant. La réaction étant totale, la valeur finale de $x_V(t)$ dans tous les systèmes est égale à sa valeur maximale, soit :

$$x_{V,f} = \frac{[\text{Fe}^{3+}](0)}{2}.$$

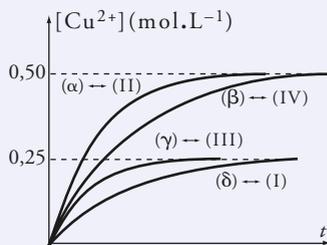
Ceci permet d'associer les courbes (α ; β) aux systèmes (II ; IV) tandis que les courbes (γ ; δ) correspondent aux systèmes (I ; III).

- Les systèmes (I) et (III) ont la même composition initiale : la vitesse initiale est d'autant plus grande que la température est élevée. On peut donc associer la courbe (δ) avec le système (I) et la courbe (γ) avec le système (III) (voir les courbes ci-contre).

- Les systèmes (II) et (IV) sont à la même température mais diffèrent par l'état de division du métal cuivre : la vitesse initiale est d'autant plus grande que la surface de contact entre le métal et la solution est plus grande. On peut donc associer la courbe (α) avec le système (II) et la courbe (β) avec le système (IV).

RAPPEL

Correspondance entre les courbes et les expériences :



REMARQUE

La réaction de décomposition de l'eau oxygénée est une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu les couples $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$

2 Catalyse de la décomposition de H_2O_2

1. Un catalyseur est un corps qui accélère une réaction chimique spontanée sans subir lui-même de modifications permanentes.

2. a. Les constatations (α) et (ϵ) donnent des renseignements sur le bilan de la décomposition du peroxyde d'hydrogène : les ions H^+ ne sont ni produits ni consommés et il se forme du dioxygène.

b. Les observations montrant que le chlorure de fer (III) est un catalyseur de la réaction sont les suivantes :

– d'après (β), la réaction, très lente en l'absence de Fe^{3+} , devient rapide en sa présence ;

– d'après (δ), les ions Fe^{3+} n'ont pas subi de modifications *permanentes*.

c. D'après (γ), une espèce nouvelle de couleur violette se forme au cours de la réaction, puis disparaît.

3 Effets catalytique et thermique

1. L'équation de la réaction s'écrit : $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{SO}_3(\text{g})$
 Ses facteurs cinétiques sont les concentrations des réactifs, la température et la présence éventuelle de catalyseurs.

2. a. Un catalyseur ne modifie pas la composition d'un état d'équilibre chimique : $n_f(\text{SO}_3)$ est donc le même dans les expériences 1 et 3 qui sont associées aux courbes (α) et (γ) (voir les courbes ci-contre).

Un catalyseur permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre final : la courbe (α) correspond donc à l'expérience 3 et la courbe (γ) à l'expérience 1.

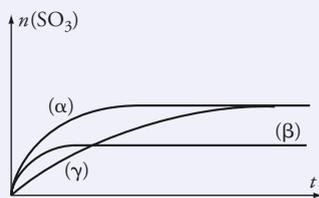
La courbe (β) correspond donc à l'expérience 2 : $n_f(\text{SO}_3)$ est plus faible que dans les expériences conduites à la température T_1 , mais l'état final est atteint plus rapidement.

b. La courbe (δ) décrivant cette expérience aurait la même asymptote que (β) mais la limite serait atteinte plus rapidement.

c. Une élévation de température de T_1 à T_2 provoque une diminution de $n_f(\text{SO}_3)$: la réaction est défavorisée ; elle est donc exothermique.

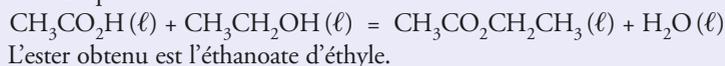
RAPPEL

Évolution temporelle de mélanges stœchiométriques de $\text{SO}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})$:



4 Estérification

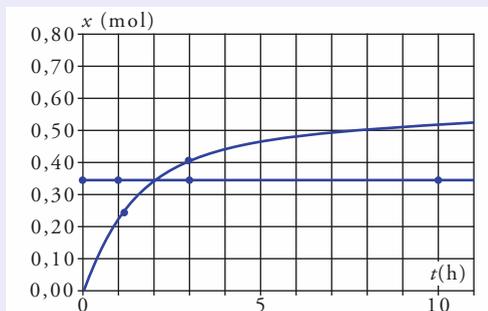
1. a. L'équation de cette réaction s'écrit :



b. On effectue un refroidissement brusque et une dilution du mélange. On réalise ainsi une *trempe* en agissant sur deux facteurs cinétiques : les concentrations en réactifs et la température.

2. L'avancement $x(t)$ de la réaction se calcule par la relation :

$$x(t) = n_A(0) - n_A(t).$$



La courbe représentant $x(t)$ met en évidence le facteur concentration : la réaction se produit de plus en plus lentement car les concentrations des réactifs diminuent.

3. La réaction n'est pas totale et conduit à un *équilibre chimique* où coexistent réactifs et produits. Le tableau montre que $x_f \approx 0,67$.

$$\text{Pour } t = t_{1/2} : \quad x(t) = \frac{x_f}{2} = 0,335 \text{ mol.}$$

On lit sur la courbe : $t_{1/2} = 2 \text{ h.}$

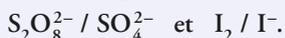
4. a. Si on opérât en présence d'un peu d'acide sulfurique, la courbe serait au-dessus de la courbe tracée, mais admettrait la même asymptote horizontale d'ordonnée 0,67.

En effet, l'acide est un catalyseur de la réaction et la réaction serait donc plus rapide ; la limite serait la même car un catalyseur est sans action sur la composition d'un état d'équilibre.

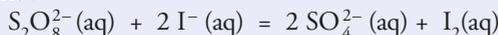
b. Si on opérât à une température supérieure, il en serait de même. En effet, la réaction étant athermique, la température est sans action sur la composition d'un état d'équilibre. En revanche, elle reste un facteur cinétique et l'état d'équilibre serait donc atteint plus rapidement.

Aide

L'oxydation des ions iodure et les ions peroxodisulfate met en jeu les couples

5 Rôle catalytique des ions Fe^{2+}

1. a. L'équation de la réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate s'écrit :



b. Cette opération constitue une *trempe*. La trempe met en jeu les facteurs cinétiques « concentration », car il y a dilution et « température », car on utilise de l'eau glacée. Elle stoppe la réaction entre $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et I^- ce qui permet la détermination précise de $[\text{I}_2]$ à la date du prélèvement.

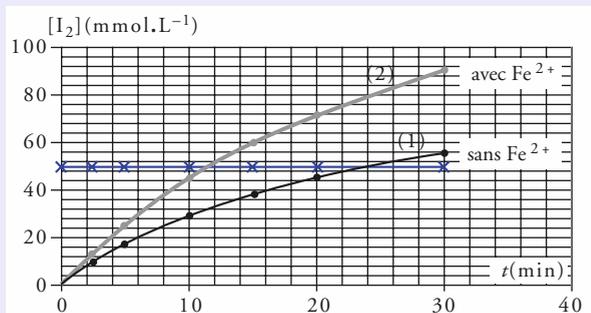
2. Le diiode peut être dosé par l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ selon la réaction d'équation :



Le diiode donnant à la solution sa couleur jaune, la disparition du diiode à l'équivalence est mise en évidence par la décoloration de la solution. À l'équivalence :

$$2 n(\text{I}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V_E.$$

3. a. Variations de $[\text{I}_2]$ en fonction du temps.



b. D'après l'équation de la réaction : $[I_2](t) = x_V(t)$.

Donc :
$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{dx_V}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt}.$$

4. a. Chacune des courbes représentées en 3. a. croît de plus en plus lentement. Le facteur cinétique ainsi mis en évidence est la concentration des réactifs $S_2O_8^{2-}$ et I^- : la vitesse décroît car les concentrations des réactifs diminuent.

b. Pour une même durée, la courbe (2) est toujours au-dessus de la courbe (1). Le facteur cinétique mis en évidence est le rôle des ions Fe^{2+} , car les deux systèmes initiaux ne diffèrent que par la présence de ces ions. La réaction étant plus rapide en présence d'ions Fe^{2+} , ces ions sont des catalyseurs de la réaction.

5. $[I^-]_0 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

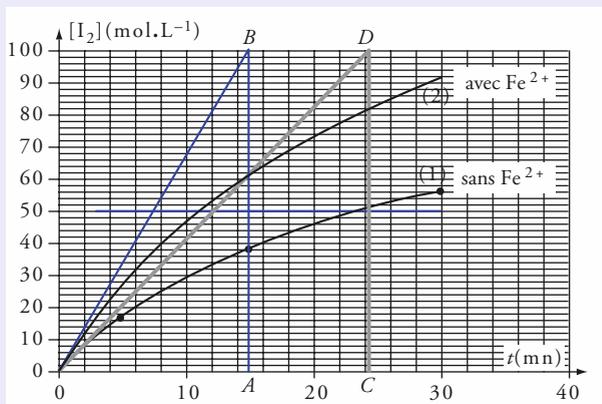
Le mélange initial n'est pas stœchiométrique et $S_2O_8^{2-}$ constitue le réactif limitant. La réaction étant totale :

$$x_{V,f} = [S_2O_8^{2-}]_0.$$

Pour $t = t_{1/2}$:

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{2} = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [I_2] = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On trace l'horizontale d'ordonnée $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on détermine les abscisses de ses points d'intersection avec les deux courbes (voir la figure ci-dessous).



On obtient ainsi :

sans Fe^{2+} : $t_{1/2} = 24 \text{ min}$; avec Fe^{2+} : $t_{1/2} = 11 \text{ min}$.

6. Sur un graphique donnant $x_V(t)$, la valeur de la vitesse de la réaction à la date t_1 est donnée par le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse t_1 .

On trace donc les tangentes, pour $t = 0 \text{ min}$, aux deux courbes représentant $[I_2](t) = x_V(t)$ (voir la figure ci-dessus).

On lit sur le graphique :

$$\bullet \text{ avec } \text{Fe}^{2+}: \quad v(0) = \left(\frac{d[\text{I}_2]}{dt} \right)_{t=0} = \frac{AB}{OA} = \frac{100}{14,8}$$

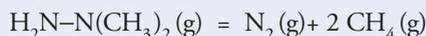
$$v(0) = 7,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

$$\bullet \text{ sans } \text{Fe}^{2+}: \quad v(0) = \left(\frac{d[\text{I}_2]}{dt} \right)_{t=0} = \frac{CD}{OC} = \frac{100}{24,2}$$

$$v(0) = 4,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

6 Décomposition de la 1,1-diméthylhydrazine

1. L'équation de la réaction s'écrit :



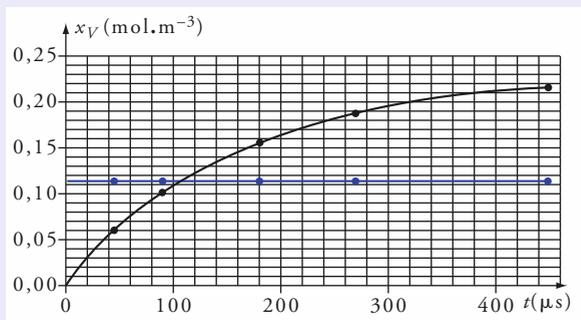
2. a. Le tableau d'avancement correspondant est le suivant :

Espèces	$\text{H}_2\text{N}_2(\text{CH}_3)_2$	$=$	N_2	$+$	2CH_4
Quantité à $t = 0$	n_0		0		0
Quantité à $t > 0$	$n_0 - x(t)$		$x(t)$		$2x(t)$
Concentration à $t > 0$	$C(t) = \frac{n_0 - x(t)}{V} = C_0 - x_V(t)$		$\frac{x(t)}{V} = x_V(t)$		$\frac{2x(t)}{V} = 2x_V(t)$

On en déduit : $x_V(t) = C_0 - C(t)$.

b. On peut, grâce au résultat précédent, compléter le tableau et tracer la courbe représentée ci-dessous.

t (μs)	0	45	90	180	270	360	450
$x_V(t)$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	0	0,059	0,102	0,159	0,1895	0,2065	0,216



c. La croissance de la courbe est de moins en moins rapide, ce qui traduit une diminution de la vitesse de la réaction. Cette diminution est due à la diminution de la concentration du seul réactif, la DMHA.

3. La DMHA se décomposant totalement, l'avancement volumique final $x_{V,f}$ est égal à l'avancement volumique maximal : $x_{V,f} = C_0$.

Par définition :

$$x_V(t_{1/2}) = \frac{x_{V,f}}{2}.$$

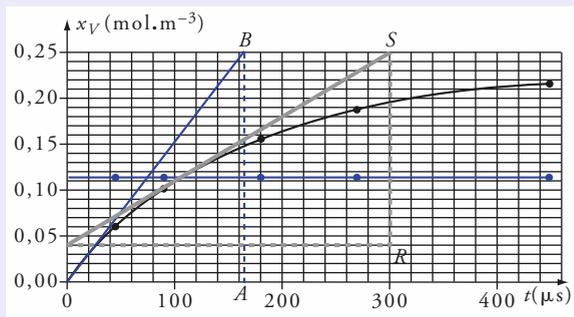
Donc :

$$x_V(t_{1/2}) = \frac{C_0}{2} = 0,114 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}.$$

On trace l'horizontale d'ordonnée $0,114 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et on détermine l'abscisse du point d'intersection avec la courbe représentée ci-dessous ; on obtient ainsi :

$$t_{1/2} \approx 105 \text{ } \mu\text{s}.$$

La réaction est pratiquement achevée pour $t \approx 7 t_{1/2} \approx 7,3 \times 10^2 \text{ } \mu\text{s}$.



4. Sur le graphique donnant $x_V(t)$, la valeur de la vitesse de la réaction à la date t_1 est donnée **par le coefficient directeur** de la tangente à la courbe au point d'abscisse t_1 .

On trace les tangentes à la courbe représentative de $x_V(t)$ pour $t = 0 \text{ s}$ et $t = 105 \text{ } \mu\text{s}$. (voir la figure ci-dessus).

On lit sur le graphique :

$$v(0) = \frac{AB}{OA} = \frac{0,25}{175} = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \mu\text{s}^{-1};$$

$$v(t_{1/2}) = \frac{RS}{PR} = \frac{(0,25 - 0,04)}{300} = 0,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \mu\text{s}^{-1};$$

$$\text{soit : } v(0) = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \mu\text{s}^{-1} = \mathbf{1,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$\text{et : } v(t_{1/2}) = 0,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \mu\text{s}^{-1} = \mathbf{0,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}.$$

$$\text{Formons le quotient des deux vitesses : } \frac{v(0)}{v(t_{1/2})} = 2.$$

$$\text{Or, d'après le tableau d'avancement, } C(t_{1/2}) = \frac{C_0}{2}, \text{ soit } \frac{C(0)}{C(t_{1/2})} = 2.$$

$$\text{On a donc : } \frac{v(0)}{v(t_{1/2})} = \frac{C(0)}{C(t_{1/2})}.$$

Ce résultat semble indiquer que **la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du seul réactif, la DMHA.**

Remarque : il serait nécessaire de vérifier la généralité de cette relation en prenant d'autres points sur la courbe.

Aide

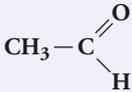
- $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$;
donc $1 \text{ m}^{-3} = 10^{-3} \text{ L}^{-1}$.

- $1 \text{ } \mu\text{s} = 10^{-6} \text{ s}$;
donc $1 \text{ } \mu\text{s}^{-1} = 10^6 \text{ s}^{-1}$.

- $1 \text{ m}^{-3} \cdot \mu\text{s}^{-1}$
= $10^{-3} \text{ L}^{-1} \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
= $10^3 \text{ L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

RAPPEL

Formule semi-développée de l'éthanal :



7 Décomposition de l'éthanal

1. On établit d'abord un tableau d'avancement :

Espèce	CH ₃ CHO (g)	CH ₄ (g)	CO (g)	Total gaz
Quantité à $t = 0$	a	0	0	a
Quantité à $t > 0$	$a - x$	x	x	$a + x$

Donc :
$$n_g(t) = a + x(t).$$

2. a. D'après l'équation du gaz parfait : $p(0) = a \cdot \frac{R \cdot T}{V}$

et :
$$p(t) = (a + x(t)) \cdot \frac{R \cdot T}{V} = p(0) + x(t) \cdot \frac{R \cdot T}{V};$$

soit :
$$\frac{x(t)}{V} = \frac{p(t) - p(0)}{R \cdot T}.$$

b. Pour que la pression $p(t)$ soit proportionnelle à la quantité de gaz $n_g(t)$, il faut que T et V soient constants.

c. Avec $p(t)$ en kPa :
$$\frac{x(t)}{V} = \frac{(p(t) - 24,0) \times 10^3}{8,314 \times (507 + 273)};$$

$$\frac{x(t)}{V} = (0,154 p(t) - 3,70) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = \mathbf{(0,154 p(t) - 3,70) \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

Pour $t = 0 \text{ min}$:
$$\frac{x(t)}{V} = 0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1};$$

on en déduit :

$$[\text{CH}_3\text{CHO}] = \frac{a}{V} = \frac{p(0)}{R \cdot T} = 3,70 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Pour $t = 50 \text{ min}$:
$$\frac{x(t)}{V} = 2,47 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = [\text{CH}_4] = [\text{CO}];$$

$$[\text{CH}_3\text{CHO}] = \frac{p(0)}{R \cdot T} = \frac{x(t)}{V} = 1,23 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

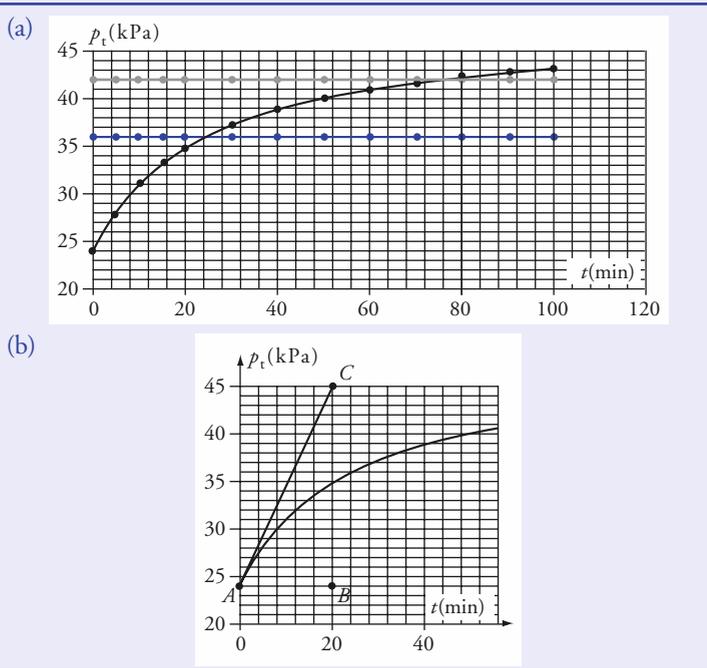
3. a. La courbe $p_t = f(t)$ est représentée ci-après en (a).

b.
$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{d\left(\frac{x}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{dp_t}{dt}.$$

c. On trace la tangente à la courbe représentative de $p_t(t)$ pour $t = 0$. En procédant comme aux exercices 5 et 6, on obtient la courbe représentée ci-après en (b).

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{t=0} = 0,95 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Soit : $v = 0,147 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1} = 0,147 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$



$$v(0) = \frac{AB}{BC} = \frac{20}{45} = 24 = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \mu\text{s}^{-1}.$$

4. a. Pour $t_{1/2}$:
$$\frac{x(t)}{V} = \frac{1}{2} \cdot \frac{x_f}{V} = \frac{1}{2} \cdot \frac{a}{V}.$$

Donc :
$$p(t_{1/2}) = \left(a + \frac{a}{2}\right) \cdot \frac{R \cdot T}{V} = \frac{3}{2} p(0) = 36 \text{ kPa}.$$

On lit sur le graphique : $t_{1/2} = 24 \text{ min}.$

b. Pour $t_{3/4}$:
$$\frac{x(t)}{V} = \frac{3}{4} \cdot \frac{a}{V}.$$

Donc :
$$p(t_{3/4}) = \left(a + \frac{3a}{4}\right) \cdot \frac{R \cdot T}{V} = \frac{7}{4} p(0) = 42 \text{ kPa}.$$

On lit sur le graphique : $t_{3/4} = 73 \text{ min}.$

5.
$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{t=t_{1/2}} = 0,25 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1};$$

soit : $v(t_{1/2}) = 0,038 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1} = 0,038 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{t=t_{3/4}} = 0,063 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1};$$

soit : $v(t_{3/4}) = 0,0097 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1} = 0,0097 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$

SUP

Cette relation peut être traduite par la formule :

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^2.$$

On dit alors que la réaction est d'ordre 2 par rapport à l'éthanal.

$$\frac{C(0)}{C(t_{1/2})} = 2 \text{ et } \frac{v(0)}{v(t_{1/2})} = \frac{0,15}{0,038} \approx 3,9;$$

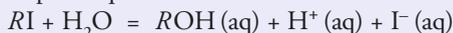
$$\frac{C(t_{1/2})}{C(t_{3/4})} = 2 \text{ et } \frac{v(t_{1/2})}{v(t_{3/4})} = \frac{0,038}{0,0097} \approx 3,9.$$

La vitesse volumique de la réaction est proportionnelle au carré de la concentration en éthanal.

8 Hydrolyse du 2-iodo-2-méthylpropane

1. a. La formule du 2-iodo-2-méthylpropane est : $(\text{CH}_3)_3\text{C-I}$.

b. La réaction a pour équation :



2. La conductance G de la portion de solution comprise entre les plaques de la cellule de mesure est proportionnelle à la conductivité de la solution : $G = k \cdot \sigma$, en notant k , la constante de la cellule.

Soit σ_0 et $\sigma(t)$ les conductivités initiale et au temps t , on a :

$$\sigma(t) = \sigma(0) + \lambda(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+](t) + \lambda(\text{I}^-) \cdot [\text{I}^-](t).$$

On a alors : $G(t) = k \cdot [\sigma(0) + \lambda(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+](t) + \lambda(\text{I}^-) \cdot [\text{I}^-](t)]$
 $= G(0) + k \cdot [\lambda(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+](t) + \lambda(\text{I}^-) \cdot [\text{I}^-](t)].$

b. Après la dilution par 5 lors du mélange des deux solutions :

$$C_0 = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Le tableau d'avancement du système est le suivant :

Équation	RI	+ H ₂ O	= ROH	+ H ⁺	+ I ⁻
Concentration à $t = 0$	C_0	excès	0	0	0
Concentration à $t > 0$	$C_0 - x_V(t)$	excès	$x_V(t)$	$x_V(t)$	$x_V(t)$

D'après ce tableau : $[\text{H}^+](t) = [\text{I}^-](t) = x_V(t)$.

D'où : $G(t) = G(0) + k \cdot (\lambda(\text{H}^+) + \lambda(\text{I}^-)) \cdot x_V(t)$.

3. a. La réaction étant totale, l'avancement volumique final est égal à C_0 .

On a donc : $G(\infty) = G(0) + k \cdot (\lambda(\text{H}^+) + \lambda(\text{I}^-)) \cdot C_0$.

b. On dispose alors de deux relations :

$$G(t) - G(0) = k \cdot (\lambda(\text{H}^+) + \lambda(\text{I}^-)) \cdot x_V(t)$$

$$G(\infty) - G(0) = k \cdot (\lambda(\text{H}^+) + \lambda(\text{I}^-)) \cdot C_0$$

Leur quotient membre à membre fournit :

$$x_V(t) = \left(\frac{G(t) - G(0)}{G(\infty) - G(0)} \right) \cdot C_0$$

4. a. On obtient ainsi la tableau suivant et la courbe représentée ci-après.

t (s)	0	29	60	80	100	120	180	250	300	400	500	600
$G(t)$ (μS)	3,1	245,2	408,9	498,1	571,8	620,9	729,2	790,7	813	833,2	839,8	842
$x_V(t)$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,00	5,76	9,66	11,79	13,54	14,71	17,29	18,75	19,29	19,77	19,92	19,98

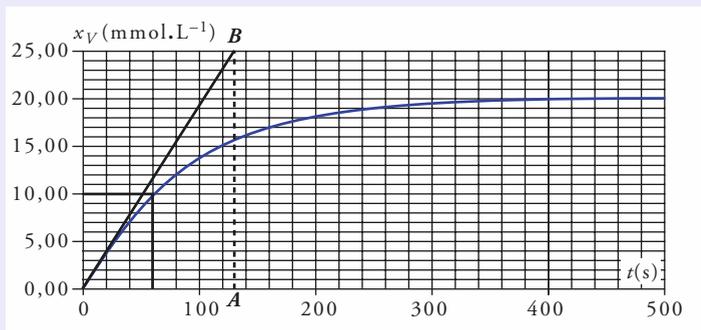
b. Pour $t = t_{1/2}$, $x_V = \frac{x_{V,f}}{2}$, soit $x = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

En traçant l'horizontale d'ordonnée $x_V = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, on trouve :

$$t_{1/2} = 62 \text{ s}.$$

En traçant la tangente à l'origine, il vient :

$$v(0) = \frac{AB}{OA} = \frac{25}{130} \approx 0,19 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$



9 Réaction de l'aniline

1. Loi de Beer-Lambert :

L'absorbance $A(\lambda)$ d'une solution contenant une espèce absorbant la radiation de longueur d'onde λ est proportionnelle à la concentration C de cette espèce et à l'épaisseur ℓ de solution traversée par le faisceau lumineux :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot C$$

$\varepsilon(\lambda)$, *coefficient d'absorption molaire*, dépend principalement de la nature de l'espèce colorée et de la longueur d'onde utilisée.

À 430 nm, seul le produit P absorbe :

$$A(430) = \varepsilon \cdot \ell \cdot [P] = \varepsilon \cdot \ell \cdot \frac{x(t)}{V}$$

À tout instant, d'après l'équation de la réaction : $[P] = \frac{x(t)}{V}$.

Le volume du mélange ne variant pas au cours de la réaction, l'absorbance de la solution à 430 nm est proportionnelle à l'avancement de la réaction.

2. a. Par définition : $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$. Le volume du mélange ne variant pas au cours de la réaction :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

b. Le temps de demi-réaction correspond au temps nécessaire pour que l'avancement soit parvenu à la moitié de sa valeur finale.

3. a. Dans ces trois expériences, $[R]_0$ est très inférieur à $[An]_0$: R est donc le réactif limitant. On a donc : $x_{V,f} = [R]_0$.

Les trois solutions contenant initialement R à la même concentration, la concentration finale de P est la même dans les trois expériences. Toutes les manipulations étant réalisées avec le même appareillage, l'absorbance finale à 430 nm est donc la même dans les trois expériences :

$$A_f = \varepsilon \cdot \ell \cdot [P]_f = \varepsilon \cdot \ell \cdot x_{V,f} = \varepsilon \cdot \ell \cdot [R]_0 = 0,30$$

$$b. v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{\varepsilon(\lambda) \cdot \ell} \cdot \frac{dA}{dt}.$$

$$\text{Or d'après le résultat du 3. a. : } \frac{1}{\varepsilon \cdot \ell} = \frac{[R]_0}{A_f}.$$

$$\text{On a donc, à tout instant : } v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{[R]_0}{A_f} \cdot \frac{dA}{dt}.$$

On peut déterminer la vitesse de la réaction à partir des graphes fournis.

c. L'observation des graphes fournis montre qu'au cours de chacune des expériences, la pente de la tangente à la courbe diminue quand t croît ;

$\frac{dA}{dt}$ diminue donc quand t croît et il en est de même de v puisque les

deux quantités sont proportionnelles.

Dans les trois expériences, $x_{V,f} = [R]_0$ est négligeable devant $[An]_0$: on peut donc considérer que $[An]$ reste constant au cours de chacune des expériences. L'aspect de chacune des courbes montre l'influence de la concentration en réactif R : **$v(t)$ décroît car $[R](t)$ décroît.**

d. La comparaison des trois graphes fournis montre qu'à $t = 0$:

$$\frac{dA_1}{dt} > \frac{dA_2}{dt} > \frac{dA_3}{dt}.$$

Or, toutes les manipulations étant réalisées avec le même appareillage, le coefficient de proportionnalité entre v et $\frac{dA}{dt}$ est le même dans les trois expériences.

$$\text{On a donc : } v_1(t=0) > v_2(t=0) > v_3(t=0).$$

Dans les trois expériences, $[R]_0$ est le même. La comparaison des pentes des trois courbes à $t = 0$ met donc en évidence l'influence de la concentration initiale en aniline, $[An]_0$

$[R]_0$ étant fixé, $v(t=0)$ croît si $[An]_0$ croît.

4. a. Les abscisses des points d'intersection de l'horizontale d'ordonnée

$A = \frac{A_f}{2} = 0,15$ avec les différentes courbes donnent les temps de demi-réaction correspondants :

$$(t_{1/2})_1 = 1,7 \text{ s ; } (t_{1/2})_2 = 3,5 \text{ s ; } (t_{1/2})_3 = 6,8 \text{ s.}$$

b. L'expérience 1 est pratiquement terminée au bout de 12 s, soit environ 7 $(t_{1/2})_1$.

c. Si on admet que l'évolution des systèmes 2 et 3 suit une loi analogue, les expériences correspondantes sont respectivement terminées au bout de 24 s et 48 s.

10 Réactions jumelles

1. Soient x_{V_1} et x_{V_2} les avancements volumiques des deux réactions d'équation :



REMARQUE

Ces réactions sont dites *jumelles* car leurs réactifs sont les mêmes.

REMARQUE

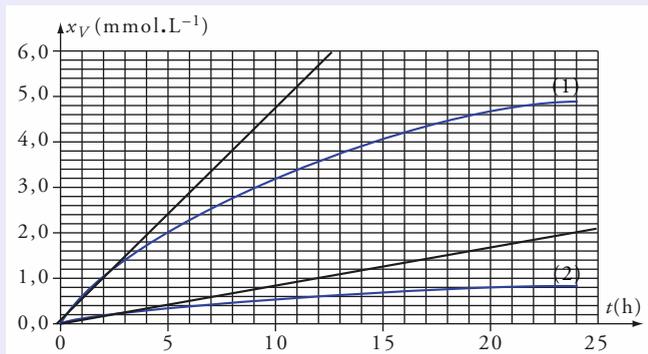
Formule topologique de la cyclobutanone C_4H_6O :



Le tableau d'avancement des réactions s'écrit alors :

Espèce	C_4H_6O	$CH_2=CH_2$	CH_2CO	C_3H_6	CO
Concentration à $t = 0$	a	0	0	0	0
Concentration à $t = 0$	$a - (x_{V_1} + x_{V_2})$	x_{V_1}	x_{V_1}	x_{V_2}	x_{V_2}

2. Les courbes donnant x_{V_1} et x_{V_2} en fonction du temps t sont représentées ci-dessous.



On trace les tangentes à l'origine pour les deux courbes et on détermine leurs pentes, en procédant comme aux *exercices 5 et 6* :

$$\left(\frac{dx_{V_1}}{dt}\right)_{t=0} = 0,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}; \quad \left(\frac{dx_{V_2}}{dt}\right)_{t=0} = 0,08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}.$$

3. D'après le tableau d'avancement : $[C_4H_6O](t) = a - (x_{V_1}(t) + x_{V_2}(t))$
En dérivant cette identité par rapport au temps :

$$\frac{d[C_4H_6O]}{dt} = -\left(\frac{dx_{V_1}}{dt} + \frac{dx_{V_2}}{dt}\right).$$

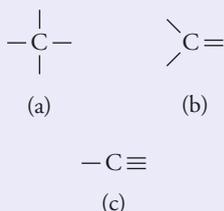
Cette relation est vérifiée à tout instant et donc aussi à $t = 0$. On en déduit :

$$\left(\frac{d[C_4H_6O]}{dt}\right)_{t=0} = -\left(\left(\frac{dx_{V_1}}{dt}\right)_{t=0} + \left(\frac{dx_{V_2}}{dt}\right)_{t=0}\right) = -0,59 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}.$$

Chaînes carbonées et groupes caractéristiques en chimie organique

LES OBJECTIFS

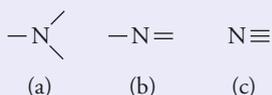
- Savoir déterminer la vitesse volumique d'une réaction chimique.
- Savoir écrire la formule topologique d'une molécule organique à partir de sa formule semi-développée et inversement.
- Connaître les principaux groupes caractéristiques.
- Savoir reconnaître des isomères et préciser les relations d'isomérisie qui les lient.
- Être capable de donner les noms de quelques composés organiques à partir de leurs formules et inversement.
- Savoir déterminer la formule d'un composé par analyse élémentaire.
- Savoir utiliser la formule des insaturations et interpréter le résultat obtenu.



Doc. 1 Tétravalence de l'atome de carbone.



Doc. 2 Divalence de l'atome d'oxygène.



Doc. 3 Trivalence de l'atome d'azote.

1 Les éléments de la chimie organique et leurs liaisons

- L'hydrogène **H** et les halogènes fluor **F**, chlore **Cl**, brome **Br** et iode **I** sont **monovalents** ; ils participent à **une** liaison covalente : $-\text{H}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ et $-\text{I}$.
- Le carbone **C** est **tétravalent** et participe à **quatre** liaisons covalentes ; il peut être tétragonal (**doc. 1 a**), trigonal (**doc. 1 b**) ou digonal (**doc. 1 c**).
- L'oxygène **O** est **divalent** et participe à **deux** liaisons covalentes qui peuvent être deux liaisons simples (**doc. 2 a**) ou une liaison double (**doc. 2 b**).
- L'azote **N** est **trivalent** et participe à **trois** liaisons covalentes qui peuvent être trois liaisons simples (**doc. 3 a**) , une liaison double et une simple (**doc. 3 b**) ou une liaison triple (**doc. 3 c**).

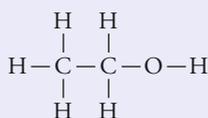
2 Formules et représentations des molécules

● Formules brute, développée ou semi-développée

La **formule brute** d'un composé donne sa composition en chacun des éléments le constituant : C_2H_6O pour l'éthanol, $C_8H_9O_2N$ pour le paracétamol.

La **formule développée** précise l'agencement des atomes au sein de la molécule (doc. 4a).

La **formule semi-développée** s'obtient en ne représentant pas les liaisons des atomes d'hydrogène avec les autres atomes (doc. 4b).



(a)



(b)

Doc. 4 Formule développée et semi-développée de l'éthanol.

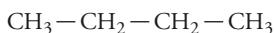
● Écriture topologique

L'**écriture topologique** permet de représenter plus simplement une molécule ; son utilisation nécessite le respect de certaines règles.

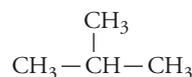
- La chaîne carbonée, disposée en zigzag, est représentée par une ligne brisée avec éventuellement des ramifications et des segments doubles ou triples pour les liaisons multiples.

Les atomes de carbone et ceux d'hydrogène qui leur sont liés ne sont pas représentés.

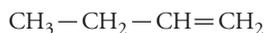
- Un atome de carbone se trouve à chaque sommet de cette ligne brisée et porte autant d'atomes d'hydrogène que nécessaire pour respecter sa tétravalence :



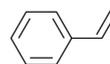
butane



méthylpropane



but-1-ène

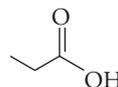
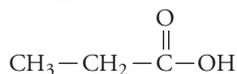


styrène

- Les atomes autres que C et H sont figurés par leur symbole, ainsi que les atomes d'hydrogène qu'ils portent :



butan-1-ol



acide propanoïque

➤ Voir exercices n^{os} 1 et 2

3 Constitution d'une molécule organique

Une molécule organique comporte une **chaîne carbonée** et éventuellement des **groupes caractéristiques** ou groupes fonctionnels.

● Chaîne carbonée

Une chaîne carbonée peut être **linéaire** (doc. 5a) ou **ramifiée** (doc. 5b), **saturée** (doc. 5a et 5b) ou **insaturée** (doc. 5c), présenter un **cycle** (doc. 5d) ou **non** (doc. 5a, 5b et 5c).



(a)



(b)



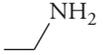
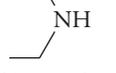
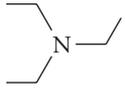
(c)

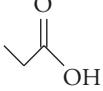
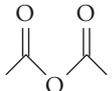


(d)

Doc. 5 Diverses chaînes carbonées.

● Groupes caractéristiques ou groupes fonctionnels

Famille	Alcools			Étheroxyde	Amines	Dérivés halogénés
	primaire	secondaire	tertiaire			
Groupe caractéristique	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{N}- \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ -\text{N}- \\ \\ \text{H} \\ \\ -\text{N}- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \\ -\text{C}-\text{F} \\ \\ -\text{C}-\text{Cl} \\ \\ -\text{C}-\text{Br} \\ \\ -\text{C}-\text{I} \\ \end{array}$
Exemple et écriture topologique	 butan-1-ol	 propan-2-ol	 méthyl propan-2-ol	 éthoxyéthane ou éther éthylque	 éthylamine  diéthylamine  triéthylamine	 1-iodopropane  2-chlorobutane

Famille	Composés carbonylés		Acide carboxylique	Anhydride d'acide	Ester
	Aldéhyde	Cétone			
Groupe caractéristique	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{C} \end{array}$
Exemple et écriture topologique	 propanal	 propanone	 acide propanoïque	 anhydride éthanoïque	 éthanoate de méthyle

Voir exercice n° 3

4 Isomères de constitution, stéréoisomères

■ Deux corps sont **isomères de constitution** s'ils ont la même formule brute, mais diffèrent par l'**enchaînement de leurs atomes**. On distingue :

– les **isomères de chaîne** qui ne diffèrent que par l'enchaînement des atomes de carbone :



pentane

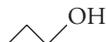


2-méthylbutane



2,2-diméthylpropane

– les **isomères de position** qui diffèrent par la position d'un groupe caractéristique ou d'une liaison multiple le long de la chaîne :



propan-1-ol

et



propan-2-ol



but-1-ène

et



but-2-ène

– les **isomères de fonction** qui diffèrent par la nature du groupe caractéristique qu'ils portent :

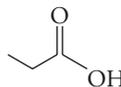


éthanol

et

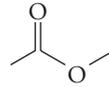


méthoxyméthane



acide propanoïque

et



éthanoate de méthyle

● Deux **stéréoisomères** sont des isomères qui diffèrent par la disposition de leurs atomes *dans l'espace* :



(Z)-but-2-ène

et

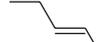


(E)-but-2-ène



(Z)-pent-2-ène

et



(E)-pent-2-ène

➡ Voir exercices n° 4 et 5

SUP 5 Nombre d'insaturations d'une molécule

Le nombre d'insaturations se détermine par rapport à l'alcane correspondant en considérant que :

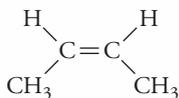
– un **cycle** ou une **double liaison** $C=C$, $C=O$ ou $C=N$ constituent **une** insaturation ;

– une **triple liaison** $C\equiv C$ ou $C\equiv N$ correspond à **deux** insaturations.

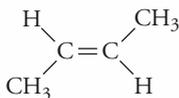
En considérant le nombre d'électrons de valence des éléments considérés, il est possible d'établir que le nombre d'insaturations N_i de tout composé organique de *formule brute générale* $C_xH_yX_zN_tO_u$ (avec $X = F, Cl, Br$ ou I) vaut :

$$N_i = x + 1 + \frac{(t - y - z)}{2}$$

RAPPEL



(Z)-but-2-ène



(E)-but-2-ène

Les deux atomes d'hydrogène sont du même côté de la double liaison dans l'isomère *Z* et de part et d'autre dans l'isomère *E*.

Exemple



Le benzène présente quatre insaturations : un cycle et trois doubles liaisons.

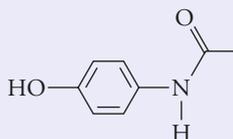
Exemple

Pour le paracétamol de formule brute $C_8H_9O_2N$: $x = 8$, $y = 9$, $z = 0$, $t = 1$ et $u = 2$.

Le nombre d'insaturations de sa molécule est :

$$N_i = 8 + 1 + \frac{1 - 9 - 0}{2} = 5$$

valeur en accord avec la formule :



N_i est bien sûr un nombre **entier, positif ou nul**.

Le calcul de N_i permet de vérifier si la formule trouvée pour un composé inconnu peut être correcte ou non.

➤ Voir exercices n^{os} 6 et 7

6 Un peu de nomenclature...

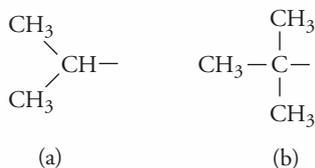
La nomenclature des composés organiques découle de celle des **alcane**s. Les alcanes sont des **hydrocarbures** (c'est-à-dire des espèces constituées uniquement de carbone et d'hydrogène) saturés de formule générale C_nH_{2n+2} .

● Nomenclature des alcanes

• Le nom d'un *alcane linéaire* est constitué d'un préfixe qui indique le nombre d'atomes de carbone de la chaîne suivi de la terminaison **ane**.

Nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale	1	2	3	4	5	6	7	8
Formule et nom de l'alcane linéaire	CH_4 méthane	C_2H_6 éthane	C_3H_8 propane	C_4H_{10} butane	C_5H_{12} pentane	C_6H_{14} hexane	C_7H_{16} heptane	C_8H_{18} octane
Formule et nom du radical alkyle	$-CH_3$ méthyle	$-C_2H_5$ éthyle	$-C_3H_7$ propyle	$-C_4H_9$ butyle	$-C_5H_{11}$ pentyle	$-C_6H_{13}$ hexyle	$-C_7H_{15}$ heptyle	$-C_8H_{17}$ octyle

REMARQUE

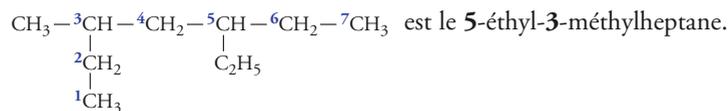


Radicaux isopropyle (a)
et tertibutyle (b).

• Le nom d'un *alcane ramifié* est constitué des noms des ramifications **alkyles** dans l'ordre alphabétique, précédés de leur indice de position et suivis du nom de l'alcane linéaire de même chaîne principale, chaîne carbonée la plus longue.

Celle-ci est numérotée de façon à ce que le numéro du premier atome portant une ramification soit le plus petit possible.

Ainsi :



● Nomenclature des autres composés

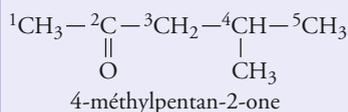
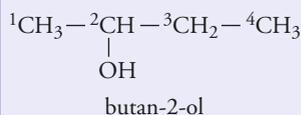
• La chaîne carbonée la plus longue comportant un groupe caractéristique (alcool, aldéhyde, cétone, amine,...) ou une liaison $C=C$ ou $C\equiv C$ constitue la **chaîne principale**.

Son nombre d'atomes de carbone détermine, par analogie avec les alcanes, le préfixe (méth, éth,...) du nom du composé.

• La nature du groupe caractéristique est mentionnée grâce à la terminaison et sa position est repérée par un indice le plus petit possible.

• Le tableau ci-après présente l'ensemble des composés rencontrés au lycée et précise leur nomenclature.

Exemple



Exemples de nomenclature.

Type de composé	Structure du groupe caractéristique	Formule et nom générique	Exemples, noms, formules semi-développées et topologiques
alcane		C_nH_{2n+2} alcane	${}^1CH_3 - {}^2CH - {}^3CH_2 - {}^4CH_3$ CH_3 2-méthylbutane
alcène		C_nH_{2n} alc- <i>x</i> -ène	${}^1CH_3 - {}^2C = {}^3C - {}^4CH_2 - {}^5CH_3$ H H (Z)-pent-2-ène
alcool		$C_nH_{2n+1}-OH$ (R-OH) alcan- <i>x</i> -ol	${}^1CH_3 - {}^2CH - {}^3CH_2 - {}^4CH - {}^5CH_3$ OH CH_3 4-méthylpentan-2-ol
aldéhyde		R-CHO alcanal	${}^5CH_3 - {}^4CH_2 - {}^3CH - {}^2CH_2 - {}^1C$ C_2H_5 O 3-éthylpentanal
cétone		R-CO-R' alcan- <i>x</i> -one	${}^1CH_3 - {}^2C - {}^3CH_2 - {}^4CH_2 - {}^5CH_3$ O pentan-2-one
amine		$C_nH_{2n+3}N$ alcan- <i>x</i> -amine	${}^3CH_3 - {}^2CH_2 - {}^1CH_2 - NH_2$ propan-1-amine
acide carboxylique		R-CO ₂ H acide alcanoïque	${}^5CH_3 - {}^4CH - {}^3CH_2 - {}^2CH_2 - {}^1C$ CH_3 O acide 4-méthylpentanoïque
anhydride d'acide		(R-CO) ₂ O anhydride alcanoïque	$C_2H_5 - C(=O) - O - C(=O) - C_2H_5$ anhydride propanoïque
ester		R-CO ₂ -R' alcanoate d'alkyle	${}^3CH_3 - {}^2CH - {}^1C$ CH_3 O O - ${}^1CH - {}^2CH_2 - {}^3CH_2 - {}^4CH_3$ CH_3 2-méthylpropanoate de 1-méthylbutyle

Autres molécules :

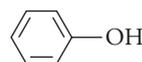
cyclohexane :



benzène :



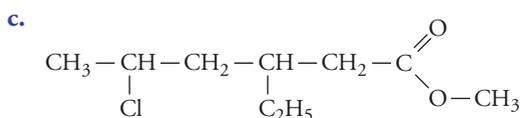
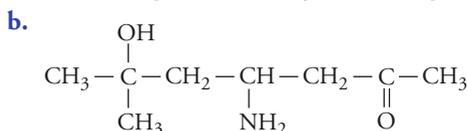
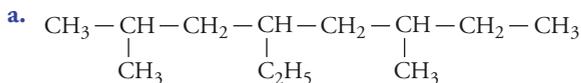
phénol :



Pour faire le point...

1 De la formule semi-développée à la formule topologique

Donner l'écriture topologique des composés ayant la formule semi-développée suivante :

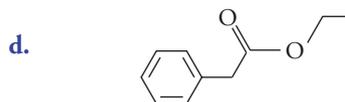
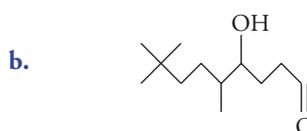
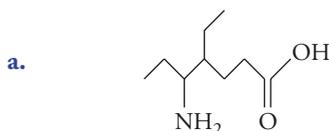


Conseils

- Revoir les règles énoncées au paragraphe 2 de l'Essentiel.
- Représenter d'abord la chaîne carbonée principale. Les lignes brisées des chaînes carbonées doivent faire des angles voisins de 120°.

2 De la formule topologique à la formule semi-développée

Écrire la formule semi-développée des composés ayant les écritures topologiques suivantes :

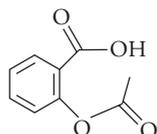


Conseils

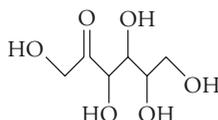
- Dessiner en premier la chaîne principale et repérer les atomes de carbone portant des substituants.
- Veiller à respecter la règle de l'octet pour le carbone, l'azote, l'oxygène et la règle du duet pour l'hydrogène.

3 Groupes caractéristiques à reconnaître

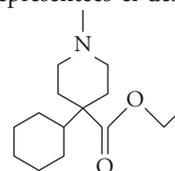
Reconnaître les groupes caractéristiques présents dans les molécules représentées ci-dessous en écriture topologique. Préciser la classe des alcools.



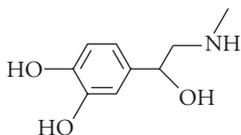
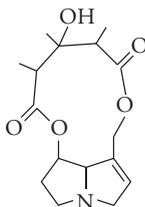
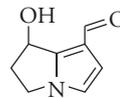
a. aspirine (antipyrétique)



b. fructose (sucre)



c. mépéridine (analgésique)

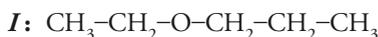
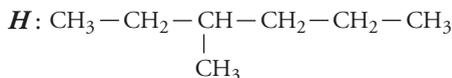
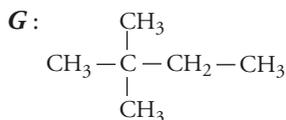
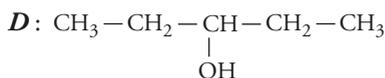
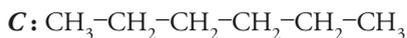
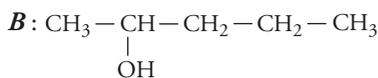
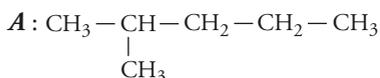
d. adrénaline (*stimulant*)e. monocrotaline (*alcaloïde*)h. hydroxydanaïdal
(*phéromone de papillons*)

Conseils

- Revoir les tableaux des paragraphes 3 et 6 de l'Essentiel.
- Remarquer qu'un groupe C=O peut appartenir à un aldéhyde, une cétone, un acide carboxylique, un ester ou un anhydride d'acide ; repérer d'éventuels esters cycliques.

4 Isomères

1. Parmi les molécules suivantes, repérer les isomères de chaîne, les isomères de position et les isomères de fonction ; nommer les alcanes et les alcools.



2. La formule $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ peut être celle d'acides carboxyliques ou d'esters. Écrire les formules semi-développées de tous les isomères possibles en les nommant et en précisant les relations d'isomérisation qui les lient.

Conseils

- Commencer par repérer les différentes molécules isomères, en s'aidant des formules brutes, puis les classer en utilisant si nécessaire le paragraphe 4 de l'Essentiel.
- Revoir le tableau du paragraphe 3 de l'Essentiel et respecter la règle de l'octet pour le carbone et l'oxygène.
- Utiliser le tableau du paragraphe 6 de l'Essentiel.

5 Isomères, stéréoisomères

Écrire les formules topologiques de tous les hydrocarbures non cycliques de formule C_4H_8 ; les nommer, puis préciser les relations d'isomérisation qui les lient.

Conseils

- Respecter la tétravalence du carbone.
- Revoir le paragraphe 4 de l'Essentiel et distinguer les isomères et les stéréoisomères.
- Utiliser le tableau du paragraphe 6 de l'Essentiel.

6 Nombre d'insaturations d'un composé organique

1. Déterminer le nombre d'insaturations des composés suivants :



2. Parmi les formules suivantes, indiquer celles qui sont nécessairement fausses :



3. Soit quatre composés oxygénés non cycliques et sans liaisons carbone-carbone multiples. Leurs formules sont :



Indiquer celle qui peut correspondre à un acide carboxylique, une cétone, un alcool ou à une dicétone.

Conseils

- Revoir la formule donnant le nombre d'insaturations N_i fournie au paragraphe 5 de l'Essentiel en utilisant le fait que N_i doit être entier, positif ou nul.
- Revoir les groupes caractéristiques cités.

7 De la formule topologique à la formule brute

1. Déterminer la formule brute des six composés représentés à l'exercice 3.

2. Vérifier la validité de la formule brute trouvée à l'aide de la formule des insaturations.

Conseils

- Pour trouver le nombre d'atomes d'hydrogène utiliser la règle de l'octet.
- Revoir la formule donnant le nombre d'insaturations N_i fournie au paragraphe 5 de l'Essentiel en utilisant le fait que N_i doit être un entier positif ou nul.

8 Du pourcentage massique à la formule...

La formule brute de la glycine G , acide α -aminé le plus simple, est de la forme $C_xH_yO_zN_t$. Sa masse molaire vaut $M(G) = 75,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'analyse de sa composition donne les pourcentages massiques suivants : 32,0 % de carbone, 6,7 % d'hydrogène et 42,7 % d'oxygène.

1. Déterminer la formule brute de la glycine.

2. Sachant que cette molécule présente un groupe amine $-NH_2$ et un groupe acide carboxylique $-CO_2H$, déterminer sa formule semi-développée.

Conseils

- Déterminer le pourcentage de l'azote, puis la masse de chacun des éléments dans une mole de molécules de glycine. À l'aide des masses molaires, en déduire le nombre d'atomes de chaque élément.
- Pour les applications numériques, $32 \% = 0,32$.
- Respecter la règle de l'octet pour établir la formule semi-développée.
- Vérifier la validité de la formule en calculant le nombre d'insaturations à l'aide de la formule fournie au paragraphe 5 de l'Essentiel.

Pour s'entraîner...

9 Détermination d'une formule par analyse élémentaire

Un composé organique A de masse molaire $M(A)$ voisine de $75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a pour formule générale $C_xH_yO_z$. On détermine sa formule en réalisant sa combustion complète et en déterminant les

masses de produits obtenus. La combustion d'un échantillon de A de masse $m(A) = 370$ mg donne une masse $m(\text{CO}_2) = 880$ mg de dioxyde de carbone et une masse $m(\text{H}_2\text{O}) = 450$ mg d'eau.

1. Écrire l'équation de la réaction de combustion de A . En déduire une relation entre $n(A)$, $n(\text{CO}_2)$ et x , puis entre $n(A)$, $n(\text{H}_2\text{O})$ et y .
2. Déterminer $n(\text{CO}_2)$ et $n(\text{H}_2\text{O})$; en déduire une relation entre x et y .
3. Exprimer $M(A)$ de deux façons différentes et en déduire une relation entre x et z , puis entre y et z .
4. Déterminer alors la formule de A .

Conseils

- Exprimer $M(A)$ en exploitant la formule brute générale de A , puis en utilisant la relation établie entre $n(A)$, $n(\text{CO}_2)$ et x , puis exploiter les deux relations obtenues en éliminant y avec la relation obtenue en 2.
- Vérifier la validité de la formule en calculant le nombre d'insaturations à l'aide de la formule fournie au paragraphe 5 de l'Essentiel.

10 Identification d'un composé carbonylé

Un composé carbonylé liquide B a une masse molaire $M(B) = 86,0$ g·mol⁻¹ ; son analyse élémentaire montre qu'il contient, en masse, 69,7 % de carbone et 11,6 % d'hydrogène.

1. Qu'appelle-t-on composé carbonylé ? En déduire la formule brute générale de B .
2. Déterminer alors la formule brute de B .
3. Représenter les formules topologiques et donner les noms de tous les composés carbonylés répondant à cette formule. Que peut-on dire de ces composés ?
4. Sachant que B est un composé dont la formule est symétrique, l'identifier.

Conseils

- Cet exercice est très proche de l'exercice 8 ; en relire le corrigé si nécessaire.
- Revoir si nécessaire le tableau du paragraphe 3 de l'Essentiel.
- Utiliser le fait que la somme des pourcentages fournis ne fait pas 100 %.
- Vérifier la formule obtenue en calculant le nombre d'insaturations de B , $N_i(B)$.

11 Formule d'une amine

Une amine A a pour formule générale $R\text{-NH}_2$; pour déterminer le groupe alkyle R , on effectue le dosage d'une solution obtenue en dissolvant une masse connue de cette amine afin d'obtenir un volume donné de solution.

On prépare une solution de volume $V = 250,0$ mL en dissolvant une masse $m(A) = 0,59$ g de cette amine. On prélève un volume $V_b = 20,0$ mL de cette solution que l'on dose avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 1,00 \times 10^{-1}$ mol·L⁻¹. L'équivalence est obtenue après ajout d'un volume $V_a = 8,0$ mL de la solution acide.

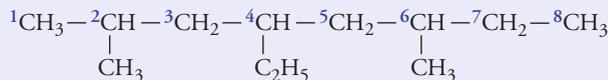
1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.
2. Déterminer la concentration C_b de la solution d'amine dosée.
3. En déduire la masse molaire $M(A)$ de A .
4. Donner la formule développée de tous les isomères possibles pour A .
5. A présente d'autres isomères que ceux déjà indiqués, les représenter.

Conseils

- Revoir si nécessaire le chapitre 5.
- Connaissant $M(A)$, en déduire la masse molaire de R et sa formule en consultant, si nécessaire, le tableau du paragraphe 3 de l'Essentiel.
- Vérifier la formule trouvée en calculant le nombre d'insaturations de A .

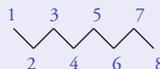
1 De la formule semi-développée à la formule topologique

a. Détaillons la représentation de :

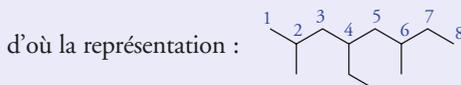


après en avoir numéroté les atomes de carbone.

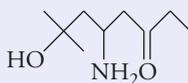
La chaîne carbonée principale comporte huit atomes de carbone, soit :



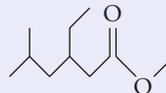
Les trois substituants sont portés par les atomes de carbone n° 2, 4 et 6,



Les autres représentations se construisent alors en suivant cette méthode.



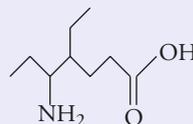
b.



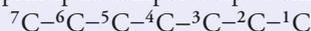
c.

2 De la formule topologique à la formule semi-développée

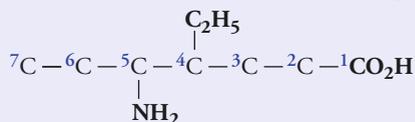
a. Détaillons la représentation de :



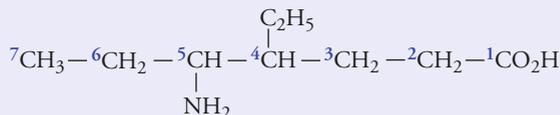
La chaîne carbonée principale comporte sept atomes, soit :



L'atome de carbone n° 1 est celui d'un groupe acide carboxylique $-\text{CO}_2\text{H}$, l'atome de carbone n° 4 porte un groupe éthyle $-\text{C}_2\text{H}_5$ et l'atome de carbone n° 5 porte un groupe amine $-\text{NH}_2$, soit :



La représentation se termine en complétant avec des atomes d'hydrogène afin de satisfaire la règle de l'octet pour l'atome de carbone.



Les autres représentations se construisent selon la même méthode.

RAPPEL

Dans une formule topologique, les atomes d'hydrogène des groupes alkyles $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}-$ ne sont pas représentés contrairement à ceux des groupes alcools $-\text{OH}$ ou amines $-\text{NH}_2$.

RAPPEL

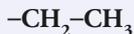
L'atome de carbone du groupe acide carboxylique CO_2H doit porter le numéro 1.

RAPPEL

Le carbone est tétravalent, il participe toujours à quatre liaisons.

REMARQUE

Dans les formules chimiques, le groupe éthyle est représenté soit par :



soit par :



REMARQUE

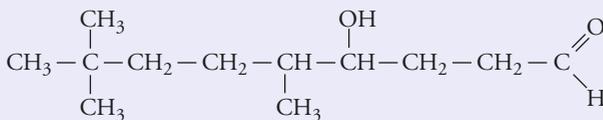
Dans un phénol, le groupe hydroxyle $-\text{OH}$ est porté par un atome de carbone **trigonal** d'un cycle benzénique alors que dans un alcool il est porté par un atome de carbone **tétraédrique**.

REMARQUE

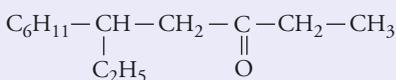
Il existe trois classes d'amines :



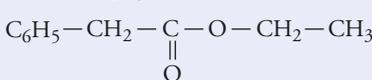
b.



c.



d.



3 Groupes caractéristiques à reconnaître

Cinq des six molécules proposées possèdent au moins un groupe $\text{C}=\text{O}$. Il est nécessaire, pour identifier complètement le groupe correspondant, de bien observer les autres atomes également liés à l'atome de carbone. On obtient ainsi :

a. *aspirine* : un groupe **acide carboxylique** $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ et un groupe **ester** $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}$

b. *glucose* : un groupe **cétone** $\text{C}=\text{O}$, trois groupes **alcool secondaire** $-\underset{|}{\text{CH}}-\text{OH}$ et deux groupes **alcool primaire** $-\text{CH}_2-\text{OH}$ à chacune des extrémités de la chaîne.

c. *méperidine* : un groupe **ester** $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}$ et un groupe **amine** $-\text{N}$

d. *adrénaline* : deux groupes **phénol** $-\text{OH}$ portés par le cycle benzénique, un groupe **alcool secondaire** $-\underset{|}{\text{CH}}-\text{OH}$ et un groupe **amine** $\text{N}-\text{H}$

e. *monocrotaline* : deux groupes **ester** $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}$, un groupe **alcool**

tertiaire $-\underset{|}{\text{C}}-\text{OH}$ et un groupe **amine** $-\text{N}$

f. *hydroxydanaïdal* : un groupe **aldéhyde** $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$, un groupe **alcool**

secondaire $-\underset{|}{\text{CH}}-\text{OH}$ et un groupe **amine** $-\text{N}$

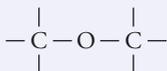
4 Isomères

1. Les molécules *A*, *C* et *G* ont la même formule brute C_6H_{14} : ce sont donc des isomères. Ils ne diffèrent que par l'enchaînement des atomes de carbone : ce sont des **isomères de chaîne**.

A est le 2-méthylpentane, *C* est l'hexane et *G* est le 2,2-diméthylbutane.

REMARQUE

Un étheroxyde présente l'enchaînement :


Aide

Considérer tout d'abord les chaînes à quatre atomes de carbone, puis celles à trois atomes de carbone, avec une ramification constituée par un groupe méthyle $-\text{CH}_3$

REMARQUE

C_4H_8 est aussi la formule d'un *cyclane*.

Formule topologique du cyclobutane :



Les molécules *B*, *D*, *E* et *I* ont la même formule brute $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, ce sont des isomères :

– *B*, *D* et *E* ne diffèrent que par la position du groupe hydroxyle $-\text{OH}$, ce sont des **isomères de position** ;

– *B*, *D* et *E* sont des alcools, *I* est un étheroxyde ; aussi les couples *B* et *I*, *D* et *I* ou *E* et *I* sont-ils des couples **d'isomères de fonction**.

B est le pentan-2-ol, *D* est le pentan-3-ol et *E* est le pentan-1-ol.

Les molécules *F* de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ et *H* de formule brute C_7H_{16} ne sont isomères d'aucune autre molécule proposée.

H est le 3-méthylhexane.

2. Un acide possède le groupe $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ alors qu'un ester possède le

groupe $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}-$, d'où les composés possibles :

• pour les *acides* :

– l'acide butanoïque *A* : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$

– l'acide 2-méthylpropanoïque *B* : $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CO}_2\text{H}$

• pour les *esters* :

– le propanoate de méthyle *C* : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_3$

– l'éthanoate d'éthyle *D* : $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

– le méthanoate de propyle *E* : $\text{H}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

– le méthanoate de méthyléthyle *F* : $\text{H}-\text{CO}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

Tout couple acide-ester constitue un couple **d'isomères de fonction**.

A et *B* sont des **isomères de chaîne**, il en est de même pour *E* et *F*.

C, *D* et *E* sont des **isomères de position** (du groupe $-\text{CO}_2-$).

5 Isomères stéréoisomères

Les hydrocarbures non cycliques de formule C_4H_8 , soit C_nH_{2n} avec $n = 4$ sont des alcènes et présentent donc une double liaison $\text{C}=\text{C}$.

Les formules possibles diffèrent par la place de cette double liaison, par l'agencement des groupes alkyles de part et d'autre de celle-ci et enfin par l'existence d'éventuelles ramifications.

• *Chaînes carbonées à quatre atomes de carbone* :

but-1-ène *A* :

but-2-ène : deux formules sont alors possibles, ce sont celles :

du (*Z*)-but-2-ène *B* : et du (*E*)-but-2-ène *D* :

Les formules *A* et *B* ou *A* et *D* diffèrent par la position de la liaison $\text{C}=\text{C}$, ce sont des couples *d'isomères de position*.

REMARQUE

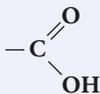
(*Z*) vient de l'allemand *zusammen* (ensemble) et (*E*) de l'allemand *entgegen* (opposé).

RAPPEL

Un alcool possède le groupe hydroxyle -OH ,
une cétone le groupe

carbonyle $\text{C}=\text{O}$

et un acide carboxylique le groupe carboxyle :



RAPPEL

Une double liaison $\text{C}=\text{C}$,
une double liaison $\text{C}=\text{O}$
ou un cycle constituent une insaturation.

Une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$
correspond à deux insaturations.

B et *D* diffèrent par la position des deux groupes méthyle par rapport à cette double liaison, ils sont du même côté dans *B* (isomère *Z*), de part et d'autre dans *D* (isomère *E*) ; *B* et *D* sont des stéréoisomères.

• Chaînes carbonées à trois atomes de carbone :

Une seule formule possible, celle du méthylpropène **F** : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$

A et *F*, *B* et *F* ainsi que *D* et *F* constituent des couples d'isomères de chaînes.

6 Nombre d'insaturations d'un composé organique

Pour un composé organique de formule $\text{C}_x\text{H}_y\text{X}_z\text{N}_t\text{O}_u$ (avec $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ou I), le nombre d'insaturations N_i vaut :

$$N_i = x + 1 + \frac{(t - y - z)}{2}$$

1. Nombre d'insaturations :

- a. $N_i(\text{C}_5\text{H}_8\text{ON}_2) = 3$; b. $N_i(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}) = 3$;
c. $N_i(\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}) = 4$; d. $N_i(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2) = 6$.

2. N_i devant être entier positif ou nul, seule la formule (b) $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCl}$ conduisant à $N_i = 1$ peut être la formule d'une molécule.

Les autres formules proposées conduisent à une valeur de N_i non entière, $N_i(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}) = 0,5$ et $N_i(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Br}) = 1,5$ ou négative $N_i(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Cl}_3) = -1$.

3. Le nombre d'insaturations des quatre composés valent :

$$N_i(\text{a}) = 1 ; N_i(\text{b}) = 0 ; N_i(\text{c}) = 1 \text{ et } N_i(\text{d}) = 2.$$

Un alcool et une cétone doivent avoir au moins un atome d'oxygène, mais seule la cétone possède une liaison $\text{C}=\text{O}$. Aussi (b) est la formule d'un alcool et (c) celle d'une cétone.

Un acide carboxylique et une dicétone doivent avoir au moins deux atomes d'oxygène, mais seule la dicétone présente au moins deux insaturations $\text{C}=\text{O}$. Aussi (a) est la formule d'un acide carboxylique et (d) celle d'une dicétone.

7 De la formule topologique à la formule brute

1. En respectant la règle de l'octet pour le carbone, l'oxygène et l'azote et la règle du duet pour l'hydrogène, on obtient :

- a. aspirine : $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$; b. fructose : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$;
c. mépéridine : $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}_2$; d. adrénaline : $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_3$;
e. monocrotaline : $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_5$; f. hydroxydanaïdal : $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$.

2. Calculons le nombre d'insaturations de chaque molécule.

$N_i(\text{a}) = 6$, résultat confirmé par un cycle benzénique (quatre insaturations) et deux liaisons $\text{C}=\text{O}$;

$N_i(\text{b}) = 1$, résultat confirmé par une liaison $\text{C}=\text{O}$;

$N_i(c) = 3$, résultat confirmé par deux cycles (deux insaturations) et une liaison C=O ;

$N_i(d) = 4$, résultat confirmé par un cycle benzénique (quatre insaturations) ;

$N_i(e) = 6$, résultat confirmé par trois cycles (trois insaturations), deux liaisons C=O et une liaison C=C ;

$N_i(f) = 5$, résultat confirmé par deux cycles (deux insaturations) , une liaison C=O et deux liaisons C=C.

8 Du pourcentage massique à la formule...

1. La somme des pourcentages étant de 100, le pourcentage massique de l'azote $P(N)$ vaut : $P(N) = 100 - 32,0 - 6,7 - 42,7 = 18,6 \%$, soit $P(N) = 0,186$.

La masse de l'élément Y se détermine à partir de son pourcentage $P(Y)$ dans G et de la masse molaire de la glycine $M(G)$:

$$m(Y) = P(Y) \cdot M(G).$$

Le nombre d'atomes d'élément Y dans G s'en déduit :

$$n(Y) = \frac{m(Y)}{M(Y)}, \text{ soit } n(Y) = \frac{P(Y) \cdot M(G)}{M(Y)}.$$

D'où, pour la glycine de formule générale $C_xH_yO_zN_t$:

$$n(C) = x = \frac{0,32 \times 75,0}{12,0} = 2; \quad n(H) = y = \frac{0,067 \times 75,0}{1,0} = 5;$$

$$n(O) = z = \frac{0,427 \times 75,0}{16,0} = 2; \quad n(N) = t = \frac{0,186 \times 75,0}{14,0} = 1.$$

La formule brute de la glycine est donc : $C_2H_5O_2N$.

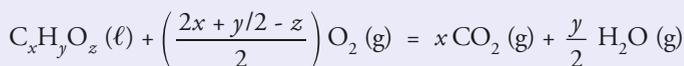
2. La présence d'un groupe amine $-NH_2$ et d'un groupe acide carboxylique $-CO_2H$ impose la formule semi-développée suivante :



Le nombre d'insaturations $N_i = 2 + 1 + \frac{(1-5)}{2} = 1$ est en accord avec la formule proposée.

9 Détermination d'une formule par analyse élémentaire

1. L'équation de la combustion complète s'écrit :



d'où : $n(CO_2) = x \cdot n(A)$ (a)

et : $n(H_2O) = \frac{y}{2} \cdot n(A)$ (b)

2. $n(CO_2) = \frac{m(CO_2)}{M(CO_2)} = \frac{880 \times 10^{-3}}{44,0} = 0,020 \text{ mol}$ (c)

RAPPEL

La combustion complète d'un composé de formule $C_xH_yO_z$ ne donne que du dioxyde de carbone et de l'eau.

Aide

La masse molaire de A peut s'exprimer à l'aide des masses molaires atomiques de ses éléments, mais aussi à partir de la quantité de A brûlée et de celles des produits formés.

REMARQUE

Tout composé de formule $(C_4H_{10}O)_z$ donnerait par combustion les résultats obtenus avec A .

Seule la connaissance, même approchée, de $M(A)$ permet de déterminer la formule brute de A .

REMARQUE

B ne présentant qu'une insaturation ne peut pas être une cétone cyclique.

$$\text{et : } n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{450 \times 10^{-3}}{18,0} = 0,025 \text{ mol.} \quad (\text{d})$$

En formant les rapports $n(\text{CO}_2) / n(\text{H}_2\text{O})$, à partir d'une part des équations (a) et (b), puis à partir des équations (c) et (d) d'autre part, on obtient la relation :

$$\frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2x}{y} = 0,80, \text{ soit } y = 2,5x. \quad (\text{e})$$

3. Exprimons la masse molaire de A , $M(A)$:

– à partir de la formule $C_xH_yO_z$:

$M(A) = x \cdot M(C) + y \cdot M(H) + z \cdot M(O) = 12,0x + y + 16,0z$,
soit en tenant compte de la relation (e) :

$$M(A) = 14,5x + 16,0z; \quad (\text{f})$$

– à partir des relations (a) et (c) et de la définition de $n(A)$:

$$0,020 = x \cdot n(A) \quad \text{et} \quad n(A) = \frac{m(A)}{M(A)};$$

$$\text{soit : } 0,020 = \frac{x \cdot m(A)}{M(A)};$$

$$\text{d'où : } M(A) = \frac{x \cdot m(A)}{0,020} = \frac{x \cdot 370 \times 10^{-3}}{0,020} = 18,5x. \quad (\text{g})$$

Les relations (f) et (g) conduisent à :

$$18,5x = 14,5x + 16,0z;$$

soit : $x = 4z$; et, à l'aide de (e) : $y = 10z$.

4. La formule de A peut alors s'écrire : $(C_4H_{10}O)_z$.

La masse molaire de A étant voisine de $75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $z = 1$ et A admet pour formule : $C_4H_{10}O$.

A possède $N_i = 4 + 1 - (10/2) = 0$ insaturation ; la formule trouvée est plausible.

10 Identification d'un composé carbonylé

1. Les *aldéhydes* présentant le groupe $\begin{array}{c} \text{---C=O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ et les *cétones* qui

possèdent le groupe $\begin{array}{c} \text{C---C=O} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ sont les composés carbonylés.

La formule brute générale de B est donc : $C_xH_yO_z$.

2. Le pourcentage en oxygène vaut :

$$P(O) = (100 - 69,7 - 11,6) \% = 18,7 \%, \text{ soit } P(O) = 0,187.$$

Le nombre d'atomes d'élément Y de masse molaire $M(Y)$ et de pourcentage $P(Y)$ dans B se déduit de la relation :

$$n(Y) = \frac{P(Y) \cdot M(B)}{M(Y)}.$$

$$\text{Soit : } n(C) = x = \frac{0,697 \times 86,0}{12,0} = 5;$$

$$n(\text{H}) = y = \frac{0,116 \times 86,0}{1,0} = 10 ;$$

$$n(\text{O}) = z = \frac{0,187 \times 86,0}{16,0} = 1.$$

La formule brute de *B* est alors : **C₅H₁₀O**.

B possède $N_i = 5 + 1 - (10/2) = 1$ insaturation, ce qui est compatible avec l'insaturation C=O présente dans tout composé carboné.

3. Les composés carbonés ayant la formule brute C₅H₁₀O sont :

– des aldéhydes :



pentanal



2-méthylbutanal



3-méthylbutanal



2,2-diméthylpropanal

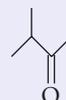
– des cétones :



pentan-2-one



pentan-3-one



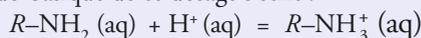
3-méthylbutanone

Tous ces composés sont des isomères ; les cétones et les aldéhydes sont des isomères de fonction.

4. La formule de *B* étant symétrique, *B* est la **pentan-3-one**.

11 Formule d'une amine

1. La solution d'acide chlorhydrique a pour formule H⁺ (aq) + Cl⁻ (aq) ; la réaction acido-basique de ce dosage s'écrit :



2. À l'équivalence *E* :

$$n(R\text{-NH}_2)_{\text{dosé}} = n(\text{H}^+(\text{aq}))_E ;$$

soit : $C_b \cdot V_b = C_a \cdot V_{aE}$

et : $C_b = \frac{8,0 \times 0,100}{20} = 0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$

3. Le volume *V* = 250 mL de solution préparée contient :

$$n(\text{B}) = 0,040 \times 250 \times 10^{-3} = 0,010 \text{ mol}.$$

La masse molaire de *B* s'en déduit :

$$M(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{n(\text{B})} = \frac{0,59}{0,010} = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pour identifier *R*, il faut connaître sa masse molaire *M*(*R*) :

$$M(\text{R}) = M(\text{B}) - M(\text{NH}_2) = 59 - 16 = 43 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

R admet donc pour formule : C₃H₇.

La formule de *B* s'écrit donc : **C₃H₇-NH₂**.

Avec $N_i = 3 + 1 + (1 - 9)/2 = 0$ insaturation, la formule proposée est plausible.

Aide

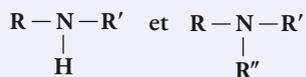
Chercher d'abord les composés carbonés ayant une chaîne carbonée à cinq atomes de carbone, puis à quatre et éventuellement à trois.

RAPPEL

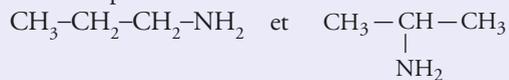
Une amine est une base ; ses solutions peuvent être dosées par des solutions d'acide chlorhydrique, H⁺ (aq) + Cl⁻ (aq)

REMARQUE

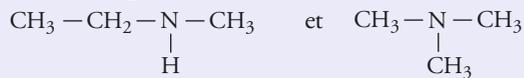
Il existe trois *classes* d'amines de formule générale :



4. Deux isomères répondent à cette formule :



5. Les autres isomères possibles sont :



9

Quelques réactions en chimie organique

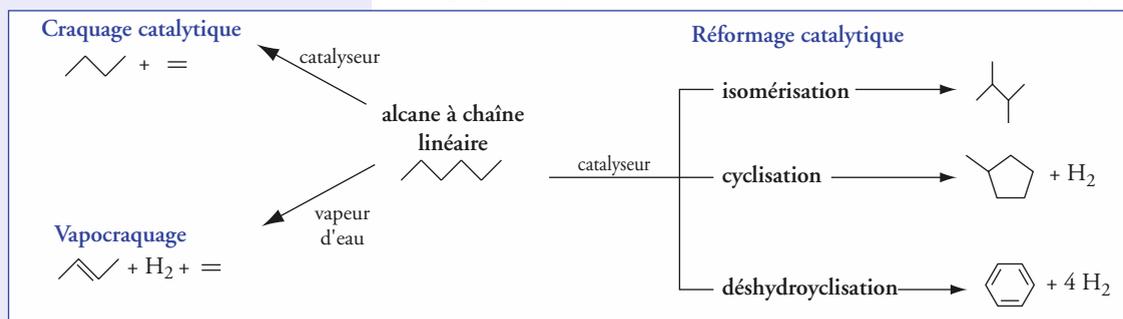
LES OBJECTIFS

- Connaître les réactions chimiques permettant de modifier une chaîne carbonée.
- Connaître les réactions d'oxydation des alcools et savoir écrire leurs équations.
- Connaître les réactions de synthèse, hydrolyse et saponification des esters.
- Savoir déterminer le rendement d'une synthèse.
- Connaître les tests caractéristiques des alcènes, des aldéhydes, des cétones, des amines et des acides carboxyliques

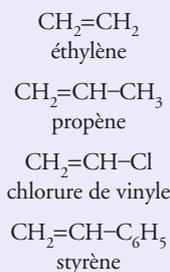
1 Modifications de la chaîne carbonée

■ Les hydrocarbures obtenus par distillation des pétroles sont principalement des alcanes à chaîne linéaire. Il est nécessaire de modifier leur chaîne carbonée afin de disposer de carburants performants et des produits de bases pour l'industrie chimique.

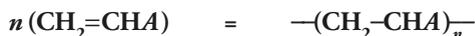
Les principales opérations du raffinage (**craquage**, **reformage** et **vapocraquage**) sont présentées ci-dessous ; elles sont illustrées sur un exemple :



Exemple : Monomères de polymères courants.



■ La **polymérisation** par **polyaddition** consiste en l'addition, les unes à la suite des autres, d'un très grand nombre de molécules identiques appelées **monomères** :



Les monomères de polyaddition comportent toujours au moins une double liaison $\text{C}=\text{C}$.

$-(\text{CH}_2-\text{CHA})_n-$ constitue le **motif** du polymère. Le nombre de motifs du polymère est son **indice de polymérisation**.

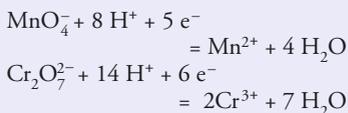
Une matière plastique n'est pas un corps pur : c'est un mélange de polymères d'indices de polymérisation voisins.

➡ Voir exercice n° 1

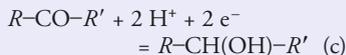
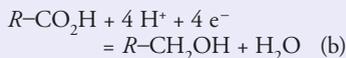
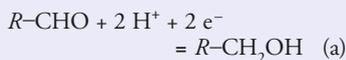
2 Passage d'un groupe caractéristique à un autre

● Oxydation des alcools

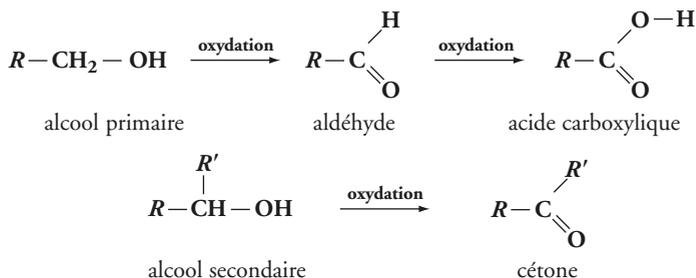
Les alcools primaires et secondaires peuvent être oxydés ; l'ion permanganate MnO_4^- en milieu acide (couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$) et l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en milieu acide (couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$) sont les oxydants les plus souvent utilisés (doc. 1 et 2).



Doc. 1 Demi-équations d'oxydo-réduction des couples $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$.



Doc. 2 Demi-équations d'oxydo-réduction relatives à l'oxydation d'un alcool primaire (a) et (b) et d'un alcool secondaire (c).

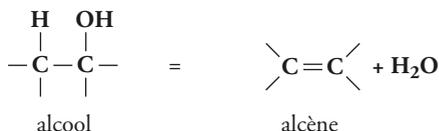


Les alcools tertiaires ne sont pas oxydables dans ces conditions.

▶ Voir exercices nos 2 et 3

● Déshydratation des alcools, hydratation des alcènes

Chauffé en milieu acide sulfurique concentré, un alcool peut donner un alcène par **déshydratation** ; cette réaction est une **élimination** :

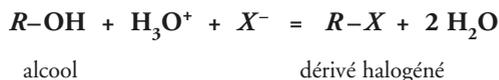


La réaction inverse est possible, c'est l'**hydratation** des alcènes.

▶ Voir exercice n° 4

● Réaction de substitution

Un alcool réagit avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$), d'acide bromhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^-$) ou d'acide iodhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{I}^-$) pour donner un dérivé halogéné ; cette réaction est une **substitution** :



avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I .

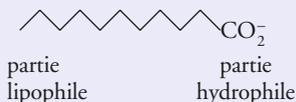
▶ Voir exercice n° 5

REMARQUE

Lorsqu'il n'y a pas d'atome d'hydrogène sur l'un des atomes de carbone voisins de celui qui porte le groupe hydroxyle OH, l'alcool ne peut pas être déshydraté.

REMARQUE

Un anhydride d'acide est plus réactif qu'un acide carboxylique.



Doc. 3 L'ion carboxylate d'un savon interagit avec les graisses par sa partie **lipophile** et avec l'eau par sa partie **hydrophile** : il est **amphiphile**.

RAPPEL

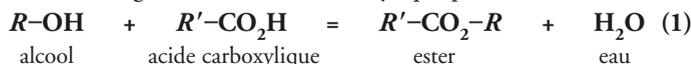
Un rendement est toujours inférieur à 100 %.

REMARQUE

Une durée de réaction trop courte ne permettant pas nécessairement d'atteindre l'avancement final et des pertes lors de la séparation des produits expliquent les valeurs généralement trouvées.

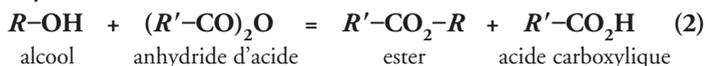
● Réaction d'estérification

- Un alcool réagit avec un acide carboxylique pour donner un **ester** :



Cette réaction est lente et limitée, son inverse constitue l'*hydrolyse* d'un ester.

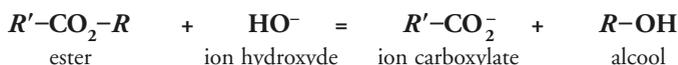
- Un ester peut aussi être obtenu par réaction entre un alcool et un anhydride d'acide :



Cette réaction est totale et relativement rapide.

● Saponification d'un ester

L'hydrolyse basique, ou **saponification**, d'un ester donne un alcool et un ion carboxylate selon une réaction totale et relativement rapide :



Cette réaction est mise en oeuvre dans la synthèse des savons (doc. 3).

▶ Voir exercices n^{os} 6 et 7

3 Rendement d'une réaction

● Définition

Le rendement d'une réaction, noté ρ , est égal au quotient de l'avancement de réaction réel $x_{\text{réel}}$ par l'avancement maximal attendu x_{max} :

$$\rho = \frac{x_{\text{réel}}}{x_{\text{max}}}$$

● Amélioration du rendement par déplacement d'équilibre

Pour déplacer un équilibre dans le sens direct, et ainsi améliorer le rendement de la réaction considérée, on peut, comme permet de le prévoir le critère d'évolution spontanée :

- introduire en excès l'un des réactifs ;
- éliminer l'un des produits au fur et à mesure de sa formation.

Ceci est utilisé pour améliorer le rendement de la réaction d'estérification.

▶ Voir exercices n^{os} 5, 6 et 7

4 Quelques tests de groupes caractéristiques

La présence d'un groupe caractéristique peut être mise en évidence par divers tests présentés dans le tableau ci-dessous :

Groupe caractéristique	Réactif utilisé	Résultat du test
alcène	solution aqueuse jaune orangée de dibrome Br_2	décoloration du réactif par addition du dibrome sur la double liaison
carbonyle (aldéhyde et cétone)	solution de 2,4-dinitrodiphénylhydrazine ou DNPH	précipité jaune orangé
aldéhyde	liqueur de Fehling (solution bleue de cuivre (II))	apparition, lors du chauffage, d'un précipité rouge brique d'oxyde de cuivre (I) Cu_2O
	réactif de Tollens (solution d'ion diammineargent (I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$)	formation, lors du chauffage, d'un miroir d'argent
acide carboxylique	indicateur coloré acido-basique (bleu de bromothymol B.B.T.)	solution aqueuse acide : le B.B.T. vire au jaune
amine RNH_2 $\text{RR}'\text{NH}$ $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$	indicateur coloré acido-basique (bleu de bromothymol B.B.T.)	solution aqueuse basique : le B.B.T. vire au bleu

Pour faire le point...

1 Polymérisation

1. Donner la formule et le nom des monomères qui, par polymérisation, donnent les polymères de motifs suivants :



Quelle caractéristique commune possèdent tous ces monomères ?

2. Un polymère P ne contient que les éléments carbone et hydrogène ; sa masse molaire moyenne vaut $M(P) = 88,4 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et son indice moyen de polymérisation est $n = 850$.

a. Déterminer la masse molaire du monomère B , soit $M(B)$.

b. En déduire la formule brute du monomère sachant que celui-ci présente cinq insaturations.

c. Proposer une formule développée pour le monomère. À l'aide du *document 1*, donner le nom du monomère, puis celui du polymère.

Conseils

- Utiliser si nécessaire le document 1.
- Revoir la formule des insaturations au paragraphe 4 de l'Essentiel du chapitre 8 en notant C_xH_y la formule du monomère.

2 Oxydation d'un alcool primaire

On réalise l'oxydation d'une masse $m = 6,00 \text{ g}$ de propan-1-ol à l'aide d'une solution acide de permanganate de potassium, $\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$, de concentration $C = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Quels sont les deux produits organiques susceptibles de se former ? Donner leur nom et leur formule.

2. Écrire les équations de ces deux oxydations.

3. En déduire les volumes minimum V_1 et V_2 de solution de permanganate de potassium pour que ces deux réactions soient totales.

Conseils

- Revoir si nécessaire le paragraphe 2 de l'Essentiel.
- Revoir les documents 2 et 3 de l'Essentiel pour l'écriture des équations.
- Raisonner en quantités de matière.

3 Oxydation d'un alcool secondaire

On réalise l'oxydation d'une masse $m = 4,60 \text{ mL}$ de butan-2-ol à l'aide d'une solution acide de dichromate de potassium, $2 \text{K}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, de concentration $C = 0,75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Donner le nom et la formule du produit qui se forme. Comment pourrait-on expérimentalement vérifier sa formation ?

2. Écrire l'équation de cette oxydation.

3. En déduire le volume minimum V de solution de dichromate de potassium nécessaire pour que la totalité du butan-2-ol soit oxydée.

Donnée : masse volumique du butan-2-ol : $\mu(\text{alcool}) = 0,808 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Conseils

- Revoir si nécessaire le paragraphe 2 de l'Essentiel.
- Revoir les documents 2 et 3 de l'Essentiel pour l'écriture des équations.
- Raisonner en quantités de matière.

4 Déshydratation des alcools, hydratation des alcènes

1. Donner le nom et la formule de tous les alcènes susceptibles de se former lors de la déshydratation des alcools suivants :

- a. propan-1-ol ; b. butan-2-ol ; c. 3-méthylhexan-3-ol ;
d. 2-phényléthan-1-ol ; e. phénylméthanol.

2. Donner le nom et la formule de tous les alcools susceptibles de se former lors de l'hydratation des alcènes suivants :

- a. but-2-ène ; b. but-1-ène ; c. phényléthylène ; d. cyclohexène.

Conseils

- Revoir si nécessaire le tableau du paragraphe 6 de l'Essentiel au chapitre 8 pour identifier les composés considérés.
- Partir de la formule du réactif pour en déduire celle des produits formés.
- Dans les deux types de réactions envisagées, les atomes de carbone mis en jeu doivent être voisins.

5 Réaction de substitution

On chauffe à reflux pendant trente minutes un mélange d'un volume $V = 25,0$ mL de 2-méthylpropan-2-ol et d'un volume $V' = 60$ mL de solution d'acide chlorhydrique concentré de concentration $C' = 11$ mol.L⁻¹.

Après lavage, séparation, séchage, puis distillation de la phase organique, il est possible de recueillir une masse $m = 16,1$ g d'un dérivé chloré.

1. Nommer et représenter le produit obtenu. Écrire l'équation de sa formation.
2. Quel est le rôle du chauffage à reflux ?
3. Déterminer le réactif limitant ; en déduire le rendement de cette synthèse.
4. Chauffé en milieu acide, un alcool peut donner un alcène.
 - a. Quel alcène serait susceptible de se former ici ?
 - b. Comment vérifier expérimentalement qu'il ne s'en est pas formé lors de cette synthèse ?

Donnée : masse volumique du 2-méthylpropan-2-ol : $\mu = 0,78$ g. mL⁻¹.

Conseils

- Revoir, si nécessaire, le paragraphe 2 de l'Essentiel.
- Analyser les facteurs cinétiques de cette réaction.
- Revoir, si nécessaire, le tableau du paragraphe 3 de l'Essentiel.

6 Estérifications

1. Compléter les équations des réactions de synthèse d'esters ci-dessous :

- a. $\text{H-CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} = \mathbf{A} + \mathbf{B}$
 b. $\mathbf{C} + \mathbf{D} = \text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-CH(CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
 c. $\mathbf{E} + \mathbf{F} = \text{C}_2\text{H}_5\text{-CO}_2\text{-CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{-CO}_2\text{H}$
 d. $\mathbf{G} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} = \mathbf{H} + \text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$

2. Quelles différences présentent les réactions (b) (ou (a)) et (c) (ou (d)) ?

3. On chauffe à reflux, pendant 40 minutes, un mélange constitué de 0,35 mol d'acide éthanóïque et 0,20 mol d'alcool benzylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique.

Après relavage, lavage, séparation, séchage, puis distillation de la phase organique, on recueille une masse $m = 21,6$ g d'ester.

- a. Quel est le rôle :
 – du chauffage ?
 – de l'acide sulfurique ?
- b. Écrire l'équation de la réaction d'estérification.
- c. Déterminer le rendement de cette synthèse.
- d. Comment aurait-on pu, en utilisant la même quantité d'alcool benzylique, améliorer le rendement de cette synthèse ?

Données : température d'ébullition dans les conditions de l'expérience :
 eau : 100 °C ; acide éthanoïque : 118 °C ; alcool benzylique : 205 °C ;
 éthanoate de benzyle : 215 °C.

Conseils

- Revoir si nécessaire le tableau du paragraphe 6 de l'Essentiel au chapitre 8 pour identifier les composés considérés.
- Revoir si nécessaire le paragraphe 2 de l'Essentiel.

7 Hydrolyse, saponification

1. Compléter les équations ci-dessous :

- a. $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \mathbf{A} + \mathbf{B}$
- b. $\mathbf{C} + \mathbf{D} = \text{C}_2\text{H}_5\text{-CO}_2^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_3$
- c. $\mathbf{E} + \mathbf{F} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2^- + \text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{OH}$
- d. $\mathbf{H} + \mathbf{G} = \text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

2. Quelles différences présentent les réactions (a) (ou d)) et (b) (ou c)) ?

3. On chauffe à reflux, pendant environ une heure, un volume $V = 50,0$ mL d'éthanoate de pentyle avec un volume $V' = 40$ mL d'hydroxyde de sodium à $C = 10$ mol.L⁻¹.

Après relargage, lavage, séparation, séchage, puis distillation de la phase organique, on recueille une masse $m = 25,3$ g d'une espèce organique.

- a. Écrire la formule de l'éthanoate de pentyle ; en déduire la nature des produits formés lors de cette réaction.
- b. Écrire l'équation de la réaction.
- c. Proposer deux techniques permettant de vérifier la nature du distillat.
- d. Déterminer le rendement de cette synthèse.

Données : densité de l'éthanoate de pentyle : $d(\text{ester}) = 0,876$;
 masse volumique de l'eau : $\mu(\text{eau}) = 1,000$ g.mL⁻¹.

L'espèce organique constituant le distillat est insoluble dans l'eau.

Conseils

- Revoir si nécessaire le tableau du paragraphe 6 de l'Essentiel au chapitre 8 pour identifier les composés considérés.
- Revoir si nécessaire le paragraphe 2 de l'Essentiel.
- Distinguer les hydrolyses des saponifications.

 Voir aussi l'exercice 8

Pour s'entraîner...

8 Identifications d'espèces organiques

On réalise l'hydrolyse d'un ester E et on sépare les produits de cette hydrolyse. On réalise alors diverses réactions pour identifier l'acide HA de formule $R-CO_2H$ et l'alcool B de formule $R'-OH$ alors obtenus. R et R' sont des groupes alkyles.

1. Identification de l'acide HA

On prépare un volume $V = 100$ mL de solution S en dissolvant une masse $m = 1,48$ g d'acide HA . On prélève $V_S = 10,0$ mL de la solution S alors obtenue que l'on dose avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,160$ mol·L⁻¹.

L'équivalence est obtenue pour un volume $V_B = 12,5$ mL.

- Proposer diverses techniques pour réaliser ce dosage.
- Déterminer la concentration C_A de S , puis la masse molaire de HA .
- En déduire la formule semi-développée et le nom de HA .

2. Identification de l'alcool B

Grâce à la spectrométrie de masse, il est possible de déterminer la masse molaire de B ; on obtient ainsi $M(B) = 74,0$ g·mol⁻¹.

B , traité par une solution d'acide de dichromate de potassium, fournit un produit D qui donne un précipité jaune orangé avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine alors qu'il ne donne rien lorsqu'il est chauffé avec de la liqueur de Fehling.

- À l'aide de $M(B)$, déterminer la formule brute, puis les formules semi-développées possibles pour B .
 - Quel est le rôle de la solution de dichromate de potassium ?
 - Quel groupe caractéristique possède l'espèce D ?
 - En déduire la classe de l'alcool B , puis sa formule semi-développée et son nom.
3. Déterminer alors le nom et la formule de E .

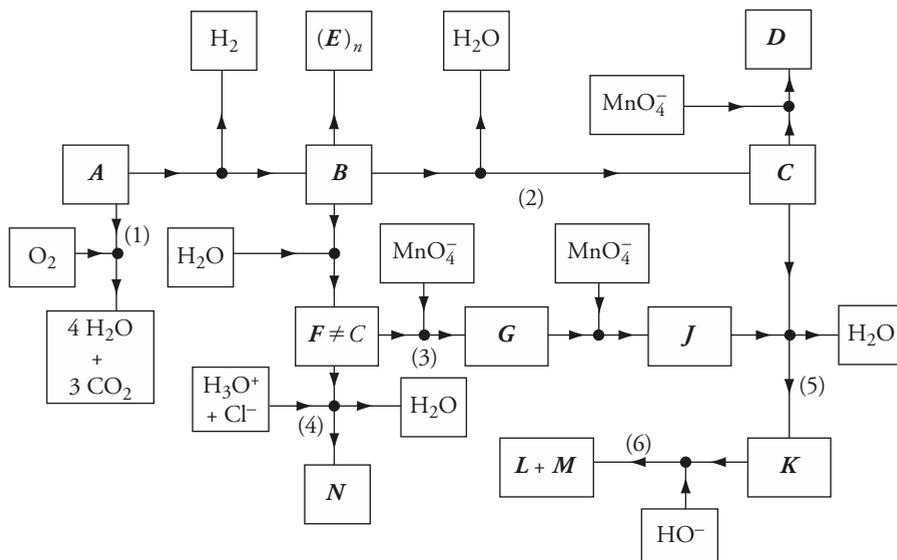
Conseils

- Revoir les dosages acido-basiques au chapitre 5.
- Exprimer les formules brutes de HA et B en fonction de leur nombre d'atomes de carbone n .
- Revoir si nécessaire l'exercice 8.

9 D'un groupe caractéristique à un autre

Dans l'organigramme ci-après, un point • signifie que la réaction entre les réactifs situés en amont $\square \rightarrow \bullet$ donnent les produits situés en aval $\bullet \rightarrow \square$.

- Identifier les espèces repérées par les lettres $A, B, C \dots N$ sachant que A est un hydrocarbure.
- Nommer les réactions repérées par les chiffres : (2), (3) ... (6).



Conseils

- Utiliser la réaction 1 pour commencer l'identification des espèces.
- Revoir si nécessaire le paragraphe 8 de l'Essentiel au chapitre 8 et l'Essentiel dans ce chapitre.

REMARQUE

Un polymère est en fait un mélange de macromolécules ayant sensiblement le même nombre de motifs. C'est la raison pour laquelle on définit un indice *moyen* de polymérisation et une masse molaire *moyenne*.

RAPPEL

Le nombre d'insaturations N_i d'un hydrocarbure de formule C_xH_y est donné par :

$$N_i = x + 1 - \left(\frac{y}{2}\right).$$

RAPPEL

L'ion permanganate peut oxyder :

- un alcool primaire en aldéhyde ;
- l'aldéhyde ainsi formé en acide carboxylique.

Aide

Les réactifs de la réaction (1) sont en proportions stœchiométriques si :

$$\frac{n_0(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{n_0(\text{alcool})}{5}.$$

1 Polymérisation

1. La formule et le nom des monomères sont :

- le propène : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$
- le chlorure de vinyle : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$
- l'éthylène : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
- le styrène : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$

Tous ces monomères présentent une double liaison $\text{C}=\text{C}$.

2. a. L'indice de polymérisation est le nombre de motifs que contient le polymère. Dans un polymère de polyaddition, le motif et le monomère ont la même formule brute, d'où :

$$M(B) = \frac{M(P)}{n} = \frac{88,4 \times 10^3}{850} = 104 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b. Pour le monomère B , de formule C_xH_y , la masse molaire s'écrit :

$$M(B) = x \cdot M(C) + y \cdot M(H); \text{ soit } 104 = 12x + y.$$

La formule donnant le nombre d'insaturation permet d'écrire :

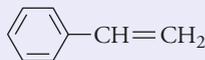
$$2 N_i = 2x + 2 - y; \text{ soit } 10 = 2x + 2 - y.$$

La résolution de ce système de deux équations à deux inconnues donne :

$$x = 8 \text{ et } y = 8.$$

La formule brute du monomère est : C_8H_8

c. Un monomère de polymère de polyaddition possède nécessairement une double liaison $\text{C}=\text{C}$; B présentant cinq insaturations, ce peut être le **styrène** de formule :

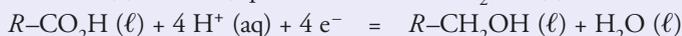
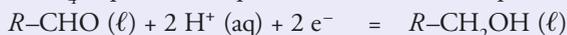


Sa polymérisation donne le **polystyrène**.

2 Oxydation d'un alcool primaire

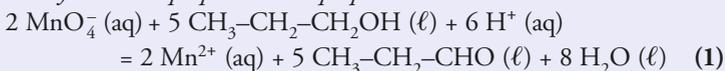
1. Le propan-1-ol, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$, est un alcool primaire ; son oxydation peut donner un aldéhyde, le **propanal** $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$ et un acide carboxylique, l'acide **propanoïque** de formule : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$

2. Avec les demi-équations d'oxydoréduction rappelées dans les documents 2 et 3 :

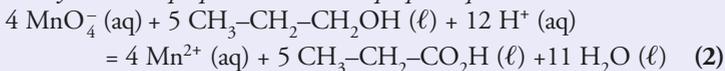


on peut écrire les équations demandées :

– l'oxydation du propan-1-ol en propanal :



– l'oxydation du propan-1-ol en acide propanoïque :



3. Pour l'obtention du propanal, un mélange initial stœchiométrique est

tel que :

$$n_0(\text{MnO}_4^-) = \frac{2 n_0(\text{alcool})}{5},$$

or :

$$n_0(\text{MnO}_4^-) = V_1 \cdot C \quad \text{et} \quad n_0(\text{alcool}) = \frac{m(\text{alcool})}{M(\text{alcool})};$$

soit :

$$V_1 = \frac{2 \cdot (m(\text{alcool}) / M(\text{alcool}))}{5C};$$

$$V_1 = \frac{2 \times 6,00}{60,0 \times 5 \times 0,50} = 8,0 \times 10^{-2} \text{ L} = \mathbf{80 \text{ mL}}.$$

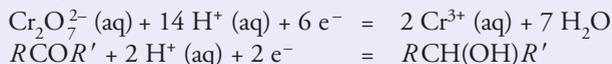
L'oxydation du propan-1-ol en acide propanoïque nécessite, d'après l'équation, une quantité double d'ions permanganate, d'où $V_2 = \mathbf{160 \text{ mL}}$.

3 Oxydation d'un alcool secondaire

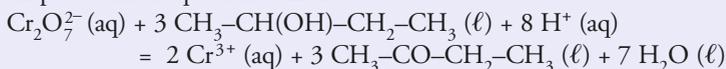
1. Le butan-2-ol $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$ est un alcool secondaire ; son oxydation donne une cétone, la **butan-2-one** de formule : $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$

Comme tout composé carbonylé, la butan-2-one donne un précipité jaune orangé avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine, mais contrairement aux aldéhydes, elle ne réagit pas lorsqu'elle est chauffée avec de la liqueur de Fehling.

2. Avec des demi-équations d'oxydoréduction rappelées dans les documents 2 et 3 :



on peut écrire l'équation demandée :



3. Le mélange initial est stœchiométrique si $n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{n(\text{alcool})}{3}$,

or :

$$n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = V \cdot C$$

et :

$$n_0(\text{alcool}) = \frac{m(\text{alcool})}{M(\text{alcool})} = \frac{\mu(\text{alcool}) \cdot V(\text{alcool})}{M(\text{alcool})};$$

soit :

$$V = \frac{\left(\frac{\mu(\text{alcool}) \cdot V(\text{alcool})}{M(\text{alcool})} \right)}{3 \cdot C}$$

$$V_1 = \frac{4,60 \times 0,808}{74,0 \times 3 \times 0,75} = 22 \times 10^{-3} \text{ L} = \mathbf{22 \text{ mL}}.$$

4 Déshydratation des alcools, hydratation des alcènes

1. Écrivons la formule des réactifs en repérant les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone voisins de celui porteur du groupe hydroxyle -OH.

RAPPEL

Pour mettre en évidence une cétone, il faut :

- vérifier la présence d'un composé carbonyle avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine ;
- vérifier que les tests de présence des aldéhydes (liqueur de Fehling ou réactif de Tollens) sont négatifs.

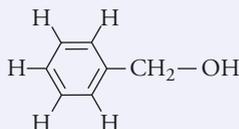
RAPPEL

Lors de la déshydratation d'un alcool, le groupe hydroxyle OH et l'atome d'hydrogène H éliminés sont portés par deux atomes de carbone voisins.

Pour déterminer les alcènes susceptibles de se former il est donc nécessaire de repérer les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone voisins de celui qui porte le groupe hydroxyle.

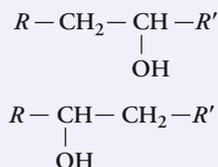
REMARQUE

Formule développée du phénylméthanol
 $C_6H_5-CH_2OH$:



REMARQUE

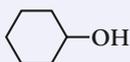
Par addition d'eau H-OH, l'alcène
 $R-CH=CH-R'$
 peut donner deux alcools :



REMARQUE



cyclohexène



cyclohexanol

Les formules des alcènes susceptibles de se former lors de la déshydratation s'en déduisent.

a. Le propan-1-ol $CH_3-CH(OH)-CH_3$ ne donne, vue la symétrie de la molécule, que le propène : $CH_3-CH=CH_2$

b. Le butan-2-ol $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3$ donne trois alcènes :

– le but-1-ène : $CH_2=CH-CH_2-CH_3$

– les but-2-ène : $CH_3-CH=CH-CH_3$ (Z) ou (E)

c. Le 3-méthylhexan-3-ol $CH_3-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C(OH)}-CH_2-CH_2-CH_3$

donne :

– les 3-méthylhex-2-ène (deux stéréoisomères) :



– les 3-méthylhex-3-ène (deux stéréoisomères) :



– le 2-éthylpent-1-ène :

d. Le 2-phényléthan-1-ol $C_6H_5-CH_2-CH_2OH$ ne donne qu'un seul alcène, le 1-phényléthylène ou styrène : $C_6H_5-CH=CH_2$

e. Dans le phénylméthanol $C_6H_5-CH_2OH$, il n'y a pas d'atome d'hydrogène sur l'atome de carbone voisin de celui qui porte le groupe hydroxyle, cet alcool ne peut donc pas être déshydraté.

2. Écrivons la formule des réactifs en repérant les deux atomes de carbone de la liaison C=C ; chacun d'eux peut être porteur du groupe hydroxyle, d'où les alcools recherchés.

a. Le but-2-ène $CH_3-CH=CH-CH_3$ est un alcène symétrique, son hydratation ne donne que le butan-2-ol : $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3$. Qu'il soit (Z) ou (E), le but-2-ène donne le même alcool par hydratation.

b. Le but-1-ène $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ peut donner, par hydratation, deux alcools :

– le butan-2-ol : $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$

– le butan-1-ol : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

c. Le phényléthylène $C_6H_5-CH=CH_2$ peut donner par hydratation deux alcools :

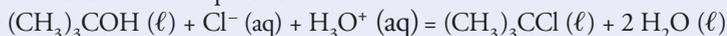
– le 2-phényléthan-1-ol : $C_6H_5-CH_2-CH_2OH$

– le 1-phényléthan-1-ol : $C_6H_5-CH(OH)-CH_3$

d. Le cyclohexène est un alcène symétrique, il ne donne qu'un seul alcool, le cyclohexanol.

5 Réaction de substitution

1. Il se forme du **2-chloro-2-méthylpropane** de formule $(CH_3)_3CCl$ selon la réaction d'équation :



RAPPEL

Le rendement ρ de la synthèse d'une espèce B est égal au quotient de la quantité de B effectivement obtenue par la quantité maximale de B susceptible de se former :

$$\rho = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{maximal}}}$$

2. La réaction est d'autant plus rapide que la température du système est élevée ; la température la plus élevée est la température d'ébullition, d'où l'intérêt *du chauffage*. En recondensant les vapeurs, on évite la perte des réactifs et des produits, d'où l'intérêt *du reflux*.

3. Déterminons les quantités de matière initiales :

$$n_0(\text{alcool}) = \frac{m(\text{alcool})}{M(\text{alcool})} = \frac{\mu \cdot V}{M(\text{alcool})} ;$$

$$n_0(\text{alcool}) = \frac{0,78 \times 25,0}{74,0} = \mathbf{0,26 \text{ mol}} ;$$

$$n_0(\text{Cl}^-) = V' \cdot C' = 60 \times 10^{-3} \times 11 = \mathbf{0,66 \text{ mol}}.$$

On constate que $n_0(\text{alcool}) < n_0(\text{Cl}^-)$; l'alcool est donc le réactif limitant. Le rendement ρ de cette synthèse s'écrit :

$$\rho = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{maximal}}}, \text{ soit } \rho = \frac{n_{\text{dérchloré}}}{n_{\text{alcool}}} = \frac{\left(\frac{m}{M_{\text{dérchloré}}}\right)}{n_{\text{alcool}}} = \frac{\left(\frac{16,1}{92,5}\right)}{0,26} ;$$

d'où : $\rho = \mathbf{0,67}$, soit $\rho = \mathbf{67 \%}$.

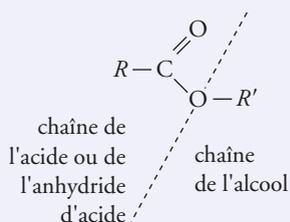
4. a. En partant du 2-méthylpropan-2-ol $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{OH}$, il peut se

former un seul alcène, le méthylpropène : $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$

b. Il suffit de vérifier qu'une solution aqueuse jaune orangée de dibrome n'est pas décolorée par ajout de quelques gouttes du mélange final.

RAPPEL

Un ester est le résultat de la réaction d'un acide (ou d'un anhydride d'acide) avec un alcool :



6 Estérifications

1. Les esters des réactions (a) et (b) sont produits lors de l'action d'un acide sur un alcool alors que ceux des réactions (c) et (d) proviennent de l'action d'un anhydride d'acide sur un alcool.

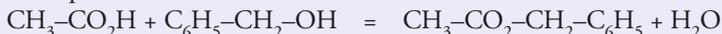
- a. A : $\text{H}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$ B : H_2O
- b. C : $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$ D : $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{OH}$
- c. E : $(\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO})_2\text{O}$ F : CH_3OH
- d. G : $(\text{CH}_3-\text{CO})_2\text{O}$ H : $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

2. Les réactions (a) et (b) sont lentes et limitées alors que les réactions (c) et (d) sont totales et relativement rapides.

3. a. La réaction d'estérification étant athermique, le chauffage est sans influence sur la valeur de l'avancement final. En revanche, il permet d'atteindre plus rapidement l'état final.

L'acide sulfurique catalyse la réaction et la rend plus rapide.

b. L'équation de la réaction d'estérification s'écrit :



c. Le rendement de cette synthèse vaut :

$$\rho = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{maximal}}}$$

RAPPEL

Pour déplacer l'équilibre d'estérification dans le sens direct, on peut éliminer l'un des produits de la réaction. Cette élimination est possible par distillation si l'un des produits (l'ester ou l'eau) a, de toutes les espèces présentes dans le milieu, la température d'ébullition la plus basse.

REMARQUE

Lors de la saponification d'un ester, il se forme un alcool et un ion carboxylate alors que par hydrolyse un ester donne un alcool et un acide carboxylique.

REMARQUE

Le pentan-1-ol, insoluble dans l'eau constitue, la principale espèce de la phase organique en fin de la réaction.

Aide

Pour calculer un rendement, il faut tout d'abord déterminer la nature du réactif limitant afin de connaître la valeur de l'avancement maximal x_{maximal} .

L'alcool benzylique est ici le réactif limitant, d'où :

$$x_{\text{maximal}} = n(\text{alcool}) = 0,20 \text{ mol.}$$

La quantité d'ester obtenu est égal à x_{final} et vaut :

$$n(\text{ester}) = \frac{m}{M} = \frac{21,6}{150} = 0,144 \text{ mol,}$$

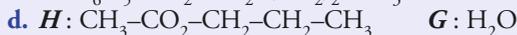
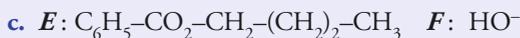
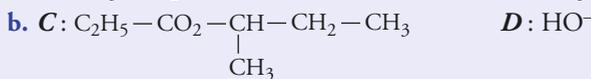
d'où :

$$\rho = \frac{0,144}{0,20} = 0,72, \text{ soit } \rho = 72 \%.$$

- d. Pour améliorer le rendement de cette synthèse en gardant la même quantité d'alcool benzylique, on peut :
- déplacer l'équilibre d'estérification dans le sens direct en mettant un plus grand excès encore d'acide éthanoïque ou, vu les températures d'ébullition des diverses espèces du milieu, éliminer l'eau par distillation au fur et à mesure de sa formation ;
 - remplacer l'acide éthanoïque par l'anhydride éthanoïque, la réaction est alors totale.

7 Hydrolyse, saponification

1. Les réactions (a) et (d) sont des hydrolyses alors que les réactions (b) et (c) sont des saponifications, d'où :



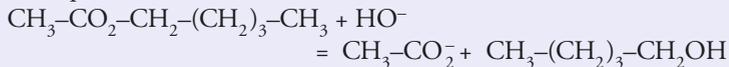
2. Les réactions (a) et (d) sont lentes et limitées alors que les réactions (b) et (c) sont totales et relativement rapides.

3. a. La formule de l'éthanoate de pentyle s'écrit :



Par saponification, il donne l'ion éthanoate $\text{CH}_3\text{-CO}_2^-$ et le pentan-1-ol de formule : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$

b. L'équation de la réaction s'écrit :



c. La mesure de la température de la tête de colonne de distillation, égale à la température d'ébullition du distillat, ou la mesure de l'indice de réfraction permettent de vérifier que le distillat est constitué de pentan-1-ol pur.

d. Le rendement de cette synthèse vaut :

$$\rho = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{maximal}}}$$

Les quantités initiales de réactifs valent :

$$n(\text{ester}) = \frac{m(\text{ester})}{M(\text{ester})} = \frac{V \cdot d(\text{ester}) \cdot \mu(\text{eau})}{M(\text{ester})} ;$$

$$\text{soit : } n(\text{ester}) = \frac{50,0 \times 0,876 \times 1,000}{130} = 0,337 \text{ mol ;}$$

$$\text{et : } n(\text{HO}^-) = V' \cdot C ,$$

$$\text{soit : } n(\text{HO}^-) = 40 \cdot 10^{-3} \times 10 = 0,40 \text{ mol.}$$

L'ester est le réactif limitant d'où :

$$x_{\text{maximal}} = 0,337 \text{ mol.}$$

La quantité d'alcool obtenu est égal à x_{final} et vaut :

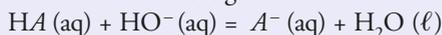
$$n(\text{alcool}) = \frac{m}{M} = \frac{25,3}{88,0} = 0,288 \text{ mol,}$$

$$\text{d'où : } \rho = \frac{0,288}{0,337} = 0,85, \text{ soit } \rho = 85 \text{ \% .}$$

8 Identification d'espèces organiques

1. a. Le dosage peut être suivi par conductimétrie, par pH-métrie ou en utilisant un indicateur coloré acido-basique (voir le *chapitre 5*).

b. L'équation de la réaction de dosage s'écrit :



$$\text{À l'équivalence : } n_0(\text{HA}) = n(\text{HO}^-)_E ;$$

$$\text{soit : } C_A \cdot V_S = C_B \cdot V_{BE} ;$$

$$\text{d'où : } C_A = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_S} = \frac{0,160 \times 12,5}{10,0} = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La solution de volume V contient $n(\text{HA}) = V \cdot C_A = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$; la masse molaire de HA s'en déduit :

$$M(\text{HA}) = \frac{m}{n(\text{HA})} = 74,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

c. HA est un acide carboxylique dont la chaîne carbonée est un groupe alkyle. Sa formule est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2\text{H}$; la formule brute de HA s'écrit donc : $\text{C}_{(n+1)}\text{H}_{(2n+2)}\text{O}_2$.

La masse molaire peut être exprimée en fonction de n :

$$M(\text{HA}) = (n+1) \cdot M(\text{C}) + (2n+2) \cdot M(\text{H}) + 2 M(\text{O}),$$

$$\text{soit : } M(\text{HA}) = 14n + 46 = 74,0 ;$$

$$\text{d'où : } n = 2.$$

HA est donc l'acide propanoïque de formule : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$

2. a. La formule de l'alcool B peut s'écrire $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$; la formule brute est alors : $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$.

La masse molaire peut être exprimée en fonction de n :

$$M(\text{B}) = n \cdot M(\text{C}) + (2n+2) \cdot M(\text{H}) + M(\text{O}) = 12n + 2n + 18.$$

$$\text{On a donc : } 14n + 18 = 74,0 ;$$

$$\text{soit : } n = 4.$$

B a pour formule brute : $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

RAPPEL

Un groupe alkyle a pour

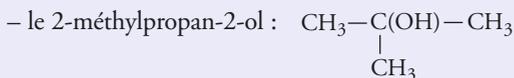
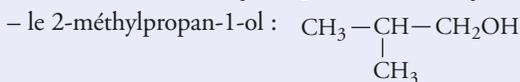
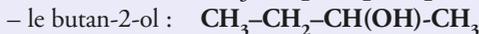
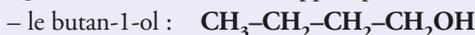
formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 sont des groupes alkyles (voir le *chapitre 8, paragraphe 5*)

Aide

Rechercher les alcools dont les chaînes carbonées ont quatre atomes de carbone, puis ceux qui en ont trois.

Quatre formules semi-développées peuvent être envisagées :



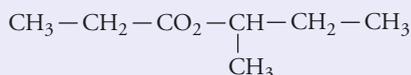
b. La solution acide de dichromate de potassium permet d'oxyder l'alcool.

c. *D* réagit avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine, c'est donc un composé carbonyle. En revanche, comme il ne réagit pas avec la liqueur de Fehling, ce n'est pas un aldéhyde, mais une **cétone**.

d. *B* est un **alcool secondaire**, c'est donc le **butan-2-ol** :



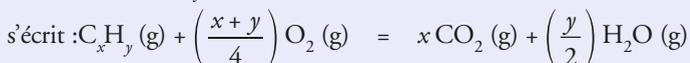
3. *E* résulte de la réaction de *HA* et *B*, d'où sa formule :



E est le **propanoate de 1-méthylpropyle**.

9 D'un groupe caractéristique à un autre

1. En notant C_xH_y , l'hydrocarbure *A* ; l'équation de sa combustion



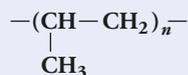
On en déduit : $x = 3$ et $y = 8$.

A est le **propane** : $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$

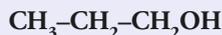
B résulte d'une déshydrogénation de *A*, c'est le **propène** :



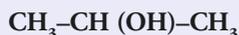
B présentant une double liaison $\text{C}=\text{C}$ peut donner un polymère de polyaddition (*E*)_{*n*} qui est le **polypropylène** :



C et *F* sont des alcools ; le produit d'oxydation de *F* peut à nouveau être oxydé, *F* est donc un alcool primaire, le **propan-1-ol** :



C est donc un alcool secondaire, le **propan-2-ol** :



L'oxydation d'un alcool secondaire donne une cétone ; *D* est donc la **propanone** :



Aide

Pour identifier les diverses espèces, repérer les réactions mises en jeu à partir de la nature du réactif minéral utilisé ou du produit minéral également formé lors de la réaction.

L'oxydation d'un alcool primaire donne un aldéhyde qui peut être oxydé en acide carboxylique :

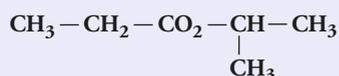
- *G* est le **propanal** :



- *J* est l'acide propanoïque :



- *K* résulte de la réaction d'un acide avec un alcool, c'est donc un ester le **propanoate de 1-méthyléthyle** :



L et *M* sont les produits d'une réaction d'un ester avec l'ion hydroxyde ou saponification :

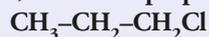
- *L* est le **propan-2-ol** :



- *M* est alors l'**ion propanoate** :



- *N* est un dérivé halogéné, le **1-chloropropane** :



2. (2) est une réaction d'**hydratation** ; (3) est une réaction d'**oxydation** ; (4) est une réaction de **substitution** ; (5) est une réaction d'**estérification** ; (6) est une réaction de **saponification**.

Annexes

1 Constantes d'acidité de couples acide-base à 25° C

ammoniac / ion amidure	$\text{NH}_3 / \text{NH}_2^-$	33,0	$1,0 \times 10^{-33}$
éthanol / ion éthanolate	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	15,9	$1,3 \times 10^{-16}$
eau / ion hydroxyde	$\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$	14,0	$1,0 \times 10^{-14}$
ion hydrogénophosphate / ion phosphate	$\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$	12,4	$4,0 \times 10^{-13}$
ion diméthylammonium / diméthylamine	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ / (\text{CH}_3)_2\text{NH}$	11,0	$1,0 \times 10^{-11}$
ion méthylammonium / méthylamine	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2$	10,7	$2,0 \times 10^{-11}$
ion hydrogencarbonate / ion carbonate	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$	10,3	$5,0 \times 10^{-11}$
phénol / ion phénolate	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	10,0	$1,0 \times 10^{-10}$
ion triméthylammonium / triméthylamine	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ / (\text{CH}_3)_3\text{N}$	9,90	$1,0 \times 10^{-10}$
ion ammonium / ammoniac	$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$	9,20	$6,3 \times 10^{-10}$
acide borique / ion borate	$\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{H}_2\text{BO}_3^-$	9,20	$6,3 \times 10^{-10}$
acide hypochloreux / ion hypochlorite	$\text{HClO} / \text{ClO}^-$	7,30	$5,0 \times 10^{-8}$
ion dihydrogénophosphate / ion hydrogénophosphate	$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$	7,20	$6,3 \times 10^{-8}$
ion hydrogénosulfite / ion sulfite	$\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}$	7,20	$6,3 \times 10^{-8}$
dioxyde de carbone / ion hydrogencarbonate	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$	6,35	$4,5 \times 10^{-7}$
ion hydroxylammonium / hydroxylamine	$\text{NH}_3\text{OH}^+ / \text{NH}_2\text{OH}$	6,00	$1,0 \times 10^{-6}$
acide propanoïque / ion propanoate	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	4,87	$1,3 \times 10^{-5}$
acide acétique / ion acétate	$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$	4,75	$1,8 \times 10^{-5}$
ion anilinium / aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4,62	$2,4 \times 10^{-5}$
acide benzoïque / ion benzoate	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	4,20	$6,3 \times 10^{-5}$
acide ascorbique / ion ascorbate	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$	4,05	$8,9 \times 10^{-5}$
acide lactique / ion lactate	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH} / \text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$	3,90	$1,3 \times 10^{-4}$
acide formique / ion formiate	$\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$	3,75	$1,8 \times 10^{-4}$
acide acétylsalicylique / ion acétylsalicylate	$\text{C}_8\text{O}_2\text{H}_7\text{COOH} / \text{C}_8\text{O}_2\text{H}_7\text{COO}^-$	3,50	$3,2 \times 10^{-4}$
acide nitreux / ion nitrite	$\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$	3,30	$5,0 \times 10^{-4}$
acide fluorhydrique / ion fluorure	HF / F^-	3,17	$6,8 \times 10^{-4}$
acide salicylique / ion salicylate	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH} / \text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO}^-$	3,00	$1,0 \times 10^{-3}$

acide chloroacétique / ion chloroacétate	$\text{ClCH}_2\text{COOH} / \text{ClCH}_2\text{COO}^-$	2,80	$1,6 \times 10^{-3}$
acide phosphorique / ion dihydrogénophosphate	$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$	2,10	$7,6 \times 10^{-3}$
ion hydrogénosulfate / ion sulfate	$\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$	1,90	$1,3 \times 10^{-2}$
dioxyde de soufre / ion hydrogénosulfite	$\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HSO}_3^-$	1,76	$1,7 \times 10^{-2}$
acide sulfamique / ion sulfamate	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} / \text{NH}_2\text{SO}_3^-$	1,05	$8,9 \times 10^{-2}$
ion oxonium / eau	$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$	0,00	1,00
acide nitrique / ion nitrate	$\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$	-1,8	63
acide bromhydrique / ion bromure	HBr / Br^-	-4,1	$1,6 \times 10^4$
acide chlorhydrique / ion chlorure	HCl / Cl^-	-6,3	$2,0 \times 10^6$
acide iodhydrique / ion iodure	HI / I^-	-10,0	$1,0 \times 10^{10}$

2 Puissances de 10, unités, conductivité molaire ionique, alphabet grec

● Puissances de 10, unités

facteur multiplicatif	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10^1	10^2	10^3	10^6	10^9
préfixe	pico	nano	micro	milli	centi	déci		déca	hecto	kilo	méga	giga
symbole	p	n	μ	m	c	d		da	h	k	M	G

● Unités de volume, de masse et de masse volumique

volume	masse	masse volumique
$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$	$1 \text{ tonne} = 10^3 \text{ kg}$	$1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
$1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL} = 10^{-3} \text{ L} = 10^{-6} \text{ m}^3$	$1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g}$	$1 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ dm}^3 = 10^3 \text{ L}$		$1 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3} = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

● Conductivité molaire ionique de quelques ions à 25 °C

ion	λ ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	ion	λ ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	ion	λ ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	ion	λ ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
H_3O^+	35,0	Ca^{2+}	11,90	HO^-	19,9	CH_3CO_2^-	4,09
Li^+	3,86	Ba^{2+}	12,74	F^-	5,54	$\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-$	4,22
Na^+	5,01	Zn^{2+}	10,56	Cl^-	7,63	$\text{Cl}_2\text{CHCO}_2^-$	3,83
K^+	7,35	Fe^{2+}	10,70	Br^-	7,81	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-$	3,58
NH_4^+	7,34	Pb^{2+}	14,20	I^-	7,70	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	3,24
Ag^+	6,19	Al^{3+}	18,90	NO_3^-	7,14	CrO_4^{2-}	17,0
CH_3NH_3^+	5,87	Fe^{3+}	20,40	IO_3^-	4,05	CO_3^{2-}	13,86
				CN^-	7,80	SO_4^{2-}	16,0
				MnO_4^-	6,10	PO_4^{3-}	27,84
				HCO_2^-	5,46		

■ Alphabet grec

nom	minuscule	majuscule	nom	minuscule	majuscule	nom	minuscule	majuscule
alpha	α	A	iota	ι	I	rhô	ρ	P
bêta	β	B	kappa	κ	K	sigma	σ	Σ
gamma	γ	Γ	lambda	λ	Λ	tau	τ	T
delta	δ	Δ	mu	μ	M	upsilon	υ	Y
epsilon	ϵ	E	nu	ν	N	phi	ϕ	Φ
zêta	ζ	Z	ksi	ξ	Ξ	khi	χ	χ
êta	η	H	omicron	o	O	psi	ψ	Ψ
thêta	θ	Θ	pi	π	Π	oméga	ω	Ω

3 Précision d'un résultat, chiffres significatifs

● Précision d'une mesure

Une grandeur physique ne peut être mesurée exactement ; le résultat dépend de l'appareil de mesure. Toute mesure comporte une **incertitude**.

Par convention, l'incertitude absolue ΔL sur la mesure de L est égale à la demi-unité du dernier rang affiché.

Ainsi si $L = 21$ mm, $\Delta L = 0,5$ mm alors que si $L = 18,4$ mm, $\Delta L = 0,05$ mm

La **précision d'une mesure est définie par son incertitude relative $\Delta L/L$. Une mesure est d'autant plus précise que l'incertitude relative est faible.**

Plus une mesure est précise, plus son résultat comporte de chiffres significatifs.

● Nombre de chiffres significatifs

Dans un nombre, les chiffres autres que zéro sont toujours significatifs. Les zéros sont significatifs lorsqu'ils se trouvent entre d'autres chiffres ou à leur droite ; ils ne le sont pas lorsqu'ils se trouvent à leur gauche.

Dans 356,0, les quatre chiffres sont significatifs, l'imprécision porte sur le dernier, le 0.

Dans 0,00306, seuls les trois derniers chiffres sont significatifs et l'imprécision porte sur le 6. Ce dernier nombre peut tout aussi précisément s'écrire $3,06 \times 10^{-3}$.

● Chiffres significatifs et opérations

Dans un énoncé, les données sont parfois fournies avec un nombre de chiffres significatifs différents ; comment exprimer le résultat des calculs effectués ?

Le résultat d'un calcul ne doit pas être exprimé avec une précision supérieure à celle de la donnée la moins précise.

◆ **Après une addition ou une soustraction, le résultat ne doit pas avoir plus de décimales que le nombre qui en comporte le moins.**

Exemple :

Calculer la masse molaire de thiosulfate de sodium pentahydraté $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ avec, en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$M_{\text{Na}} = 23,0$; $M_{\text{S}} = 32,05$; $M_{\text{O}} = 16,0$ et $M_{\text{H}} = 1,008$.

$M = 2 M_{\text{Na}} + 2 M_{\text{S}} + 5 M_{\text{O}} + 10 M_{\text{H}} = 2 \times 23,0 + 2 \times 32,05 + 8 \times 16,0 + 10 \times 1,008 = 248,18$

soit $M = 242,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ car M_{Na} et M_{O} n'ont qu'une seule décimale.

◆ **Après une multiplication ou une division, le résultat ne doit pas avoir plus de chiffres significatifs que la valeur la moins précise.**

Exemple :

On prépare un volume $V = 250,0$ mL de solution en dissolvant $m = 8,15$ g de thiosulfate de sodium pentahydraté ; quelle est la concentration molaire C de la solution obtenue ?

Par définition : $C = n / V = m / (M \cdot V)$

d'où $C = 8,15 / (248,2 \times 250,0 \times 10^{-3}) = 0,131346$

soit : $C = 0,131 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

m n'ayant que trois chiffres significatifs.

Remarques :

- Un nombre entier naturel est considéré comme possédant un nombre illimité de chiffres significatifs ; il en est de même de son inverse.

- Lorsqu'un calcul nécessite une suite d'opérations, celles-ci sont faites en utilisant les données avec tous leurs chiffres significatifs ; l'expression finale du résultat se fait alors en respectant les règles ci-dessus.

4 Utilisation des calculatrices en chimie

De nombreux exercices et problèmes nécessitent des traitements graphique ou statistique de données expérimentales, des résolutions d'équations, ... simplifiés par l'utilisation d'une calculatrice. Ces différents exemples sont proposés pour des calculatrices très répandues en classes préparatoires et en terminales S : TI 83 plus, ou 84 plus, et Casio 35 plus. Des calculatrices plus évoluées sont encore plus efficaces et plus aisées d'emploi, il suffit de se reporter à leur notice pour réaliser les exercices proposés ci-après.

● Exploitation graphique ou statistique de résultats expérimentaux

La vitesse d'une réaction chimique dépend de la concentration de ses réactifs. De nombreux exercices en classes préparatoires portent sur l'étude de cette dépendance. Illustrons cette étude sur un exemple.

Énoncé :

On étudie la décomposition thermique du diméthylsulfoxyde CH_3SOCH_3 d'équation :



À la température θ constante, la vitesse initiale de cette réaction a été déterminée pour différentes concentrations initiales en diméthylsulfoxyde. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

$[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0$ (mol.L ⁻¹)	$2,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$10,0 \times 10^{-3}$
v_0 (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	$1,52 \times 10^{-6}$	$3,12 \times 10^{-6}$	$4,73 \times 10^{-6}$	$6,33 \times 10^{-6}$	$7,93 \times 10^{-6}$

Vérifier si la vitesse volumique initiale v_0 de cette réaction dépend de la concentration initiale en diméthylsulfoxyde selon une loi de la forme : $v_0 = k \cdot [\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0^p$; c'est à dire : $\ln v_0 = \ln k + p \cdot \ln [\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0$. Si tel est le cas, déterminer la valeur de p .

Corrigé :

Si la relation proposée est vérifiée, $\ln v_0$ est une fonction affine de $\ln [\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0$. Deux méthodes conduisent au résultat :

A. Méthode graphique

Il est nécessaire de déterminer les valeurs de $\ln v_0$ et $\ln [\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0$ et de tracer, sur papier millimétré, $\ln v_0$ en fonction de $\ln [\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0$.

Il est intéressant d'utiliser le tableur de la calculatrice pour compléter le tableau de valeurs comme indiqué ci-dessous. Il devient indispensable de maîtriser cette façon de procéder car elle intervient dans de nombreuses épreuves de concours.

• Pour une calculatrice TI 83 plus

STAT

EDIT

L1	L2	L3=ln(L1)	L4=ln(L2)	L5
Rentrer les valeurs de $[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0$	Rentrer les valeurs de v_0	Les valeurs de $\ln [\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0$ s'affichent	Les valeurs de $\ln v_0$ s'affichent	

(L_i appelé avec la touche 2nd i)

• Pour une calculatrice CASIO 35

MAIN MENU

STAT

LIST 1	LIST 2	LIST 3 Ln(OPTN LIST 1)	LIST 4 Ln(OPTN LIST 2)	LIST 5
Rentrer les valeurs de $[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0$	Rentrer les valeurs de v_0	Les valeurs de $\ln[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0$ s'affichent	Les valeurs de $\ln v_0$ s'affichent	

Le tableau de valeurs ainsi obtenu est représenté ci-dessous :

$[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0$ (mol.L ⁻¹)	$2,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$10,0 \times 10^{-3}$
v_0 (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	$1,52 \times 10^{-6}$	$3,12 \times 10^{-6}$	$4,73 \times 10^{-6}$	$6,33 \times 10^{-6}$	$7,93 \times 10^{-6}$
$\ln[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0$	- 6,215	- 5,521	- 5,116	- 4,828	- 4,605
$\ln v_0$	- 13,4	- 12,68	- 12,26	- 11,97	- 11,74

Le tracé $\ln v_0 = f(\ln[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0)$, sur papier millimétré, montre que les points correspondants sont bien alignés: la relation proposée est donc bien vérifiée et le coefficient directeur de la portion de droite obtenue est égal à p. On trouve p = 1

B. Méthode statistique

Un traitement statistique, appelé régression linéaire, permet d'étudier si des couples de valeurs sont liés par une relation affine et permet, le cas échéant, d'obtenir l'équation de la droite correspondante.

Il faut, pour cela, utiliser le tableur de la calculatrice pour obtenir le tableau avec les valeurs de $\ln v_0$ et de $\ln[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0$ comme indiqué ci-dessus.

Il faut ensuite réaliser la régression linéaire $\ln v_0 = f(\ln[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0)$ et considérer la valeur du coefficient de corrélation r obtenu.

Le coefficient de corrélation r permet de juger si $\ln v_0$ est bien une fonction affine de $\ln[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0$.

La valeur absolue du coefficient de corrélation, |r|, doit être très proche de 1 pour pouvoir considérer que les couples de valeurs considérés sont bien liés par une relation affine. On considère que cela est le cas si |r| > 0,999

• Pour une calculatrice TI 83 plus

STAT

EDIT

L1	L2	L3=ln(L1)	L4=ln(L2)	L5
Rentrer les valeurs de $[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0$	Rentrer les valeurs de v_0	Les valeurs de $\ln[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0$ s'affichent	Les valeurs de $\ln v_0$ s'affichent	

(L_i appelé avec la touche 2nd i)

STAT

TEST

LINREGTTEST Y = aX+b $\ln v_0$ joue le rôle de Y et $\ln[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0$ celui de X

XLIST: L3 (L_i appelé avec la touche 2nd i)

YLIST: L4

CALCULATE

Y = aX + b certaines calculatrices donnent y = a + bx

a = 1,027

b = - 7,012

r = 0,999983

• Pour une calculatrice CASIO 35+

MAIN MENU

STAT

LIST 1	LIST 2	LIST 3 Ln(OPTN LIST 1)	LIST 4 Ln(OPTN LIST 2)	LIST 5
Rentrer les valeurs de $[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0$	Rentrer les valeurs de v_0	Les valeurs de $\ln[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0$ s'affichent	Les valeurs de $\ln v_0$ s'affichent	

STAT

SET

2VAR XLIST LIST 3

Il suffit de sélectionner les LISTi dans le choix qui s'affiche en haut de l'écran

2VAR YLIST LIST 4

REG

x

$Y = aX + b$

$a = 1,027$

$b = -7,012$

$r = 0,999983$

La régression linéaire $\ln v_0 = f(\ln[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0)$ conduit à l'équation de régression (1) :

$\ln v_0 = 1,03 \ln[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0 - 7,0$ avec un coefficient de corrélation $r = 0,999983$.

La valeur du coefficient de corrélation, supérieure à 0,999, permet de conclure que la vitesse suit bien une relation du type (2) : $\ln v_0 = p \cdot \ln[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]_0 + \ln k$

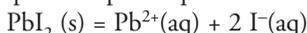
La valeur de p est déterminée par identification entre les relations (1) et (2): $p = 1$

● Résolution d'équations

De nombreux exercices font intervenir la résolution d'équations. Il est intéressant, car très rapide et efficace et ce, même pour les équations du second degré, d'utiliser les méthodes de résolution des équations proposées par les calculatrices. A défaut, il est possible d'utiliser une méthode de résolution graphique.

Énoncé :

L'équilibre de dissolution de l'iodure de plomb a pour équation :



La constante d'équilibre K associée à cette équation a pour valeur, à 25 °C, $K = 1,0 \times 10^{-9}$

À 25°C, on dissout de l'iodure de plomb solide dans un volume $V = 1,00 \text{ L}$ d'une solution d'iodure de potassium de concentration $C = 0,0010 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer la composition de la solution saturée obtenue à l'équilibre si la dissolution n'a pas entraîné de variation de volume de la solution.

Corrigé :

Etablissons un tableau d'avancement sachant que la solution obtenue à l'équilibre est saturée, c'est-à-dire que l'iodure de plomb introduit dans la solution n'a pas été totalement dissous :

Equation	$\text{PbI}_2 (\text{s})$	=	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 \text{I}^{-}(\text{aq})$
Quantités initiales	excès		0		0,0010
Quantités à l'équilibre	excès		x		$0,0010 + 2x$

Lorsque l'équilibre chimique est atteint, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre :

$$K = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{I}^-]_{\text{eq}}^2 = \frac{x \cdot (0,0010 + 2x)^2}{V^3}$$

Avec $V = 1,00 \text{ L}$, il faut résoudre l'équation : $1,0 \times 10^{-9} = x \cdot (0,0010 + 2x)^2$

• *Pour une calculatrice TI 83 plus*

MATH

solveur

solve($x \times (0,0010 + 2x)^2 - 1E-9 = 0$)

$x = 0$

bound{-1E99,+1E99}

solve (alpha enter)

$x = 3,4781038477 \times 10^{-4}$

Pour obtenir les différentes solutions, revenir à l'équation et changer la valeur proposée pour x (au lieu de $x = 0$) puis solve

• *Pour une calculatrice CASIO 35+*

équation

EXE

F3

Solveur

$1,0 \times 10^{-9} = x \times (0,0010 + 2x)^2$

EXE

$x = 3,4781038477 \times 10^{-4}$

Pour obtenir les différentes solutions, se placer sur x et changer la valeur proposée puis exe.

Pour une calculatrice ne possédant pas de solveur, il est possible de résoudre le problème, ou d'approcher la solution, en faisant une résolution graphique.

• *Pour une calculatrice CASIO 25+*

GRAPH

EXE

G ↔ T

$Y1 = x \times (0,0010 + 2x)^2 - 1E-9$

EXE

F4 (DRAWN) La courbe s'affiche il faut zoomer sur la partie où la fonction Y1 s'annule

F2

F1 faire glisser le curseur, le placer sur 4 positions (en validant chaque position en appuyant sur **EXE**) pour encadrer de façon proche la zone où Y1 s'annule

F2

IN

IN

.....

IN

IN

G ↔ T

Y1

EXE

F1 le curseur apparaît, il est lié à la courbe représentant Y1. Le faire se déplacer avec les touches de direction

< et > pour encadrer au plus proche la valeur de x pour laquelle $Y1$ s'annule (passe d'une valeur très faiblement négative à une valeur très faiblement positive)

Dans cet exemple, après un grand nombre de zoom (touche F2 suivie de IN), on obtient :

$$X = 3,3.E-4 : Y = -4.E-11 > X = 3,4.E-4 Y = 7.E-12$$

Si le pas est trop important, il faut recommencer les opérations

F2

IN

$G \leftrightarrow T$

Y1

EXE

F1

jusqu'à ce que l'encadrement obtenu soit correct.

Cette équation admet pour solution approchée $x = 3,4 \times 10^{-4}$ mol.

La composition du système à l'équilibre se déduit de ces résolutions :

$$[\text{Pb}^{2+}] = x/V = 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{I}^-] = (0,001+2x)/V = 1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Index

A

Absorbance 47, 58
Acide 81
Acide carboxylique 145, 148
Alcalino-terreux 9
Alcalins 9
Alcane 147, 148
Alcènes 147, 148
Alcool 145, 148
Aldéhyde 145, 148
Amine 145, 148
Amphiphile 163
Anhydride d'acide 145, 148
Anion 6
Anode 103
Atome 6
Autoprotolyse de l'eau 82
Avancement de réaction 29
Avancement final 29, 39
Avancement maximal 29, 39, 46, 47
Avancement volumique 30, 43, 64

B

Base 81
Beer-Lambert 47
Benzène 146, 148
Brønsted 81

C

Carbonyle (groupe) 156
Catalyse hétérogène 120
Catalyse homogène 120
Catalyseur 120
Cathode 103
Cation 6
Cellule conductimétrique 46
Cétone 145, 148
Chaîne insaturée 144
Chaîne principale 147
Chaîne saturée 144
Chaînes carbonées 143
Charge élémentaire 6
Classe d'un alcool 145, 148
Classe d'une amine 160

Classification périodique 9
Coefficient d'absorption molaire 47
Coefficient d'extinction molaire 47
Combustion complète 157
Concentration massique 28
Concentration molaire 28
Conductance 45
Conductimétrie 45
Conductivité 46, 181
Conductivité molaire ionique 46, 181
Constante d'acidité K_A 83, 179
Constante d'Avogadro 26
Constante d'équilibre 65
Constante de cellule 46
Constante des gaz parfaits 27
Convention de Cram 9
Couche 6
Couleurs complémentaires 47
Couple acide-base 81
Couple oxydant/réducteur 100
Couples de l'eau 83
Covalence 8
Cram 9
Craquage 161
Cristaux ioniques 7
Critère d'évolution 66

D

Demi-équation d'oxydoréduction 100
Densité 27
Dérivé halogéné 145, 148
Déshydratation 162, 172
Diagramme de distribution 84
Diagramme de prédominance 84
Dilution 30, 43
Dispositif de titrage 84
Divalence de l'oxygène 142
Dosage par étalonnage 46, 47
Doublets liants 8
Doublets non liants 8
Duet 7

E

Écriture topologique 143
Électrode 102
Électrolyse 103
Électron 6
Électron de cœur 7
Électron de valence 7
Élément chimique 7
Élimination 162
Endothermique 10
Énergie d'atomisation 10
Énergie de cohésion 10
Énergie de liaison 10
Énergie de réaction 10
Équation chimique 28
Équation des gaz parfaits 27
Équilibre chimique 64
Équivalence 85
Espèces conjuguées 81
Ester 145, 148
Estérification 163
État fondamental 6
Étheroxyde 145, 148
Évolution spontanée d'un système 66
Exothermique 10

F

Facteur cinétique 119, 122
Facteur de dilution 28, 39
Famille chimique 9
Faraday 103
Force électromotrice 102
Formule brute 142
Formule de Lewis 8
Formule développée 8
Formule semi-développée 8

G

Gaz nobles 7
Gaz parfait 27
Groupe caractéristique 145
Groupe carbonyle 156
Groupe hydroxyle 156

H

Halogènes 9
 Hydratation 162
 Hydrocarbures 147
 Hydrolyse d'un ester 163
 Hydrophile 163
 Hydroxyle (groupe) 156

I

Indicateurs colorés de pH 84
 Indice de polymérisation 161, 170
 Intensité lumineuse 50
 Ion carboxylate 163
 Isomères 146
 Isotopes 7, 18

K

Kelvin 44, 55

L

Lewis 8
 Liaison covalente 8
 Lipophile 163
 Liqueur de Fehling 164
 Loi de Beer-Lambert 47

M

Manométrie 44
 Masse molaire atomique 26
 Masse molaire moléculaire 26
 Masse volumique 27
 Mélange stœchiométrique 29
 Méthode de la courbe dérivée 85
 Méthode des tangentes 85
 Mole 26
 Molécule 7
 Monomères 16
 Monovalence de l'hydrogène 142
 Motif 161, 170

N

Neutron 6
 Nombre d'insaturations 146
 Nombre stœchiométrique 29
 Noyau 6

Nucléon 6
 Numéro atomique 7

O

Octet 7
 Oxydant 100
 Oxydation 100
 Oxydation des alcools 162

P

Pascal 44
 Pauli 6
 Période 9
 pH 82
 pH-métrie 48, 85
 Phénol 148, 154
 Piles 102, 113
 pK_A 83
 pK_c de l'eau 82
 Polyaddition 161
 Polymère 161, 170
 Pont salin 102
 Pression 44
 Pression partielle 45, 55
 Principe de conservation 7
 Principe de construction 6
 Principe de Pauli 6
 Produit ionique de l'eau 82
 Produits 29

Q

Quantité d'électricité 103
 Quantité de matière 26
 Quotient de réaction 63

R

Radical alkyle 147
 Réactif de Tollens 164
 Réactif limitant 29
 Réactifs 29
 Réaction d'oxydoréduction 100
 Réaction électrochimique 103
 Réaction acido-basique 81
 Réactions jumelles 140
 Réducteur 100

Réduction 100
 Reformage 161
 Règle de l'octet 7
 Règle du duet 7
 Rendement de synthèse 163, 173, 174
 Représentation de Lewis 8

S

Saponification 163
 Savon 163
 Sens direct de la réaction 66
 Sens inverse de la réaction 66
 Siemens 57
 Soluté 28
 Solution 28
 Solution neutre 82
 Solvant 28
 Spectrophotométrie 47
 Stéréoisomère *Z* 146, 156
 Stéréoisomères 146
 Stéréoisomère *E* 146, 156
 Substitution 162

T

Tableau d'avancement 29
 Taux d'avancement final 65
 Température absolue 27
 Temps de demi-réaction 120
 Test à la D.N.P.H. 163
 Tétravalence du carbone 142
 Titrage acido-basique 84
 Titrage colorimétrique 85
 Titrage conductimétrique 85
 Titrage pH-métrique 85
 Titre massique 28
 Transformation chimique 28
 Trempe 119
 Trivalence de l'azote 142

V

Vapocraquage 161
 Vitesse de réaction 121, 122
 Volume molaire 27

Z

Zone de virage 84, 86

Constantes et unités utiles en chimie ; indicateurs colorés

■ Constantes physiques ou chimiques

charge élémentaire	$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
constante d'Avogadro	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
constante des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
constante de Faraday	$\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
produit ionique de l'eau à 25 °C	$K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$

■ Grandeurs physiques ou chimiques utilisées dans le cours

grandeur physique		unité	
nom	symbole	nom	symbole
tension	U	volt	V
intensité	I	ampère	A
résistance	R	ohm	Ω
conductance	G	siemens	S
conductivité	σ	siemens par mètre	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
conductivité molaire ionique	λ	siemens . mètre carré par mole	$\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
puissance	\mathcal{P}	watt	W
charge électrique	q, Q	coulomb	C
énergie	E	joule	J
énergie de réaction	E_r	joule par mole	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
temps	t	seconde	s
volume	V	mètre cube	m^3
pression	p	pascal (*)	Pa
température	T	kelvin (**)	K
quantité de matière	n	mole	mol
concentration molaire	$c, [X]$	mole par litre	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
concentration massique	t	gramme par litre	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
masse volumique	μ	kilogramme par mètre cube	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

(*) 1 bar = 10^5 Pa . (**) $T(\text{K}) = \theta(\text{°C}) + 273$.

■ Principaux indicateurs colorés

principaux indicateurs colorés	teinte acide	zone de virage	teinte basique
vert de malachite (1 ^{er} vir.)	jaune	0,1 – 2,0	vert
jaune d'alizarine R (1 ^{er} vir.)	rouge	1,9 – 3,3	jaune
hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
bleu de bromophénol	jaune	3,0 – 4,6	bleu-violet
rouge d'alizarine S (1 ^{er} vir.)	jaune	3,7 – 5,2	violet
vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu
rouge de méthyle	rouge	4,2 – 6,2	jaune
bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
rouge de crésol	jaune	7,2 – 8,8	rouge
phénolphthaléine	incolore	8,2 – 10,0	rose
rouge d'alizarine S (2 ^e vir.)	violet	10,0 – 12,0	jaune
jaune d'alizarine R (2 ^e vir.)	jaune	10,1 – 12,1	violet
vert de malachite (2 ^e vir.)	vert	11,5 – 13,2	incolore
carmin d'indigo (2 ^e vir.)	bleu	11,6 – 14,0	jaune

H PRÉPA

OBJECTIF PRÉPA

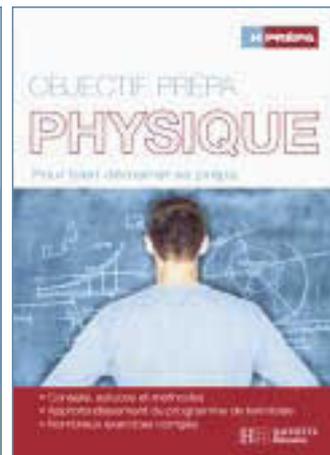
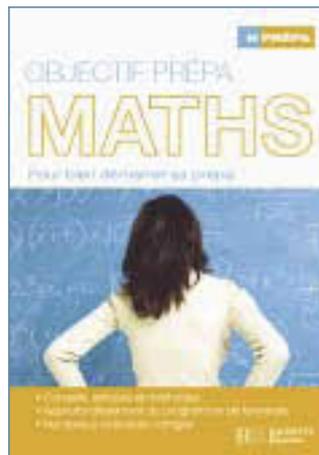
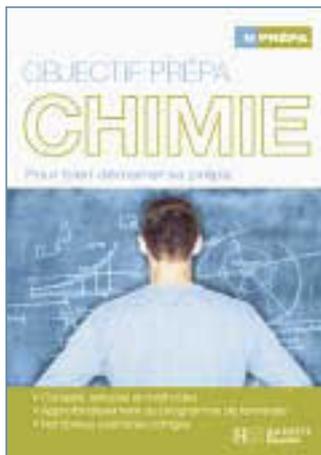
CHIMIE

Pour réviser le programme de Terminale
et réussir votre entrée en prépa !

Cet ouvrage s'adresse à vous, futurs élèves de classes préparatoires scientifiques, qui avez besoin de maîtriser parfaitement le programme de Terminale **pour bien démarrer et réussir votre première année de Prépa.**

Cet ouvrage vous permettra de :

- consolider vos bases pour entrer serein en prépa ;
- vous familiariser avec les notions que vous aborderez en début d'année ;
- vous initier aux méthodes que vous devrez acquérir rapidement.



14/5811/6
ISBN : 978-2-01-181333-6



Le photocopillage, c'est l'usage abusif et collectif de la photocopie sans autorisation des éditeurs. Largement répandu dans les établissements d'enseignement, le photocopillage menace l'avenir du livre, car il met en danger son équilibre économique et prive les auteurs d'une juste rémunération.

En dehors de l'usage privé du copiste, toute reproduction totale ou partielle de cet ouvrage est interdite.

www.hachette-education.com



HACHETTE
Education