

Chimie

Livre du professeur

Sous la direction de

André DURUPHTY

Professeur au Lycée Paul Cézanne à Aix-en-Provence

Michel BARDE

Professeur au Lycée Marcel Pagnol à Marseille

Nathalie BARDE

Professeur au Lycée St Charles à Marseille

Odile DURUPHTY

Professeur au Lycée Paul Cézanne à Aix-en-Provence

Michel FANGUET

Professeur au Lycée Jean Lurçat à Martigues

Rosine FANGUET

Professeur au Lycée Jean Lurçat à Martigues

Magali GIACINO

Professeur au Lycée Paul Cézanne à Aix-en-Provence

Alain JAUBERT

Professeur au Lycée Thiers à Marseille



HACHETTE
Éducation

Maquette : Nicolas Piroux
Composition et mise en page : APS-Chromostyle
Schémas : Rémi Picard
Assistante d'édition : Patricia Kingué Edémé

www.hachette-education.com

© HACHETTE LIVRE 2005, 43, quai de Grenelle, F 75905 Paris Cedex 15.
I.S.B.N. 2.01.13.5385.8

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

Indications pour l'utilisation du livre du professeur

Les chapitres du livre du professeur présentent :

- le rappel du programme (Bulletin Officiel hors série n° 7 du 31 août 2000) correspondant au chapitre, en indiquant les contenus, les connaissances et savoir-faire exigibles et les exemples d'activités, ainsi que les commentaires lorsque nous l'avons jugé utile ;
- la liste du matériel, des produits, des indications pour leur emploi en toute sécurité. L'usage du matériel déjà présent aujourd'hui dans les lycées a systématiquement été recherché lorsque c'était possible ;
- des commentaires sur le déroulement du chapitre permettant aux auteurs de préciser leurs choix pédagogiques et de donner toutes les indications nécessaires pour la réussite des expériences proposées ainsi que des explications théoriques complémentaires destinées aux professeurs. Les activités préparatoires proposées, les activités expérimentales illustrant le cours, le contenu et la place des séances de travaux pratiques, les activités documentaires proposées sont ainsi justifiées ;
- le corrigé complet des exercices du livre de l'élève ;
- une dizaine d'exercices complémentaires avec leurs solutions détaillées. La présentation de ces exercices permet leur photocopie pour usage direct ;
- de nombreuses références bibliographiques et documentaires (livres, revues, logiciels, cédérom, sites internet...).

Nous souhaitons par ce document, complément indispensable du livre de l'élève, apporter une aide efficace aux professeurs qui devront appliquer ce programme. Comme pour le livre de l'élève, nous acceptons bien volontiers les critiques et remarques de nos collègues pour ce livre ; nous les en remercions par avance.

Les auteurs

Sommaire

Sommaire

LA MESURE EN CHIMIE

1. Mesurer en chimie	5
2. Détermination de quantités de matière	11
3. Solutions électrolytiques et concentrations.....	19
4. Suivi d'une transformation chimique.....	29
5. Conduction dans les solutions	40
6. Réactions acido-basiques.....	50
7. Réactions d'oxydoréduction	63
8. Dosages directs	72

LA CHIMIE CRÉATRICE

9. La chimie organique.....	87
10. Le squelette carboné des molécules organiques	99
11. Modifications du squelette carboné	110
12. Les groupes caractéristiques en chimie organique	122
13. Passage d'un groupe caractéristique à un autre	134

L'ÉNERGIE AU QUOTIDIEN

14. Cohésion de la matière.....	145
15. Effets thermiques liés aux transformations de la matière.....	155

Mesurer en chimie

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

I. La mesure en chimie

A. Pourquoi mesurer des quantités de matière ?

Contenus

- À partir d'exemples pris dans la vie courante, montrer la nécessité de disposer de différentes techniques de mesure et sensibiliser au choix d'une technique en fonction d'un objectif.

Exemples d'activités

- *Faire émerger la nécessité de la mesure à partir d'exemples pris dans différents domaines : surveillance et protection de l'environnement, analyses biologiques, agroalimentaires, etc.*

Matériel

➤ Activité 1

- Étiquettes d'eaux minérales Saint-Yorre et Volvic.

➤ Activité 3

- Résultats d'analyse de sang.

➤ Activité 4

- Alcootest.

TP

Pour l'ensemble de la classe

- Vin blanc.
- Solution d'eau oxygénée à 20 volumes.
- Solution acidifiée de sulfate de fer(II) de concentration massique en fer $t_0(\text{Fe}) = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour chaque binôme

- Flacon contenant une solution de sulfate de fer(III).
- Flacon contenant une solution de thiocyanate de potassium à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Flacon compte gouttes contenant une solution d'acide sulfurique à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Coupelle contenant des cristaux de sulfate de fer(II) (sel de Mohr).

- Pissette d'eau distillée.
- Huit tubes à essai.
- Deux pipettes graduées de 2 mL.
- Une pipette graduée de 1 mL.
- Une pipette graduée de 5 mL.
- Deux burettes graduées.
- Cinq béchers.
- Spatule.
- Pipeteur.

Déroulement du chapitre

Le texte du programme ne fait apparaître aucune connaissance exigible ni aucun commentaire. Nous avons choisi de traiter ce chapitre à partir d'exemples pris dans la vie quotidienne et dans le domaine de l'environnement. Volontairement nous n'avons pas utilisé les notions de quantité de matière et de concentration molaire qui, conformément au programme, sont reprises au chapitre suivant.

Activités préparatoires

A. Surveiller la qualité de l'air

Le but de cette activité est de mettre en évidence un des intérêts de la mesure en chimie. La définition de l'indice ATMO que les élèves peuvent rencontrer dans différentes sources d'information est liée à celle de la concentration massique qu'ils doivent alors revoir.

Réponses aux questions

1. L'indice ATMO doit être mesuré pour surveiller la qualité de l'air de façon à prendre les dispositions nécessaires si les teneurs des polluants ne sont pas dans les normes.
2. La teneur est le synonyme de concentration massique.

B. Mesurer la qualité de l'air

Il s'agit ici d'introduire, à partir d'exemples, certaines caractéristiques des techniques de mesures telles que mesure en continu ou mesures destructives.

Réponses aux questions

1. Il s'agit de mesures en continu car l'air est prélevé à débit constant.
2. La mesure de la concentration en ozone est destructive (on détruit l'ozone du second échantillon).

Cours

1. Pourquoi mesurer en chimie ?

Ce paragraphe a pour but de montrer l'intérêt de la mesure en chimie. À partir d'exemples pris dans des domaines familiers aux élèves, nous avons dégagé trois intérêts de la mesure en chimie : l'information et la protection du consommateur, la surveillance de l'environnement et les actions à envisager à partir des résultats des mesures. Il faut convaincre les élèves que les activités du chimiste peuvent être reliées à celles de la vie courante.

L'activité 1, à partir de l'observation et de la comparaison d'étiquettes d'eaux minérales, est l'occasion de redéfinir la concentration massique.

Dans certains exercices, la teneur massique est donnée ou demandée en **partie par million** (p.p.m). La définition de cette unité est alors rappelée. Nous n'avons pas jugé nécessaire l'introduction de cette unité dans le cours.

C'est également l'occasion d'introduire la notion d'**apport journalier recommandé** (A.J.R) qui figure également sur certaines étiquettes.

L'activité 2 permet de rappeler la définition de la densité d'un solide ou d'un liquide par rapport à l'eau. Dans ce chapitre, cette définition n'est donnée qu'à partir des masses. Nous réservons au chapitre suivant l'introduction de la masse volumique.

C'est aussi l'occasion d'introduire la **dose journalière admissible** (D.J.A).

L'activité 3 utilise les informations portées sur une feuille d'analyse de sang. Il est possible de demander aux élèves de consulter ou d'apporter le résultat d'une analyse et d'en déduire l'intérêt des mesures effectuées.

2. Comment mesurer en chimie ?

Ce paragraphe a pour but d'indiquer différentes techniques de mesures. À partir d'exemples pris dans des domaines familiers aux élèves, on dégage les caractéristiques d'une technique de mesures en opposant les mesures approximatives aux mesures précises, les mesures en continu aux mesures par prélèvements, les mesures destructives aux mesures non destructives.

Rechercher et expérimenter

L'intérêt de la partie « Rechercher » est de montrer la diversité des mesures effectuées sur des produits courants tels que l'eau et le vin. La partie « expérimenter » présente une méthode possible pour vérifier la qualité d'un vin.

Réponses aux questions

I. 1. *Organoleptique* : se dit d'une substance capable d'impressionner un récepteur sensoriel.

Turbidité : état d'un liquide trouble.

Germes pathogènes : qui peut provoquer une maladie.

Moût de raisin : jus de raisin non fermenté.

Origine du mot pesticide : de l'anglais pest signifiant insecte nuisible.

Origine du mot chaptalisation : du nom de Chaptal, chimiste et homme politique français (1756-1832). Il mit au point la chaptalisation des vins et développa l'industrie chimique. Il fut ministre de l'intérieur sous Napoléon I^{er}.

II. 1. La concentration maximale des substances indésirables est 1 000 fois plus grande que celle des substances toxiques.

2. La méthode utilisée est destructive, en effet après ajout du réactif, l'échantillon ne peut plus être utilisé. L'utilisation de cette méthode est bien adaptée car une grande quantité de substance à analyser, ici l'eau, est disponible.

3. La R.M.N. est utilisée en médecine dans le domaine de l'imagerie : c'est la technique de l'imagerie par résonance magnétique (I.R.M.).

Compléments pour le T.P.

La méthode utilisée permet d'évaluer par comparaison de la coloration, l'ordre de grandeur de la concentration en élément fer dans le vin utilisé.

Pour éviter d'avoir à décolorer le vin, il est possible d'utiliser un vin blanc très peu coloré. Si on souhaite utiliser du vin rouge, il faut employer du noir de carbone végétal préparé de façon physique et non par voie chimique.

Tableau de mesures :

Tube n°	1	2	3	4	5	6
$V_{\text{acide sulfurique}} \text{ (mL)}$	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
$V_{\text{sol. thiocyanate}} \text{ (mL)}$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
$V_{\text{S}_0} \text{ (mL)}$	0,50	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
$V_{\text{eau}} \text{ (mL)}$	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0	4,5
$t_{\text{Fe}} \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	2,5	5,0	7,5	10	12,5	15

L'eau oxygénée, en excès dans les différents mélanges, oxyde lentement les ions thiocyanate, ce qui provoque la destruction de l'ion complexe et la décoloration de la solution. Il est donc nécessaire d'utiliser l'échelle de teintes le plus rapidement possible après sa préparation.

Savoir aborder les difficultés du chapitre

Le premier paragraphe de cette rubrique correspond à un changement d'unités. La démarche proposée ici pourra être réutilisée dans d'autres cas, en particulier en conductimétrie, en cours d'année de première comme en terminale.

Le second paragraphe concerne les chiffres significatifs. Il est nécessaire de rappeler les règles dès le début de l'année.

Ils ne trouveront là que la règle concernant la multiplication ou la division.

Le calcul d'une masse molaire pourra, au chapitre suivant, être l'occasion de préciser la règle sur l'addition. Par ailleurs la fiche technique n° 7 p. 305 regroupe ces notions.

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

1. $t = 4,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. 1. $t = 1,40 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. $m = t \cdot V = 5,88 \times 10^{-5} \text{ g}$.

$$3. V = \frac{m}{t} = \frac{0,75 \times 20}{142} = 0,11 \text{ L.}$$

4. Les mesures ont été réalisées pour informer, surveiller et protéger.

$$5. d = \frac{m}{m_0} = \frac{m_2 - m_1}{m_0} = \frac{101,2 - 61,7}{50,0} = 0,790.$$

6. Pour effectuer une mesure précise, il faut utiliser un pHmètre.

7. 1. Bandelettes tests : matériel simple, mesure rapide.

Appareil de mesures : élaboré et mesures longues.

2. a. lecteur de glycémie b. lecteur de glycémie

c. appareil de mesure des années 70 d. bandelettes tests, appareil de mesure (70), lecteur de glycémie

e. appareil futur muni d'une électrode.

Exercices

1. 1. $m = 58 \text{ mg} < 80 \text{ mg}$. Non.

2. $V = 2,7 \text{ L}$.

2. 1. $12 \text{ mg} < m < 30 \text{ mg}$.

2. $m_{\text{max}} = \text{D.J.A.} \times m = 55 \text{ mg}$.

Pas de risque car $30 \text{ mg} < m_{\text{max}}$.

3. 1. La teneur en ions sodium est correcte. En revanche, la teneur en ions potassium est insuffisante.

2. $m = 81,7 \text{ g}$.

4. 1. $t = 0,33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. $t > 0,10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, il faut effectuer un traitement complémentaire.

5. 1. Bandelettes test : imprécis et rapide. titrage : précis et destructif.

2. Mesure du pH.

6. 1. Voir le cours.

2. À 25°C , $d = 1,083$;

à 15°C , $d = 1,085$.

3. $t = 0,196 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, degré = $11,5^\circ$.

4. degré $11,2$; écart = $0,3$.

7. 1. $t(\text{Ca}^{2+}) = 78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $t(\text{Mg}^{2+}) = 24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

$C = 2,9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $2,5 < C (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) < 3,0$
le résultat du calcul est en accord avec la mesure.

2. °TH = 29.

8. 3. $t(\text{NO}_2) = 0,046 \text{ ppm}$; $t(\text{SO}_2) = 0,085 \text{ ppm}$;
 $t(\text{O}_3) = 0,038 \text{ ppm}$.

9. I. 1. $m(\text{NaF}) = 0,29 \text{ g}$.

2. $m(\text{F}^-) = m(\text{NaF}) \cdot \frac{M(\text{F})}{M(\text{NaF})} = 0,13 \text{ g}$.

3. teneur en p.p.m = $\frac{m(\text{F}) \times 10^3 \times 10^6}{90 \times 10^3}$
 $= 1,4 \times 10^3 < 1,5 \times 10^3$.

II. Chaque jour, la masse d'ions fluorure apportés

– par l'eau de Vittel est $m_1 = 0,34 \text{ mg}$

– par le sel de cuisine est $m_2 = 0,50 \text{ mg}$

– par le dentifrice est $m_3 = 1,05 \text{ mg}$.

$m = 0,34 + 0,50 + 1,05 = 1,89 \text{ mg} < 2,0 \text{ mg}$.

10. 1. $m = m_0 - m' = 0,056 \text{ g} = 56 \text{ mg}$.

$$m_1 = m \cdot \frac{M(\text{HCO}_3^-)}{M(\text{NaHCO}_3)} = 56 \times \frac{61,0}{84,0} = 41 \text{ mg.}$$

2. $m_2 = t_2 \cdot V_2 = 41,4 \text{ mg}$.

3. $m_1 = m_2 = m_3 = 41 \text{ mg}$.

4. $t = 4,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ en accord.

5. $V_4 = \frac{41}{402} = 0,10 \text{ L}$.

Expérience non réalisable car ce volume est trop grand.

6. a. $t'_2 = 0,363 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

b. Les masses m'_2 et m'_3 sont égales.

$$t'_3 = \frac{m'_3}{V'_3} = \frac{m'_2}{V'_3} = \frac{t'_2 \cdot V'_2}{V'_3} = 0,402 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 402 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

en accord.

11. 1. Le chauffage à reflux améliore l'extraction tout en évitant les pertes des espèces chimiques. Pour le schéma voir fiche n° 4 page 302.

2. $t(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = 10 ; 20 ; 40 ; 60 ; 80 ; 100$.

3. Pour le tube 7 ; $40 < t_7 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) < 60$.

Dans 50 mL de solution S, c'est-à-dire dans 50 g de charcuterie, $2 < m(\text{mg}) < 3$.

Dans 1 kg de charcuterie, $40 < m(\text{mg}) < 60$. Cette charcuterie est conforme aux normes de sécurité.

12. 1. $t < 88 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, la teneur en ions calcium n'est pas suffisante.

2. a. $t = 4,00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$b. m = 1387,50 \times 0,9 \times \frac{40,1}{40,1 + 12,0 + 3 \times 16,0} = 500 \text{ mg.}$$

L'indication 500 représente la masse de calcium contenu dans un comprimé.

c. $m = 2 \times 500 = 1000 \text{ mg}$.

Les deux posologies sont donc en accord.

13. 2. $n_{\text{air}} \sin(i_{\text{air}}) = n \sin(i_s)$.

$$3. n = \frac{n_{\text{air}} \cdot \sin(i_{\text{air}})}{\sin(i_s)}$$

$$4. t_1 = 547 \times \frac{200}{250} = 438 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

5.

	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
$t_i (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	547	438	332	267	168	82
$i_{\text{air}} (^\circ)$	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
$i_{\text{Si}} (^\circ)$	32,5	33,0	33,5	33,7	34,0	34,5
n_i	1,43	1,41	1,39	1,38	1,37	1,35

6. La courbe d'étalonnage est une droite.

7. Pour $t = 0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, on obtient l'indice de l'eau.

8. Par détermination graphique, on obtient $t = 376 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercices complémentaires

Énoncés

1. Sirop de grenadine

On extrait les colorants de deux sirops de grenadine S_1 et S_2 . L'un est fabriqué de façon traditionnelle, l'autre

de façon industrielle. On effectue ensuite une chromatographie sur couche mince de ces extraits déposés en *A* et *B* et d'une solution d'un colorant rouge synthétique E 124 déposée en *C*. On obtient le chromatogramme suivant.

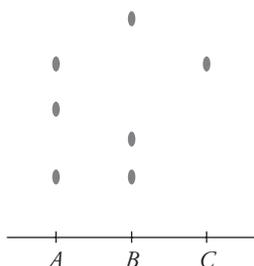
1. Rappeler le principe de la chromatographie sur couche mince.

2. Identifier le sirop industriel. Justifier.

3. Déterminer le volume de sirop de grenadine industriel qu'un enfant de masse 20 kg peut boire par jour, sans risque.

On donne la Dose Journalière Admissible (D.J.A.) pour le colorant :
0,75 mg par kilogramme de masse corporelle.

Teneur en colorant du sirop industriel : $142 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.



2. Solubilité

À 20°C , la solubilité du diiode dans l'eau est $0,30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ alors que celle du chlorure de sodium est de $360 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Donner la définition de la solubilité.

2. Quelle est la masse de diiode dissoute dans un volume $V = 20 \text{ mL}$ de solution saturée de diiode ?

3. Quelle est la masse de chlorure de sodium dissoute dans un volume $V = 20 \text{ mL}$ de solution saturée de chlorure de sodium ?

3. Produits pour piscine

L'eau d'une piscine doit être désinfectée pour éliminer les germes et empêcher la prolifération des algues. D'autre part, le pH de l'eau a une influence sur l'efficacité des produits chlorés utilisés pour désinfecter.

Sur un catalogue de produits pour piscine, on lit : le taux de chlore doit être égal au moins à $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, le pH doit être compris entre 7,2 et 7,6.

1. Un fabricant propose des galets de « chlore ». En réalité, ces galets contiennent de l'acide trichloroïsocyanurique. Une pastille de 20 g d'acide trichloroïsocyanurique dissoute dans 10 m^3 d'eau augmente le taux de « chlore » de $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'analyse du taux de « chlore » dans une piscine rectangulaire de $10 \text{ m} \times 4 \text{ m}$ et de 1,50 m de profondeur indique $0,80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, calculer la valeur minimale de la masse de produit à utiliser pour ajuster le taux de « chlore » à la valeur minimale.

2. Par ailleurs le fabricant propose un produit correcteur du pH. Il faut en utiliser 1,0 kg pour 100 m^3 d'eau afin de diminuer le pH de 0,1 unité.

La mesure du pH de l'eau de la piscine indique environ 7,8. Quelle masse de produit correcteur devra-t-on utiliser pour ajuster le pH de l'eau à 7,4 ?

4. D.J.A. et D.J.R.

1. Depuis quelques années, on trouve dans le commerce des boissons allégées dites *light* dans lesquelles le sucre a été remplacé par une substance au pouvoir sucrant plus élevé, l'aspartame.

La consommation journalière d'aspartame doit cependant être limitée. En effet l'aspartame libre,

dans l'organisme du méthanol, dangereux pour l'homme. La dose journalière admissible (D.J.A.) pour l'aspartame est de 40 mg par kilogramme de masse corporelle.

Sur l'étiquette d'une boisson « basse calorie », on lit la teneur t en aspartame $t = 0,50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Calculer le volume de cette boisson qu'un consommateur de masse 50 kg peut boire chaque jour sans danger.

2. On trouve sur l'étiquette d'un produit laitier « basse calorie », les renseignements suivants :

Sels minéraux	Calcium	Phosphore
Teneur pour un pot	163 mg	131 mg
% des A.J.R.*	20,0	16,0

*A.J.R. représente l'Apport Journalier Recommandé pour un adulte.

Calculer les masses de calcium $m(\text{Ca})$ et de phosphore $m(\text{P})$ que l'on doit absorber chaque jour.

3. Au cours d'un repas, un homme consomme, entre autres, 150 g de poisson et un pot de ce produit laitier allégé. Cent grammes de poisson apportent 460 mg de phosphore. La dose journalière recommandée en phosphore est-elle atteinte ?

5. Vitamine A

La vitamine A ou rétinol joue un rôle important dans les mécanismes de la vision : elle participe à la formation de la rhodopsine, pigment visuel, nécessaire à la vision nocturne. Elle intervient également dans la croissance osseuse, le développement embryonnaire et peut entraîner une augmentation de la résistance aux infections.

Les besoins journaliers sont évalués pour un homme à 5 000 UI/jour, pour une femme à 4 000 UI/jour.

Une Unité Internationale UI correspond à 0,34 microgramme de rétinol.

1. Quelles sont les masses quotidiennes de vitamine nécessaires à un homme et à une femme ?

2. Un médicament est conditionné sous forme de capsules contenant 50 000 UI de vitamine A.

La posologie conseillée pour ce médicament est d'une à deux capsules par prise, tous les dix à quinze jours.

Cette indication est-elle en accord avec les besoins journaliers indiqués dans le texte ?

3. Cette vitamine est présente dans l'huile de foie de morue (28 mg pour 100 g d'huile) ; l'organisme peut aussi la synthétiser à partir de carotène contenu dans les carottes (100 g de carottes produisent 15 mg de vitamine A). Quelles masses d'huile de foie de morue ou de carottes un homme doit-il absorber pour couvrir le besoin quotidien en vitamine A ?

6. Indice atmo et niveau de pollution

La qualité de l'air peut être évaluée grâce à un indice appelé *indice atmo*. Sa définition nécessite la mesure des concentrations massiques des trois principaux polluants gazeux. Quelques valeurs seuils qui définissent dix sous-indices, sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Sous-indice	SO ₂ (µg · m ⁻³)	O ₃ (µg · m ⁻³)	NO ₂ (µg · m ⁻³)
2	40 à 79	30 à 54	30 à 54
4	120 à 159	80 à 104	85 à 109
6	200 à 249	130 à 149	135 à 164
8	300 à 399	180 à 249	200 à 274
10	> 600	> 360	> 400

L'indice *atmo* pour une journée correspond au sous-indice le plus élevé des quatre polluants.

Selon la valeur de l'indice, l'air est qualifié de très bon (indice 1 ou 2), bon (indice 3 ou 4), moyen (indice 5), médiocre (indice 6 ou 7), mauvais (indice 8 ou 9), très mauvais (indice 10).

Les indices 6, 8 et 10 correspondent à trois niveaux 1, 2 et 3 de pollution qui entraînent respectivement la mise en vigilance des services administratifs, l'information et l'alerte de la population.

1. Donner les noms des principaux gaz polluants contenus dans l'air ?

2. Quels sont les seuils des différents polluants correspondant au sous-indice 7 ? Doit-on, dans ce cas, informer la population ?

3. À Martigues, le 12 avril 2005, les sous-indices valaient :

SO₂ → 1 ; O₃ → 2 ; NO₂ → 3.

Quelle était la valeur de l'indice *atmo* pour cette journée ?

4. Les résultats de mesures pour une journée sont les suivants :

SO₂ → 140 µg · m⁻³ ; O₃ → 45 µg · m⁻³ ;

NO₂ → 40 µg · m⁻³.

Quel est l'indice *atmo* pour cette journée ? Comment qualifier cet air ?

7. Pluies acides

Lors des orages, le diazote et le dioxygène réagissent pour donner du dioxyde d'azote NO₂. Celui-ci réagit avec l'eau pour donner de l'acide nitrique HNO₃ et du monoxyde d'azote NO.

1. Écrire les équations chimiques de ces réactions.

2. La masse moyenne d'acide nitrique apporté annuellement par les pluies acides est estimée à 7,0 kg par hectare. Déterminer la masse totale d'acide nitrique apportée ainsi chaque année sur le globe terrestre.

Données : Rayon terrestre R_T = 6 400 km.

Surface S d'une sphère de rayon R, S = 4πR².

1 hectare = 10⁴ m².

Corrigés

1. 1. Voir cours de Seconde.

1. A = sirop industriel.

2. V = 0,11 L.

2. 1. La solubilité *s* d'une espèce dans un solvant s'exprime par le quotient de la masse maximale *m*_{max} de soluté dissous par le volume *V* de la solution saturée.

$$s = \frac{m_{\max}}{V}$$

2. *m*₁ = *s*₁ · *V* = 0,30 × 20 × 10⁻³ = 6,0 × 10⁻³ g = 6,0 mg.

3. *m*₂ = *s*₂ · *V* = 360 × 20 × 10⁻³ = 7,2 g.

3. 1. *V*(eau) = 60 m³. Le taux de chlore doit être élevé de 0,2 mg · L⁻¹. Il faut 24 g pour 60 m³ d'eau.

2. Pour diminuer le pH de 0,4 unité, il faut employer 2,4 kg de produit correcteur.

4. 1. $t = \frac{m}{V}$ d'où $V = \frac{m}{t} = \frac{2,0}{0,50} = 4,0$ L.

Ce consommateur peut boire chaque jour 4,0 L de cette boisson.

2. La masse *m*(Ca) représente l'apport journalier recommandé en calcium, le tableau indique un pourcentage de cet A.J.R.

$163 = \frac{20,0}{100} m(\text{Ca})$ d'où $m(\text{Ca}) = \frac{100}{20,0} \times 163 = 815$ mg.

De même : $m(\text{P}) = \frac{100}{16,0} \times 131 = 819$ mg.

2. Il faut comparer *m*(P) à la masse *m'*(P) de phosphore absorbée :

$m'(\text{P}) = 131 + \frac{150}{100} \times 460 = 821$ mg.

m'(P) > *m*(P). Il n'aura pas de carence en phosphore.

5. 1. *m*(homme) = 1,7 mg ; *m*(femme) = 1,4 mg.

2. Une capsule tous les dix jours correspondent à 5 000 UI par jour, ce qui correspond aux besoins journaliers d'un homme.

Une capsule tous les quinze jours correspondent à 3 333 UI par jour, ce qui couvre quasiment les besoins journaliers d'une femme.

En revanche, deux capsules tous les dix jours (soit 10 000 UI par jour) ou tous les quinze jours (soit 6 666 UI par jour) semble être une posologie mal adaptée.

3. 6,1 g d'huile de foie de morue ou 11 g de carottes.

6. 1. Dioxyde de soufre ; ozone ; dioxyde d'azote.

2. 250 < *t*(SO₂) < 299 µg · m⁻³ ;

150 < *t*(O₃) < 179 µg · m⁻³ ;

165 < *t*(NO₂) < 199 µg · m⁻³ ;

Non.

3. Indice *atmo* = 3.

4. SO₂ : 4 ; O₃ : 2 ; NO₂ : 2 ; indice *atmo* : 4 ; Air bon.

7. 1. N₂ + 2 O₂ → 2 NO₂.

3 NO₂ + H₂O → 2 HNO₃ + NO.

2. $S = 4 \cdot \pi \cdot R^2 = 4 \cdot \pi(6,4 \times 10^3)^2$

$= 5,147 \times 10^8 \text{ km}^2 = 5,147 \times 10^{10} \text{ hectares}$.

$m = 7,0 \times 5,147 \times 10^{10} = 3,6 \times 10^{11} \text{ kg} = 3,6 \times 10^8 \text{ t}$.

Bibliographie

Ouvrages

• *Chimie 1^{re} S*, Collection DURUPHTY, Édition Hachette, 1998 et 2001.

• *Livre du professeur chimie 1^{re} S*, Collection DURUPHTY, Édition Hachette, 1998 et 2001.

• *Chimie 1^{re} S option Sciences expérimentales*, Collection DURUPHTY, Édition Hachette, 1994.

• *Terminale S physique et chimie enseignement de spécialité*, Collection DURANDEAU DURUPHTY, Édition Hachette, 1999 et 2002.

- *Lait et produit laitiers*, M. LUQUET, Édition Tec et Doc, 1985.
- *Le livre des eaux minérales*, PAULA DELSOL et JEAN-CLAUDE LAMBARD, Édition Dauphin.
- *L'eau dans tous ses états*, MIREILLE DEFRANCESCHI, Édition Ellipses, 1996.

Revues

- « Eaux en bouteilles », *Que choisir*, n° 326, Avril 1996.
- « Éthylotests », *Que choisir*, n° 341, Septembre 1997.
- « Pesticides », *Que choisir*, n° 351, Juillet/Août 1998.
- « Fluor », *Que choisir*, n° 368, Février 2000.
- « Au fil des eaux », *Que choisir*, n° 369, Mars 2000.
- « Des pesticides dans nos poumons », *Que choisir*, n° 370, Avril 2000.

- « Menaces sur l'eau », *Science et vie*, hors série n° 211, Juin 2000.
- « À propos d'étiquettes d'eaux minérales », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 694, Mai 1987.
- « Eau de Javel : sa chimie et son action biologique », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 792, Mars 1997.

Cédérom

- *L'or bleu Encyclopédie interactive de l'eau*, Édition Unesco, 1999.

Vidéocassette

- *La découverte de l'eau*, Jean Valmont, Direction de la communication : Générale des eaux, Août 1998.

Détermination de quantités de matière

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

I. La mesure en chimie

B. Grandeurs physiques liées aux quantités de matière

1. Masse, volume, pression

Contenus

- Grandeurs physiques liées aux quantités de matière solide ou liquide (masse, volume), et gazeuse (masse, volume, pression).
- Volume molaire d'un gaz parfait à pression et température connues.

Connaissances et savoir-faire exigibles

- Choisir le matériel de laboratoire en fonction d'un objectif et l'utiliser correctement. Savoir utiliser une documentation pour connaître les dangers des « produits » utilisés, pour identifier sur l'étiquette d'un flacon les phrases de risque et de sécurité et déduire la conduite à tenir en cas d'accident.
- Connaître l'équation des gaz parfaits : $pV = nRT$ et l'utiliser pour déterminer une quantité de matière (n), connaissant les facteurs (p , V et T).
- Déterminer la quantité de matière d'un solide à partir de sa masse et celle d'un soluté moléculaire en solution à partir de sa concentration molaire et du volume de la solution homogène.

Exemples d'activités

À partir d'une expérience, établir un bilan de matière. Lors de ce premier TP, réinvestir les acquis concernant l'emploi du matériel de laboratoire et les précautions d'utilisation concernant les « produits ».

Matériel

Activités préparatoires

A. Prélever des quantités de matière

- Bouteille et étiquette de butanone.
- Matériel nécessaire au prélèvement d'une quantité de matière : balance, fiole jaugée, pipettes jaugée et graduée, erlenmeyer et bécher.

B. Interpréter une analyse de sang

- Résultats d'analyse de sang mentionnant une teneur en urée.
- Modèle moléculaire de l'urée.

Cours

> Activité 1

- Matériel nécessaire au prélèvement d'une quantité de matière : balance, glucose, verre de montre, spatule.

> Activité 2

- Flacon d'alcool benzylique.

TP

Pour l'ensemble de la classe

- Berlingot d'eau de Javel.
- Solution S d'eau de Javel obtenue par dilution $4,00 \times 10^4$ fois d'une eau de Javel du commerce récente.
- Solution S' d'eau de Javel obtenue par dilution $4,00 \times 10^4$ fois d'une eau de Javel du commerce ancienne.

Pour chaque binôme

- Neuf tubes à essai.
- Deux burettes graduées.
- Une pissette d'eau distillée.
- Flacon compte-gouttes d'orthotolidine.
- Trois béchers.

Activités préparatoires

Ces activités préparatoires sont une suite et un rappel du programme de Seconde. Les élèves peuvent les réaliser de façon autonome chez eux et ainsi se préparer effectivement au déroulement du chapitre.

L'activité A permet d'une part de revoir la verrerie fréquemment utilisée et d'autre part de sensibiliser à nouveau les élèves aux règles de sécurité. C'est également l'occasion de leur demander d'être vigilants sur le nombre de chiffres significatifs que doit comporter un résultat numérique.

Réponses aux questions

1. La butanone est une substance facilement inflammable : il convient de la conserver et de la manipuler à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles. Par ailleurs, c'est une substance irritante : il convient d'effectuer le prélèvement sous une hotte ventilée.
2. $m = 7,2 \text{ g}$ et $V = 8,9 \text{ mL}$.
3. Burette, éprouvette, balance, bécher, pipettes et pipeteur, erlenmeyer.
4. Voir fiche technique n° 3 page 300. On peut également projeter la séquence correspondant à la préparation d'une solution figurant dans le cédérom Hachette de la classe de Seconde, édition 2004.

L'activité B concerne les concentrations massique et molaire et leurs unités.

1. Concentration massique t en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ et concentration molaire C en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
2. Formule brute : CON_2H_4 $M = 60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pour le calcul de M , il faut faire remarquer que les masses molaires atomiques sont le plus souvent données avec une précision au dixième de gramme par mole. En appliquant la règle sur les chiffres significatifs concernant le résultat d'une addition ou d'une soustraction, la masse molaire moléculaire est déterminée également au dixième de gramme par mole. Dans le cas présent, la masse molaire M de l'urée comporte trois chiffres significatifs même lorsque la masse molaire atomique de l'hydrogène est donnée avec seulement deux chiffres significatifs.
3. $t = C \cdot M$.

Cours

Ce cours dans son ensemble reprend celui de Seconde. Cependant, l'utilisation de la masse volumique et de la densité par rapport à l'eau sont approfondies au paragraphe 1.

Au paragraphe 2, nous rappelons l'équation du gaz parfait vue en classe de Seconde à la fin du programme de physique. Les unités sont mises en évidence en raison de la difficulté que présente leur utilisation. En revanche, nous ne donnons pas l'unité S.I. de la constante R des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). En effet, en début d'année, le joule n'a pas encore été introduit dans le programme de physique.

Par analogie avec la densité par rapport à l'eau, nous avons introduit également la densité par rapport à l'air, ainsi que la relation entre la densité d'une espèce gazeuse et sa masse molaire. Cette relation sera particulièrement utile en chimie organique.

Au paragraphe 3, nous introduisons la concentration d'un soluté moléculaire. Il s'agit en fait de la concentration molaire apportée. Ce terme n'est pas introduit dans ce chapitre. Mais nous nous sommes attachés à choisir des solutés qui ne réagissent que très partiellement avec l'eau de telle sorte que cette concentration se confonde avec la concentration effective.

L'exercice d'entraînement rappelle le mode opératoire de la préparation d'une solution par dissolution d'un solide. Les élèves peuvent par ailleurs se reporter à la fiche correspondante n° 3 page 300. On peut également projeter la séquence correspondant à la préparation d'une solution figurant dans le cédérom Hachette de la classe de Seconde, édition 2004.

Rechercher et expérimenter

La partie « rechercher » permet de signaler quelques relations entre l'indication degré rencontrée sur les étiquettes de produits courants et la concentration. Cela permet d'ancrer à nouveau le cours de chimie dans la vie quotidienne.

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

1. *Corrosion* : destruction progressive, lente désagrégation, effritement d'une substance par effet chimique. *Entartrage* : formation de tartre, c'est-à-dire de calcaire.
2. Le *saturnisme* est une intoxication due à la présence de l'élément plomb.

II. Exploitation du texte

1. $t = 95 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C = 2,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
2. $t = 70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C = 1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
3. $C = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; l'échelle de 0 à 100 correspond à une concentration variant de 0 à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
4. $C = 0,10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'où $t = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ car $M(\text{CaCO}_3) = 100,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La partie « expérimenter » complète la précédente en évoquant le degré chlorométrique d'une eau de Javel. Elle permet également de s'intéresser à la conservation et au vieillissement d'eau de Javel.

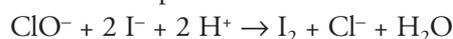
L'indicateur coloré utilisé, l'orthotolidine acidifié, est un indicateur rédox de formule :

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ peu courant dans les laboratoires de lycée. Cependant, on peut facilement se le procurer prêt à l'emploi. Il est en effet utilisé, pour tester le taux de « chlore » des eaux de piscines.

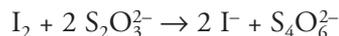
Pour indiquer aux élèves le degré chlorométrique de la solution S_0 et pour vérifier les résultats obtenus par les élèves sur l'encadrement de la concentration de l'eau de Javel ancienne, il est nécessaire de titrer ces eaux de Javel.

Titration de l'eau de Javel

Lors de ce titrage les ions hypochlorite ClO^- de l'eau de Javel oxydent en milieu acide des ions iodure I^- d'une solution d'iodure de potassium introduit en excès.



Le diiode formé est titré par une solution de thiosulfate de sodium.



Mode opératoire du titrage

Dans une fiole jaugée de 100 mL, diluer 10 fois la solution d'eau de Javel. Dans un erlenmeyer, introduire

10 mL de cette solution diluée, ajouter 20 mL de solution d'iodure de potassium de concentration molaire $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10 mL de solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Titre alors le diiode formé par une solution de thio-sulfate de sodium à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; soit V_e (mL) le volume nécessaire pour atteindre l'équivalence.

On peut écrire : $n(\text{ClO}^-)_{\text{initial}} = n(\text{I}_2)_{\text{formé}} = \frac{1}{2} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{versé}}$.

On en déduit $C_0 = 10 \times \frac{1}{2} \times \frac{0,10 \times V_e}{2}$ puis $(\text{degré chlorométrique})_0 = C_0 \times 1 \times 22,4$.

Réponses à quelques questions

1. $C = \frac{P \cdot V}{R \cdot T \cdot V_{\text{sol}}} = \frac{1,013 \times 10^5 \times 48 \times 10^{-3}}{8,314 \times 273 \times 1,0} = 2,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. L'évolution de l'eau de Javel est accentuée par une élévation de température et une exposition à la lumière.

3. L'eau de Javel S_0 doit être diluée 40 000 fois. Cette dilution doit se faire en deux étapes. Dans chaque cas, le facteur de dilution est égal à 200.

4. Calcul identique à celui de la question 1.

5.

N° du tube	1	2	3	4	5	6	7	8
F_i	1	5/4	3/2	5/3	2	7/3	5/2	3
$V_i(\text{S})$	10,0	8,0	6,7	6,0	5,0	4,3	4,0	3,3
$V_i(\text{eau})$	0	2,0	3,3	4,0	5,0	5,7	6,0	6,7
C_i								

6. Les volumes de solution (S) et d'eau peuvent être mesurés à l'aide de burettes graduées.

Savoir aborder les difficultés du chapitre

Le premier paragraphe concerne une difficulté d'ordre théorique rencontrée par les élèves face à la détermination d'une concentration à partir de la densité et du pourcentage massique. Elle a été rédigée de façon à éviter les calculs numériques intermédiaires. L'acide formique a été choisi car il est peu dissocié en solution aqueuse. La concentration apportée obtenue est égale à la concentration effective. Utiliser l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique risquait d'entraîner des idées fausses pour les élèves. Cependant le problème ne pourra pas être traité en classe de Première.

Le second paragraphe concerne une difficulté d'ordre pratique rencontrée par les élèves face à la préparation d'une solution par dilution. Les deux méthodes (conservation de la matière et facteur de dilution) sont indiquées car il nous semble nécessaire qu'elles soient maîtrisées l'une et l'autre par les élèves. En fonction de l'énoncé proposé, ils seront ainsi capables d'adapter la solution en choisissant l'une ou l'autre méthode.

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

1.

Espèce	eau	éthanol	paracétamol
Formule	H_2O	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$
Masse m (g)	3,6	5,5	0,63
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	18,0	46,0	151,0
Quantité de matière n (mol)	0,20	0,12	$4,2 \times 10^{-3}$

2. $n = \frac{m}{M} = \frac{\mu \cdot V}{M} = \frac{1,05 \times 22,0}{(2 \times 12,0 + 4 \times 1,0 + 2 \times 16,0)} = 0,385 \text{ mol}$.

3. $V = \frac{m}{\mu} = \frac{n \cdot M}{\mu} = \frac{0,12 \times (3 \times 12,0 + 6 \times 1,0 + 16,0)}{0,79} = 8,8 \text{ mL}$.

4. $n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{(1,20 \times 10^5) \times (0,31 \times 10^{-3})}{8,314 \times (273 + 22)} = 0,015 \text{ mol}$.

5. 1. $n = \frac{m}{M} = \frac{5,1 \times 10^2}{4,0} = 1,3 \times 10^2 \text{ mol}$. 2. $V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{(1,3 \times 10^2) \times 8,314 \times 263}{4,1 \times 10^4} = 6,9 \text{ m}^3$.

6. $V = n \cdot V_m = 6,0 \text{ L}$.

7.

Soluté	diiode I ₂	glucose C ₆ H ₁₂ O ₆	saccharose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
Concentration molaire (mol · L ⁻¹)	7,9 × 10 ⁻⁴	0,120	0,100
Quantité de matière (mol)	7,9 × 10 ⁻⁵	0,0300	4,00 × 10 ⁻²
Volume de la solution (mL)	100	250	400
Masse de soluté (g)	0,020	5,40	13,7
Concentration massique (g · L ⁻¹)	0,20	21,6	34,2

8. $m = n \cdot M = C \cdot V \cdot M = 0,49$ g. Voir fiche technique n° 3 page 300.

Exercices

1. 1. $M(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4) = 180,0$ g · mol⁻¹ ; $M(\text{NaHCO}_3) = 84,0$ g · mol⁻¹ ; $M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 192,0$ g · mol⁻¹.

2. $n(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4) = 1,80 \times 10^{-3}$ mol = 1,80 mmol ; $n(\text{NaHCO}_3) = 0,0193$ mol = 19,3 mmol ;

$n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 5,03 \times 10^{-3}$ mol = 5,03 mmol.

3. a. $n(\text{Na}) = n(\text{NaHCO}_3)$ d'où $m(\text{Na}) = 445$ mg. b. Cette valeur est en accord avec l'indication de la notice.

2.

Liquide	acide éthanóïque	benzaldéhyde	alcool benzylique
Formule	C ₂ H ₄ O ₂	C ₇ H ₆ O	C ₇ H ₈ O
Masse volumique μ (g · mL ⁻¹)	1,05	1,05	1,04
Volume V (mL)	5,71	12	14,4
Masse m (g)	6,00	13	15,0
Quantité n (mol)	0,100	0,12	0,139

3.

Nom	cyclohexane	éthanol	acétate d'isoamyle
Formule	C ₆ H ₁₂	C ₂ H ₆ O	C ₇ H ₁₄ O ₂
Masse volumique μ (g · mL ⁻¹)	0,78	0,79	0,87
Densité d	0,78	0,79	0,87
Volume V (mL)	16	25,0	9,0
Masse m (g)	12,6	20	7,8
Quantité n (mol)	0,15	0,43	0,060

4. 1. $n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{(1,010 \times 10^5) \times (35,0 \times 10^{-6})}{8,314 \times 294} = 1,45$ mmol. 2. $m = n \cdot M = 2,9$ mg.

5.

Gaz	dihydrogène	dioxyde de carbone	dioxyde de soufre
Pression P (kPa)	60	97	100
Volume V (L)	2,0	0,500	0,099
Température θ (°C)	17	20	25
Masse m (g)	0,10	0,88	0,26
Quantité n (mol)	0,050	0,020	4,0 × 10 ⁻³

6. 1. $V_m = 23,8$ L · mol⁻¹.

2. a. Voir cours. b. $d = \frac{M}{\mu_{\text{air}} \cdot V_m}$.

$d(\text{H}_2) = 0,0700$; $d(\text{O}_2) = 1,12$; $d(\text{CO}_2) = 1,54$; $d(\text{He}) = 0,140$.

c. dihydrogène et hélium.

7. 1. $M = 386,0$ g · mol⁻¹.

2. $C = \frac{t}{M} = 4,69$ mmol · L⁻¹. Cette valeur est comprise entre les valeurs limites, le taux est correct.

- 8. 1.** $M(C) = 176,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $m(B_1) = 300,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 2.** Dans 100 g : $n(C) = 0,270 \text{ mmol}$ et $n(B_1) = 0,00316 \text{ mmol}$.
 Dans 790 g : $n(C) = 2,13 \text{ mmol}$ et $n(B_1) = 0,0250 \text{ mmol}$.
- 3.** $c(\text{vitamine C}) = 0,43 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{vitamine B}_1) = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 4.** Dans 2,4 L : $m'(C) = 0,18 \text{ g}$. Dans 2,4 L : $m'(B_1) = 3,6 \text{ mg}$.
- 9. 1.** $m = C \cdot V \cdot M = 2,25 \text{ g}$.
- 2.** $F = 5$, il faut prélever un volume de 20,0 mL de solution S, les placer dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau jusqu'au trait de jauge.
- 10. 1.** Solubilité = concentration d'une espèce dans une solution saturée.
 Solution saturée : solution dans laquelle le soluté introduit ne peut plus se dissoudre et forme un dépôt.
- 2.** $C = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 11. 1. a.** Dans l'eau, $m_{\text{max}} = 51 \text{ mg} < 100 \text{ mg}$ donc la réponse est non.
1. b. Dans le cyclohexane, $m_{\text{max}} = 4,2 \text{ g} > 0,100 \text{ g}$ donc la réponse est oui.
- 2. a.** Dans l'eau, $C_{\text{max}} = \frac{s_1}{M} = 1,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. **b.** Dans le cyclohexane, $C_{\text{max}} = \frac{s_2}{M} = 0,11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 3.** Extraction par solvant, par exemple le cyclohexane, en utilisant une ampoule à décanter.
- 12. 1.** $m_1 = 75 \text{ g}$. **2.** $C_1 = 16,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. **3. a.** $V_1 = 74 \text{ mL}$. **b.** Voir fiche n° 3 page 300.
- 13. 1.** $t_1 = P \cdot \mu(\text{eau}) \cdot d = 494 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ d'où $c_1 = \frac{t_1}{M} = 8,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 2.** $F = 1,28$. Il faut prélever un volume $V = 0,78 \text{ L}$ de solution S_1 et compléter à 1,0 L.
- 14. 1.** $C_0 = \frac{P \cdot d \cdot \mu_0}{M} = 15,75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 2.** Verser un volume $V = 0,50 \text{ mL}$ de solution commerciale dans une fiole jaugée contenant de l'eau, puis compléter avec de l'eau jusqu'au trait de jauge.
- 3.** $C' = \frac{7,0 \times 1,01 \times 10^3}{60 \times 100} = 1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 Il faut prélever un volume $V_0 = \frac{C' \cdot V'}{C_0} = 76 \text{ mL}$.
- 15. 1.** Substance corrosive (blouse, gants et lunettes) et comburante (éloignée de combustibles et de flammes).
- 2.** $V(\text{O}_2) = 19,5 \text{ L}$; $n(\text{O}_2) = 0,86 \text{ mol}$. **3.** $C_0 = \frac{n_i(\text{H}_2\text{O}_2)}{V_0} = 11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 16. 1.** $V(\text{briquet}) = 10 \text{ cm}^3$ et $V(\text{butane}) = 7,5 \text{ cm}^3$.
- 2.** $m = \mu \cdot V = 4,35 \times 10^{-3} \text{ kg} = 4,35 \text{ g}$; $n(\text{butane}) = 7,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$.
- 3.** À chaque usage, on consomme la quantité $n_1(\text{butane}) = \frac{V}{V_m} = 8,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
- Le nombre maximal d'utilisations est égal à : $\frac{n(\text{butane})}{n_1(\text{butane})} = 90$.
- 17. 1.** $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 2.** $M = 58,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 3.** $n = 4$. C_4H_{10}
- 4.** $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ et $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- 18. 1.** $n = 1,7 \times 10^{-10} \text{ mol}$, $N = 1,0 \times 10^{14}$ molécules.
- 2.** $N_{\text{moyen}} = 3,2 \times 10^4 \text{ molécules} \cdot \text{m}^{-3}$. Le nombre moyen de molécules par unités de volume est faible.
- 3. a.** $m_1 = 16 \text{ g}$. **b.** $V_2 = 10,5 \text{ mL}$.
- 19. 1.**

Tube n°	1	2	3	4	5
$V_i(S_0)$ (mL)	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
$V_i(\text{eau})$ (mL)	9,0	8,0	7,0	6,0	5,0
$C_i(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	6,2	12	19	25	31

2. Prélever 2,5 mL de collyre, les placer dans une fiole jaugée de 50 mL et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.

3. a. $12 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} < C_{\text{solution diluée}} < 19 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. b. $0,24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} < C_{\text{collyre}} < 0,38 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c. $C = 0,31 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en accord.

20. 1.

Substance naturelle : qui existe dans la nature.

Substance synthétique : fabriquée par l'Homme.

Substance artificielle : substance synthétique qui n'existe pas dans la nature.

Édulcorant naturel : sorbitol, mannitol.

Édulcorant de synthèse : aspartame, saccharine.

2. Le terme concentration ne désigne pas la concentration molaire ou massique, il s'agit ici d'un pourcentage en masse.

$$3. \text{PS} = \frac{t_{\text{saccharose}}}{t_{\text{édulcorant}}}$$

Le pouvoir sucrant est défini comme le quotient de deux grandeurs de même dimension, il s'exprime donc sans unité.

4. a. $t_{\text{saccharose}} = 1,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. b. $t_{\text{glucose}} = 2,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ d'où $C_{\text{glucose}} = 13 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5. a. $t = P \cdot \mu(\text{eau}) \cdot d = 1,1 \times 10^2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. b. $\text{PS} = 133$ d'où $m(\text{aspartame}) = \frac{V(\text{sol}) \cdot t}{\text{PS}} = 8,3 \times 10^{-2} \text{ g}$.

21. 1. Voir cours. 2. $\mu_{\text{sol}} = 1,2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. 3. $t = P \cdot \mu_{\text{sol}} = 0,24 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. 4. $C = 6,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 5. $V_{\text{ammoniac}} = 0,020 \text{ L}$.

6. a. Prélever 5 mL de solution et les verser dans une fiole de 250 mL contenant un peu d'eau puis compléter avec de l'eau jusqu'au trait de jauge.

b. $C_{\text{ammoniac}} = 0,17 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_{\text{soude}} = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercices complémentaires

Énoncés

1. Liquide et quantité de matière

Compléter le tableau suivant :

Liquide	acide éthanoïque $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	alcool benzylique $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	acétate d'isoamyle $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$
Masse volumique ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	1,05	0,79	1,04	0,87
V (mL)		12		
Masse (g)			15,0	
Quantité de matière (mol)	0,100			0,060

2. Concentration et quantité de matière

Compléter le tableau suivant :

Soluté	diiode I_2	glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	saccharose $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
Concentration molaire ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)			0,100
Quantité de matière (mol)		0,0300	$4,00 \times 10^{-2}$
Volume de la solution (mL)	100	250	
Masse de soluté (g)			
Concentration massique ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,20		

3. Vitamine C

Sur l'étiquette d'une boîte de Laroscorbine[®], on peut lire la composition suivante :

« Un comprimé renferme : Vitamine C 500,00 mg sous forme d'acide ascorbique 200,00 mg et d'ascorbate de sodium 337,40 mg »

1. L'ascorbate de sodium solide, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$, est un composé ionique formé d'ions sodium et d'ions ascorbate. Quelle est la formule de l'ion ascorbate ?

2. Déterminer la quantité d'ascorbate de sodium, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$ contenu dans un comprimé. En déduire la quantité d'ions ascorbate correspondante.

3. Sachant que le principe actif de ce médicament peut se présenter sous forme d'acide ascorbique ou d'ion ascorbate, calculer la masse de principe actif, appelé vitamine C, contenu dans un comprimé.

4. Le résultat est-il en accord avec l'indication portée sur l'étiquette ?

4. Paracétamol

Le paracétamol est un médicament antalgique et anti-pyrétique de formule brute $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$.

Un comprimé effervescent d'Effergal vitamine C[®] contient 330 mg de paracétamol et 200 mg de vitamine C de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

1. Quelles sont les quantités de paracétamol et de vitamine C présents dans un comprimé ?

2. On dissout un comprimé dans de l'eau. La solution obtenue a un volume $V = 80 \text{ mL}$. En déduire les concentrations molaires de ces deux espèces dans la solution.

5. Crème renversée

Le saccharose est le sucre couramment utilisé en cuisine. Ses molécules sont constituées d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Sa masse molaire est $342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et sa composition centésimale massique est : C : 42,1 % ; H : 6,4 % ; O : 51,5 %.

- Déterminer sa formule brute.
- Une recette de crème renversée indique « verser 100 g de sucre dans un demi-litre de lait, faire bouillir... »
 - Préciser la nature du solvant et du soluté.
 - Calculer la concentration molaire en saccharose.
 - Le lait contient naturellement un autre sucre : le lactose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. La concentration massique en lactose dans le lait est égale à $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelle est la concentration molaire du lactose dans le lait ?
 - Quelle est la concentration molaire totale en sucres dans la crème renversée, avant cuisson ?

6. Bouteille de dioxygène

Une bouteille cylindrique de diamètre 5,5 cm et de hauteur 41 cm contient du dioxygène gazeux sous une pression de 150 bars à la température de 25 °C.

- Calculer le volume molaire des gaz dans ces conditions.
- Calculer la masse de dioxygène contenue dans cette bouteille.
- De quel volume de dioxygène peut-on disposer dans les conditions du laboratoire : pression 1,0 bar, température 25 °C ? On négligera le volume de gaz restant dans la bouteille.
- Compte tenu de la valeur de la pression, que peut-on penser du calcul effectué à la question 1. ?

7. Odeur d'éther

À 20 °C et sous 101,3 kPa l'éthoxyéthane, de formule $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, plus couramment appelé *éther*, est un liquide ; sa masse volumique vaut alors $0,71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

- Quel est le volume molaire de l'éther liquide ?
- L'éther est un liquide volatil : sa température d'ébullition est de 34 °C sous cette pression.
Quel est le volume molaire de l'éther gazeux dans ces conditions ?
- Calculer alors la masse volumique de l'éther gazeux.

8. Formol et urée

Une solution de formol a une densité d par rapport à l'eau égale à 1,08. Son pourcentage massique vaut $P = 37 \%$ et sa concentration molaire C est égale à $13,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Déterminer le titre massique et la masse molaire du formol.
- Sa composition centésimale massique est : C : 40,0 % ; H : 6,7 % ; O : 53,3 %.
Déterminer la formule brute.
- Le formol réagit avec l'urée pour former une résine. On utilise un volume $V = 10 \text{ mL}$ de la solution de formol. Quelle masse d'urée, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, faut-il utiliser pour obtenir un mélange équimolaire ?

9. Dégagement de dihydrogène

Lors de la réaction entre une solution d'acide chlorhydrique, $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ et le zinc solide, on recueille un volume $V = 35,0 \text{ mL}$ de dihydrogène gazeux sous une pression $P = 1,010 \text{ bar}$ et une température $\theta = 21,0 \text{ °C}$.

- Calculer la quantité de dihydrogène obtenu.
- Écrire l'équation de la réaction sachant que l'élément zinc se retrouve sous forme d'ions zinc Zn^{2+} .
- Calculer la masse de zinc ayant réagi.

10. Échelles de teintes

On prépare une échelle de teintes à partir d'une solution mère S_0 de permanganate de potassium, $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq})$, de concentration molaire $C_0 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. On introduit dans des tubes à essai identiques, un volume $V_i(S_0)$ de solution S_0 et on complète à 10,0 mL avec de l'eau distillée selon le tableau ci-dessous.

- Indiquer le mode opératoire permettant de préparer 100,0 mL de solution S_0 à partir de cristaux de permanganate de potassium.
- Compléter ce tableau en déterminant pour chaque solution fille S_i , la concentration molaire en permanganate de potassium.

Solution fille S_i	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
V_i (mL)	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
V_i (eau) (mL)	9,0	8,0	6,0	4,0	2,0
C_i (mmol · L ⁻¹)					

- Comment peut-on mesurer les volumes de solution mère et d'eau utilisés ?
- Une solution S de permanganate de potassium de concentration molaire C inconnue est introduite dans un tube à essai identique aux précédents et observée dans les mêmes conditions d'éclairage. On constate que sa teinte est plus foncée que celle de la solution mère. Cette solution est alors diluée 10 fois. On obtient la solution S' . Indiquer le mode opératoire pour obtenir 50,0 mL de solution S' .
- La solution S' est introduite dans un tube à essai identique aux précédents et observée dans les mêmes conditions d'éclairage. Sa teinte est proche de celle de la solution fille S_2 . En déduire une valeur approchée des concentrations molaires des solutions S' et S .

Corrigés

1.

Liquide	acide éthanóique $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	alcool benzylique $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	acétate d'isoamyle $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$
Masse volumique (g · mL ⁻¹)	1,05	0,79	1,04	0,87
V (mL)	5,71	12	14,4	9,0
Masse (g)	6,00	9,5	15,0	7,8
Quantité de matière (mol)	0,100	0,21	0,139	0,060

2.

Soluté	diiode I ₂	glucose C ₆ H ₁₂ O ₆	saccharose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
Concentration molaire (mol · L ⁻¹)	7,9 × 10 ⁻⁴	0,120	0,100
Quantité de matière (mol)	7,9 × 10 ⁻⁵	0,0300	4,00 × 10 ⁻²
Volume de la solution (mL)	100	250	400
Masse de soluté (g)	0,020	5,40	13,7
Concentration massique (g · L ⁻¹)	0,20	21,6	34,2

3. 1. L'ion sodium ayant pour formule Na⁺, la formule de l'ion ascorbate est C₆H₇O₆⁻.

2. $n(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}) = n(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-) = 1,704 \text{ mmol}$.

3. $m(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-) = n(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-) = 298,2 \text{ mg}$;
 $m(\text{Vit C}) = 498,2 \text{ mg}$.

4. Le résultat est en accord, $m(\text{Vit C}) \approx 500 \text{ mg}$.

4. 1. $n(\text{paracétamol}) = n_p = \frac{m_p}{M_p} = 2,19 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

$n(\text{vitamine C}) = n_{\text{vit}} = \frac{m_{\text{vit}}}{M_{\text{vit}}} = 1,14 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

2. $C(\text{paracétamol}) = C_p = \frac{n_p}{V} = 2,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$C(\text{vitamine C}) = C_{\text{vit}} = \frac{n_{\text{vit}}}{V} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5. 1. $n(\text{C}) = \frac{0,421 \times 342}{12,0} = 12$;

$n(\text{H}) = \frac{0,064 \times 342}{1,00} = 22$;

$n(\text{O}) = \frac{0,515 \times 342}{16,0} = 11$.

La formule brute du saccharose est : C₁₂H₂₂O₁₁.

2. a. solvant : lait et soluté : saccharose.

b. $C_s = \frac{m_s}{M_s \cdot V} = \frac{100}{342 \times 0,5} = 0,58 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c. $C_L = \frac{m_L}{M_L \cdot V} = \frac{50}{342 \times 0,5} = 0,29 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

d. $C = C_s + C_L = 0,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

6. 1. $V_m = 1,65 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 1,65 \times 10^{-1} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. $m(\text{O}_2) = 189 \text{ g}$.

3. $V = 0,15 \text{ m}^3$.

4. Un gaz n'est assimilable à un gaz parfait que pour de faibles pressions, le volume obtenu à la question **1.** est approché.

7. 1. $V_m = 0,104 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. $V_m(\text{gaz}) = 25,2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. $\mu(\text{gaz}) = 2,94 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

8. 1. $t = P \cdot d \cdot \mu_{\text{eau}}$ d'où $t = 4,0 \times 102 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
 $M = \frac{t}{C} = 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. $n(\text{C}) = 0,400 \times \frac{30}{12} = 1$; $n(\text{O}) = 0,533 \times \frac{30}{16} = 1$;

$n(\text{H}) = 0,067 \times \frac{30}{1} = 2$.

La formule brute du formol est : CH₂O.

3. $n(\text{formol}) = C \cdot V = 0,13 \text{ mol}$.

$m(\text{urée}) = M(\text{urée}) \cdot n(\text{urée}) = M(\text{urée}) \cdot n(\text{formol}) = 8,0 \text{ g}$.

9. 1. $n(\text{H}_2) = 1,45 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

2. $\text{Zn (s)} + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

$m(\text{Zn}) = 94,6 \times 10^{-3} \text{ g}$.

10. 1. $m_0 = C_0 \cdot V \cdot M = 0,16 \text{ g}$.

Peser la masse m_0 , l'introduire dans une fiole jaugée de 100,0 mL et ajouter de l'eau jusqu'au trait de jauge.

2.

Solution fille S _i	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
V _i (mL)	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
V _i (eau) (mL)	9,0	8,0	6,0	4,0	2,0
C _i (mmol · L ⁻¹)	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0

3. Les volumes de solution mère et d'eau sont mesurés à l'aide de burettes graduées.

4. Prélever le volume de 5,0 mL à l'aide d'une pipette jaugée et les introduire dans une fiole jaugée de 50,0 mL puis ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

5. $C' = 2,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Bibliographie

Ouvrages

- *Chimie 1^{re} S*, Collection DURUPHTY, Édition Hachette, 1998 et 2001.
- *Livre du professeur chimie 1^{re} S*, Collection DURUPHTY, Édition Hachette, 1998 et 2001.
- *Chimie 1^{re} S option Sciences expérimentales*, Collection DURUPHTY, Édition Hachette, 1994.
- *Terminale S physique et chimie enseignement de spécialité*, Collection DURANDEAU DURUPHTY, Édition Hachette, 1999 et 2002.
- *Chimie Terminale S*, Hachette 1999 et 2002, Livres de l'élève et du professeur.
- *Chimie du petit déjeuner*, M. TERRIEN, J. FOURNIER, Cultures et Techniques, Nantes, 1998.
- *Données sur les principaux produits chimiques métaux et matériaux*, J.-L. VIGNES, Diffusion : centre de ressources pédagogiques en chimie ou UDPPC, 7^e édition, 1997-1998.

Cédérom

- *Hachette Physique Chimie*, seconde édition, 2004.

Solutions électrolytiques et concentrations

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

I. La mesure en chimie

B. Grandeurs physiques liées aux quantités de matière

2. Concentration ; solutions électrolytiques

Contenus

- Solide ionique.
- Obtention d'une solution électrolytique par dissolution de solides ioniques, de liquides ou de gaz dans l'eau.
- Caractère dipolaire d'une molécule (dipôle permanent) : exemples de la molécule de chlorure d'hydrogène et de la molécule d'eau ; corrélation avec la Classification périodique des éléments.
- Solvatation des ions ; interaction entre les ions dissous et les molécules d'eau. Cas particulier du proton.
- Concentration molaire de soluté apporté, notée c , et concentration molaire effective des espèces dissoutes, notée $[X]$.

Connaissances et savoir-faire exigibles

- Savoir que, dans un solide ionique, l'attraction entre un ion et ses plus proches voisins est assurée par l'interaction coulombienne.
- Écrire l'équation de la réaction associée à la dissolution dans l'eau d'une espèce conduisant à une solution électrolytique.
- À partir des quantités de matière apportées et du volume de solution, déterminer la concentration molaire d'une solution électrolytique et la distinguer de la concentration molaire effective des ions.
- Rendre compte du caractère dipolaire de la molécule d'eau selon la nature des atomes et la structure géométrique de la molécule.
- Savoir que les ions en solution sont solvatés.

Exemples d'activités

- Observer les modèles du chlorure de sodium et du fluorure de calcium.

- Mise en solution de solides, de liquides et de gaz (expérience du jet d'eau) et mise en évidence des ions par des tests chimiques.

- Préparation de solutions ioniques de concentrations données à partir de solides ioniques ou de solutions concentrées.

- Expérience d'électrisation mettant en évidence le caractère dipolaire de la molécule d'eau.

Commentaires

L'étude du solide ionique montre que celui-ci est constitué d'anions et de cations ordonnés dans l'espace et que chaque ion est entouré d'ions voisins de signes opposés ; l'enseignant précise que le solide ionique est neutre et se limite à sa formule statistique, mais ne donne pas de définition de la maille et ne développe pas de calculs.

Lorsqu'une molécule est constituée de deux atomes différents, sa dissymétrie peut être à l'origine de l'apparition d'un caractère dipolaire (dipôle permanent) dont l'enseignant précise qu'il résulte de la non superposition des barycentres des charges positives et négatives des atomes qui la constituent ; il n'introduit pas le moment dipolaire d'une molécule et ne développe ni calculs, ni formalisme d'écriture. Le terme d'électronégativité peut être utilisé, sans introduire d'échelles. L'enseignant fait référence au tableau périodique pour interpréter le caractère dipolaire d'une molécule.

Le phénomène de solvatation des ions est mentionné comme une interaction ion-dipôle : les ions en solution s'entourent de molécules d'eau, et ceci d'autant plus que l'ion est petit et que sa charge est élevée (en relation avec l'interaction coulombienne vue en physique). Dans le cas particulier du proton, l'ion obtenu s'écrit $H^+(aq)$. Cette écriture conventionnelle simple et cohérente avec celle utilisée pour les autres ions, facilite l'écriture de nombreuses équations chimiques. Toutefois, il est possible d'utiliser la notation formelle courante H_3O^+ (l'IUPAC recommande l'appellation oxonium) dans l'écriture des réactions acido-basiques lorsque le solvant est l'eau. L'écriture $H_3O^+(aq)$ n'est pas nécessaire.

D'une manière générale, l'enseignant est attentif à écrire et faire préciser l'état physique des espèces étudiées : solide (s), liquide (l), gazeux (g), espèce en solution aqueuse (aq). Il précise les notations d'écriture

(selon l'objectif l'élève est amené à utiliser l'une ou l'autre de ces notations) :

– une solution aqueuse de chlorure de sodium est notée $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$; une solution de sulfate de potassium est notée : $2\text{K}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$.

Par souci de simplification, on peut éventuellement admettre : $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ (ou $2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$), mais en aucun cas : NaCl (ou K_2SO_4).

– la réaction associée à la dissolution dans l'eau est notée dans le cas :

• d'un solide ionique : $\text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

• d'un liquide : $\text{HNO}_3(\ell) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$
 $\text{H}_2\text{SO}_4(\ell) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

• d'un gaz : $\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

La distinction entre la concentration molaire de soluté apporté dans une solution et la concentration molaire effective des espèces présentes en solution est clairement faite. Dans une solution aqueuse de sulfate de sodium de concentration molaire $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, les concentrations molaires en ions sodium, $[\text{Na}^+]$ et en ions sulfate, $[\text{SO}_4^{2-}]$ sont différentes :

$[\text{Na}^+] = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Écrire : $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_{\text{initial}}$ pour désigner c ne convient pas. La notation c se réfère à ce qui a été introduit (ou apporté) dans la solution, la notation $[\text{X}]$ se réfère à ce qui est effectivement présent dans la solution.

Les situations plus délicates où la mise en solution aqueuse s'accompagne d'une transformation chimique qui n'est pas totale seront vues en classe de Terminale (par exemple, les concentrations molaires en ions acétate et en ions oxonium différent de la concentration apportée d'acide acétique ; c'est le cas des électrolytes faibles).

Matériel

Activités préparatoires

A. Déterminer la formule d'un solide ionique

– Classification périodique.

B. Expliquer le passage du courant électrique

- Un générateur de tension continue.
- Un interrupteur.
- Un ampèremètre.
- Une cuve à électrolyse.
- Des fils électriques.
- Une pissette d'eau distillée.
- Chlorure de sodium solide.
- Une spatule.
- Un agitateur en verre.
- Une pipette graduée de 10 mL et un pipeteur.
- Un tube à essai.
- Un flacon de nitrate d'argent.

Cours

> Activité 1

- Modèle moléculaire du chlorure de sodium.
- Modèle moléculaire du fluorure de calcium.

> Activité 2

- Une burette graduée remplie d'eau.
- Une règle en plastique.
- Un morceau de tissu.

> Activité 3

- Un ballon rempli de chlorure d'hydrogène fixé à un support.
- Un bouchon traversé par un tube en verre fin relié à un tube en caoutchouc fermé par un petit bouchon.
- Un cristalliseur contenant de l'eau distillée.
- Un rouleau de papier pH.
- Un verre de montre.
- Un agitateur en verre.
- Un tube à essai.
- Un flacon de nitrate d'argent.

> Activité 4

- Un bécher.
- Une pissette d'eau distillée.
- Un flacon compte goutte d'acide sulfurique.
- Un rouleau de papier pH.
- Un verre de montre.
- Un agitateur en verre.
- Un tube à essai.
- Un flacon de chlorure de baryum.

> Activité 5

- Une solution de chlorure de cuivre(II) de concentration $4,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

TP

Pour l'ensemble de la classe

- Étiquettes d'eaux minérales de Contrex, de Volvic et de Saint-Yorre.
- Solution de chlorure de baryum de concentration $C_0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Des sèche-cheveux.
- Des balances.

Pour chaque binôme à distribuer juste avant l'identification des eaux minérales

- Flacons de nitrate d'argent.
- Flacons de chlorure de baryum.
- Flacons d'acide chlorhydrique.
- Flacons de carbonate de sodium.

Pour chaque binôme

- Trois flacons d'eaux minérales notées A, B et C.
- Un flacon contenant de l'eau de Contrex.
- De nombreux tubes à essai.
- Trois béchers.
- Une fiole jaugée de 50 mL.
- Une pipette jaugée de 10 mL.
- Une propipette ou un pipeteur.
- Une pissette d'eau distillée.

- Une pipette simple.
- Une éprouvette de 250 mL.
- Une éprouvette de 25 mL.
- Un agitateur magnétique.
- Un dispositif de filtration sur papier filtre.
- Un verre de montre.

Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

Avec l'activité préparatoire A, les élèves retrouvent la formule de certains ions monoatomiques en s'appuyant sur les connaissances acquises en Seconde sur la Classification périodique des éléments. Ensuite en utilisant l'électronneutralité de la matière, ils écrivent la formule statistique d'un solide ionique. Cette activité peut être traitée en préparation du cours sans l'aide du professeur.

Réponses aux questions

1. Le sodium appartient à la 1^{re} colonne et à la 3^e ligne. Le calcium appartient à la 2^e colonne et à la 4^e ligne. Le fluor appartient à la 17^e colonne et à la 2^e ligne. Le chlore appartient à la 17^e colonne et à la 3^e ligne.

2. Le sodium possède un électron sur sa couche externe. En perdant cet électron, il donne l'ion sodium Na^+ .

Le calcium possède deux électrons sur sa couche externe. En perdant ces deux électrons, il donne l'ion calcium Ca^{2+} .

Le fluor et le chlore possèdent sept électrons sur leur couche externe. En gagnant un électron, ils donnent respectivement les ions fluorure F^- et chlorure Cl^- .

3. Le chlorure de sodium a pour formule NaCl , le fluorure de calcium a pour formule CaF_2 .

L'activité préparatoire B est une activité expérimentale dont le but est de rappeler qu'une solution conductrice contient des ions mobiles.

Réponses aux questions

1. Le passage du courant est dû à un déplacement d'électrons dans les fils conducteurs et d'ions dans la solution.

2. La solution de chlorure de sodium contient plus d'ions mobiles que l'eau pure.

3. Le test au nitrate d'argent met en évidence la présence d'ions chlorure dans l'eau salée.

Cours

1. Quelle est la structure d'un solide ionique ?

Conformément aux indications du programme, nous décrivons très simplement dans ce paragraphe deux solides ioniques, le chlorure de sodium et le fluorure de calcium. L'objectif est d'obtenir la formule statistique des solides ioniques et d'expliquer leur cohésion par les interactions coulombiennes entre des ions de signes opposés. Il peut être intéressant à ce stade de faire le lien avec le premier chapitre du cours de physique à propos de l'interaction électrique.

2. Qu'est ce qu'une molécule polaire ?

Après avoir rappelé comment s'établit la liaison covalente entre un atome d'hydrogène et un atome de chlore dans la molécule de chlorure d'hydrogène, le caractère polaire de cette molécule est introduit en utilisant la notion de barycentre.

La notion de barycentre est au programme de mathématiques de la classe de Première S. Il est important de vérifier qu'elle aura été traitée avant de débiter ce chapitre. L'étude peut alors être conduite avec l'aide du professeur de mathématiques qui peut rechercher la position du barycentre des charges positives et négatives d'une molécule de chlorure d'hydrogène considérée comme l'ensemble de deux points, l'un affecté du coefficient 1 l'autre du coefficient 17. Si on ne tient pas compte de la différence de comportement des atomes de chlore et d'hydrogène vis-à-vis des électrons, les barycentres des charges positives et négatives sont confondus et situés du côté de l'atome de chlore à $17/18^e$ de la distance entre les deux atomes. La plus grande avidité d'électrons de l'atome de chlore explique le déplacement du barycentre des charges négatives vers l'atome de chlore alors que le barycentre des charges positives n'est pas modifié. Les deux barycentres ne sont pas confondus : la molécule est polaire. Ceci est schématisé par l'introduction de charges partielles.

L'activité 2 facile à réaliser met en évidence le caractère dipolaire de la molécule d'eau.

Sans donner d'échelle, nous introduisons le terme d'électronégativité et son lien avec la Classification périodique.

Conformément au programme, nous nous sommes limités à ces deux exemples. Selon la demande des élèves, il est possible de traiter les exemples des molécules d'ammoniac et de dioxyde de carbone. Nous les avons introduits, en exercice et à la rubrique « Rechercher et expérimenter ».

3. Comment obtenir une solution électrolytique ?

Au paragraphe 3.1, nous introduisons :

- la définition d'une solution électrolytique à partir d'une expérience simple de conduction de courant électrique ;
- la solvation ou hydratation des ions et la notation aq pour les ions en solution ;
- l'écriture de l'équation de la réaction associée à la dissolution en veillant à bien indiquer l'état physique des espèces.

Il convient d'insister sur la nature des espèces chimiques présentes dans une solution non saturée obtenue par dissolution de solides ioniques.

Les paragraphes 3.2 et 3.3, basés sur une étude expérimentale, mettent en évidence l'apparition d'ions solvatés formés lors de l'interaction entre deux molécules polaires.

Nous avons choisi de noter le proton hydraté $\text{H}^+(\text{aq})$. La notation H_3O^+ est introduite au chapitre 6 où elle devient alors indispensable.

Il convient là encore d'insister sur la différence de nature des espèces chimiques présentes dans la solution obtenue.

4. Comment distinguer concentrations molaires apportée et effective ?

En insistant à nouveau sur la composition d'une solution électrolytique, il est possible de distinguer l'espèce chimique apportée et les espèces effectivement en solution. La distinction entre les concentrations molaires apportée et effective en découle alors.

Rechercher et expérimenter

1. Quelle est l'origine de l'eau minérale ?

La partie *rechercher* s'appuie sur un article de *Sciences et Vie* pour montrer l'influence de la nature des roches sur la composition d'une eau minérale.

I. Compréhension du texte

1. Des *isotopes* ont le même nombre de protons, mais des nombres de neutrons différents. Ils ont le même numéro atomique et correspondent donc au même élément.

Percolation : pénétration lente des eaux de pluie dans le sol.

2. Anions : chlorure ; sulfate ; hydrogénocarbonate.

Cations : calcium ; sodium.

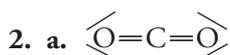
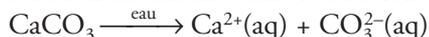
3. Sulfatée calcique : les teneurs en ions sulfate et calcium sont importantes.

Bicarbonatée sodique : les teneurs en ions hydrogénéocarbonate et sodium sont importantes.

II. Exploitation du texte

1. Le calcaire est composé essentiellement de carbonate de calcium.

Une eau qui traverse des roches calcaires, contient, en grande quantité, des ions calcium Ca^{2+} obtenus par dissolution du calcaire dans l'eau selon l'équation :



b. Les liaisons sont polarisées car les atomes d'oxygène et de carbone n'ont pas la même électronégativité.

c. La molécule étant linéaire, le barycentre des charges positives coïncide avec celui des charges négatives. Cette molécule n'est donc pas polaire.

d. Il peut exister de faibles interactions électriques ; le dioxyde de carbone est peu soluble dans l'eau.

2. Comment distinguer plusieurs eaux minérales ?

Les eaux minérales choisies de composition très différentes permettent une identification facile à l'aide des tests simples au nitrate d'argent, au chlorure de baryum, à l'acide chlorhydrique et au carbonate de sodium. Il convient de faire noter aux élèves, dans un tableau, les résultats des tests : positif ou négatif avec éventuellement une précision sur l'abondance du précipité formé ou du gaz dégagé.

3. Nous avons choisi de faire cette expérience avec de l'eau de Contrex car elle est très sulfatée. La manipulation ne présente pas de difficultés. Le précipité doit être convenablement séché. Si on dispose d'une étuve, il faut la chauffer vers 150 à 200 °C. Dans ce cas, il faut prendre garde à ne pas faire brûler le papier.

Si on chauffe au sèche-cheveux, on peut, pour éviter les pertes par soufflage de la poudre, replier le papier vers la fin du séchage.

Pour s'assurer que le précipité est sec, le peser régulièrement : le séchage est terminé lorsque la masse ne varie plus.

Pour éviter les pertes lors du transvasement sur le verre de montre, on peut peser le papier filtre avant la filtration ; la masse de précipité s'obtient alors par différence.

Savoir aborder les difficultés du chapitre

Le premier paragraphe détaille une méthode pour obtenir la formule statistique d'un composé ionique.

En effet en début d'année, certains élèves éprouvent des difficultés pour ce type d'exercice non traité en classe de Seconde.

Le deuxième paragraphe a pour but de montrer la différence entre concentration apportée et effective. Un tableau permet de distinguer simplement la nature et la concentration des espèces chimiques apportées de celles des espèces chimiques effectivement en solution.

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

1. 1. Ions sodium Na^+ et bromure Br^- .

Ions calcium Ca^{2+} et fluorure F^- .

Ions cuivre(II) Cu^{2+} et sulfate SO_4^{2-} .

2. CuBr_2 ; CaSO_4 ; Na_2SO_4 .

2. 1. La disposition régulière des sphères représentant les ions de cet édifice s'explique par des interactions coulombiennes entre les ions.

2. PbF_2 .

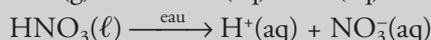
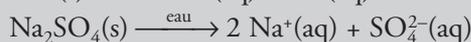
3. Non, car les atomes sont identiques ; ces molécules ne sont pas polaires.

4. 1. La liaison $\text{H}-\text{F}$ est polarisée car les atomes sont différents.

2. Le fluor est plus électronégatif que l'hydrogène.

3. La molécule est polaire.

5. 1. $\text{KCl}(\text{s}) \xrightarrow{\text{eau}} \text{K}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$



2. Ions potassium, chlorure, sodium, sulfate, hydrogène, bromure, nitrate.

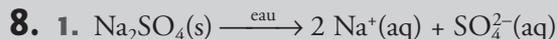
3. Les solutions obtenues contiennent des ions mobiles : ce sont des solutions électrolytiques.

6. Une solution de chlorure de sodium conduit le courant électrique ; faire un montage identique à celui de la page 43.

7. 1. $\text{FeCl}_3(\text{s}) \xrightarrow{\text{eau}} \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Cl}^-(\text{aq})$

2. $[\text{Fe}^{3+}] = C = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et

$[\text{Cl}^-] = 3C = 0,150 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



2. $[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{[\text{Na}^+]}{2} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. $C = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercices

1. 1. Les interactions coulombiennes entre les ions assurent la cohésion du cristal.

2. CdF_2 est la formule statistique.

3. L'ion fluorure est un ion halogénure de formule F^- .

4. Le solide est électriquement neutre, l'ion cadmium a pour formule Cd^{2+} .

2. 1. Dans CuCl_2 : ions cuivre(II) Cu^{2+} et chlorure Cl^- .

Dans CoCl_2 : ions cobalt Co^{2+} et chlorure Cl^-

Dans ZnCl_2 : ions zinc Zn^{2+} et chlorure Cl^-

Dans ZnSO_4 : ions zinc Zn^{2+} et sulfate SO_4^{2-}

Dans AlF_3 : ions aluminium Al^{3+} et fluorure F^-

Dans $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: ions fer(III) Fe^{3+} et nitrate NO_3^-

2. nitrate de zinc : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; chlorure de fer(III) : FeCl_3 ; sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

3. 1.

Cation \ Anion	K^+	Fe^{2+}	Cu^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}
Cl^-	KCl	FeCl_2	CuCl_2	AlCl_3	FeCl_3
SO_4^{2-}	K_2SO_4	FeSO_4	CuSO_4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
PO_4^{3-}	K_3PO_4	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	AlPO_4	FePO_4
NO_3^-	KNO_3	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

4. 1. La liaison est polarisée et le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives.

2. Les seules liaisons dans ces molécules impliquent deux atomes différents d'électronégativités différentes. Elles sont polarisées. En conséquence, le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Les molécules présentent donc un caractère dipolaire.

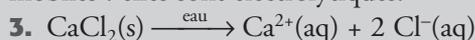
5. 1. Les liaisons dans ces molécules impliquent des atomes différents d'électronégativités différentes. Elles sont polarisées.

2. Les molécules d'eau et de sulfure d'hydrogène sont coudées. En conséquence, le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Ces molécules sont polaires.

La molécule de dioxyde de carbone est linéaire. En conséquence, le barycentre des charges positives coïncide avec celui des charges négatives. Cette molécule n'est pas polaire.

6. 1. Dans CaCl_2 : ions calcium Ca^{2+} et chlorure Cl^-
 Dans K_2SO_4 : ions potassium K^+ et sulfate SO_4^{2-}

2. Les solutions obtenues contiennent des ions mobiles : elles sont électrolytiques.

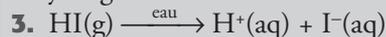


4. La solution de chlorure de calcium contient de l'eau et des ions calcium et chlorure solvatés ; celle de sulfate de potassium contient de l'eau et des ions sulfate et potassium solvatés.

5. Lors de la dissolution, il apparaît des liaisons intermoléculaires entre les ions et les molécules d'eau. Les ions s'entourent de molécules d'eau : ils s'hydratent ou se solvatent.

7. 1. La molécule d'iodure d'hydrogène est polaire car la seule liaison existante est polarisée.

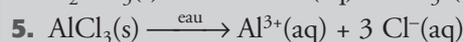
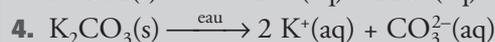
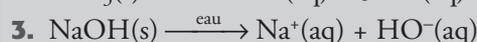
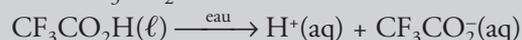
2. Les molécules d'eau et d'iodure d'hydrogène étant toutes deux polaires, des interactions entre ces deux molécules expliquent la dissolution de l'iodure d'hydrogène dans l'eau.



4. Les espèces chimiques présentes en solution sont, hormis l'eau, les ions hydrogène et iodure solvatés.

8. 1. L'acide trifluoroacétique formé de molécules polaires peut interagir avec des molécules polaires telles que l'eau, il est donc soluble dans l'eau.

2. Les espèces chimiques présentes en solution sont, hormis l'eau, les ions hydrogène et les ions trifluoroacétate CF_3CO_2^- solvatés.



10. 1. $m = n \cdot M = C \cdot V \cdot M$
 $= 5,00 \times 10^{-2} \times 0,1000 \times (2 \times 23,0 + 32,1 + 4 \times 16,0)$
 $= 0,710 \text{ g}$.

Préparation voir fiche technique n° 3 page 300.

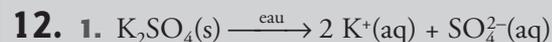
2. $[\text{Na}^+] = 2C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et

$[\text{SO}_4^{2-}] = C = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

11. 1. $C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{1,2 \times 10^3}{(40,1 + 2 \times 35,5) \times 1,5}$
 $= 7,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. $[\text{Ca}^{2+}] = C = 7,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et

$[\text{Cl}^-] = 2C = 14,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



2. $[\text{K}^+]_1 = 2C = 0,24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$[\text{SO}_4^{2-}]_1 = C = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$[\text{Fe}^{3+}]_2 = 2C = 0,24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$[\text{SO}_4^{2-}]_2 = 3C = 0,36 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. $[\text{K}^+]_3 = [\text{K}^+]_1 = 3C_3 = 0,24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

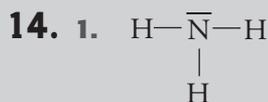
d'où $C_3 = 0,080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



2. $[\text{Cl}^-] = 0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. $n(\text{HCl}) = C \cdot V_{\text{solution}} = 3,0 \text{ mmol}$.

4. $V(\text{HCl}) = n \cdot V_m = 0,072 \text{ L}$.

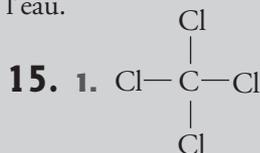


2. La molécule d'ammoniac est une pyramide à base triangulaire.

3. Les liaisons sont polarisées car les atomes d'hydrogène et d'azote n'ont pas la même électronégativité.

4. La molécule est polaire car le barycentre des charges négatives ne coïncide pas avec le barycentre des charges positives.

5. L'ammoniac, molécule polaire, est soluble dans l'eau.



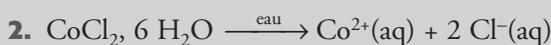
2. C'est une molécule tétraédrique.

3. Les liaisons sont polarisées car les atomes de carbone et de chlore n'ont pas la même électronégativité.

4. La molécule n'est pas polaire.

5. Le tétrachlorométhane est très peu soluble dans l'eau.

16. 1.
$$C = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,71}{237,9 \times 0,20000} = 0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

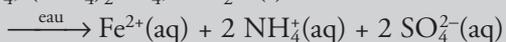
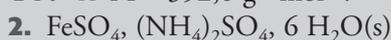


$[\text{Cl}^{-}] = 2 C = 0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et

$[\text{Co}^{2+}] = C = 0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. $F = 5$; prélever un volume $V = 20,0 \text{ mL}$ avec une pipette jaugée. Les placer dans une fiole jaugée de $100,0 \text{ mL}$ et compléter avec de l'eau jusqu'au trait de jauge.

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



3. Voir la fiche technique n° 5 page 304.

4. Prélever une masse $m = 1,18 \text{ g}$ de sel de Mohr. Voir la fiche technique n° 3 page 300.

5. $[\text{Fe}^{2+}]_0 = C_0 = 1,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$[\text{NH}_4^{+}]_0 = [\text{SO}_4^{2-}]_0 = 2 C_0 = 3,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

6. $t_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 \cdot M(\text{Fe}) = 0,837 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

$F = 4$; prélever un volume $V = 25,0 \text{ mL}$ avec une pipette jaugée ; les placer dans une fiole jaugée de $100,0 \text{ mL}$ et compléter avec de l'eau jusqu'au trait de jauge.

18. 1. En présence d'une goutte d'eau, le sulfate de cuivre anhydre devient bleu.

2. a. Déshydratation.

b. La masse m_1 contient une quantité n de sulfate de cuivre hydraté de formule $\text{CuSO}_4, p\text{H}_2\text{O}$. La masse m_2 contient la même quantité n de sulfate de cuivre anhydre CuSO_4 .

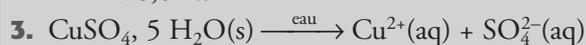
$$n = \frac{m_2}{M(\text{CuSO}_4)} = 0,0321 \text{ mol}$$

$$m_1 = n \cdot M(\text{CuSO}_4, p\text{H}_2\text{O})$$

$$= n \cdot M(\text{CuSO}_4) + n \cdot p \cdot M(\text{H}_2\text{O})$$

$$= m_2 + 18,0 n \cdot p$$

d'où $p = \frac{m_1 - m_2}{18,0 \cdot n} = 4,97$. Or p est entier donc $p = 5$.



4. a. Voir la fiche technique n° 3 page 300.

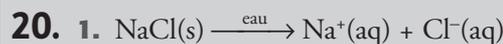
b. $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = C = \frac{m}{M \cdot V} = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

19. 1. Gants, lunettes.

2. $C = \frac{P \cdot \mu_0 \cdot d}{M} = 18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. $F = 150$; $V(\text{mère}) = 3,3 \text{ mL}$; on utilise une pipette graduée ou une burette graduée et une fiole jaugée de 500 mL .

4. $[\text{H}^{+}(\text{aq})] = 0,24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



2. a. La solution S contient les ions sodium Na^{+} , chlorure Cl^{-} , sulfate SO_4^{2-} et zinc Zn^{2+} .

b. $[\text{Na}^{+}] = \frac{C \cdot V_A + 2C \cdot V_B}{(V_A + V_B + V_C)} = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{Cl}^{-}] = \frac{C \cdot V_A + 2C \cdot V_C}{(V_A + V_B + V_C)} = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{C \cdot V_B}{(V_A + V_B + V_C)} = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et

$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{C \cdot V_C}{(V_A + V_B + V_C)} = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



2. a. $n_i(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{BaSO}_4)$.

b. $n_i(\text{SO}_4^{2-}) = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$;

$[\text{SO}_4^{2-}] = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

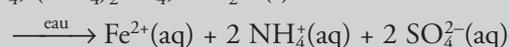
c. $t(\text{SO}_4^{2-}) = 1,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; non.

22. I. 1. Dans un comprimé,

$$m(\text{Fe}) = \frac{m(\text{sulfate de fer})}{M} \cdot M(\text{Fe}) = 80 \text{ mg}$$

2. La valeur 80 indique la masse d'élément fer dans un comprimé.

II. 1. $m(\text{sel de Mohr}) = 0,39 \text{ g}$.



3. $[\text{Fe}^{2+}] = C = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4.

Fliale n°	1	2	3	4	5
V_{S_0} (mL)	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
$[\text{Fe}^{2+}]$ (mmol · L ⁻¹)	0,020	0,040	0,060	0,080	0,100

III. 1. Dans la fiole jaugée,

$0,040 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} < [\text{Fe}^{2+}]_{\text{Fiole}} < 0,060 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Dans la solution S' , $[\text{Fe}^{2+}]' = 5 [\text{Fe}^{2+}]_{\text{Fiole}}$ d'où $0,20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} < [\text{Fe}^{2+}]' < 0,30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans la solution S , $[\text{Fe}^{2+}] = 5 [\text{Fe}^{2+}]'$ d'où $1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} < [\text{Fe}^{2+}] < 1,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. D'après la question 1.,

$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{m}{M \cdot V} = 1,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Résultat en accord.

23. I. 1. Dichlore Cl₂.

2. Elle doit être conservée à l'abri du soleil et de la lumière.

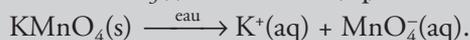
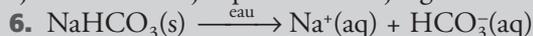
3. Ions sodium Na⁺(aq), chlorure Cl⁻(aq), hypochlorite ClO⁻(aq) et hydroxyde HO⁻(aq).

$$4. [\text{ClO}^-] = [\text{Cl}^-] = \frac{n(\text{ClO}^-)}{V} = \frac{n(\text{Cl}_2)}{V} = \frac{V(\text{Cl}_2)}{V_m \cdot V} = 2,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

II. 5. Pour 200 ml d'eau de Dakin, il faut :

- 25 mL d'eau de Javel à 48° Chl
- 3,0 g d'hydrogénocarbonate de sodium
- 2,0 mg de permanganate de potassium soit un volume égal à 2 mL.

Pour préparer la solution, introduire les différents composants dans une fiole jaugée de 200 mL puis ajouter de l'eau jusqu'au trait de jauge.



7. Ions sodium Na⁺(aq), chlorure Cl⁻(aq), hypochlorite ClO⁻(aq), hydroxyde HO⁻(aq), hydrogénocarbonate HCO₃⁻(aq), potassium K⁺(aq) et permanganate MnO₄⁻(aq).

$$8. [\text{ClO}^-] = [\text{Cl}^-] = 0,26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$[\text{K}^+] = [\text{MnO}_4^-] = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{M(\text{KMnO}_4) \cdot V} = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Exercices complémentaires

Énoncés

1. Chlorure de zinc

On dissout du chlorure de zinc ZnCl₂, solide ionique, dans l'eau.

1. Écrire l'équation de dissolution.
2. La solution obtenue est-elle conductrice ?
3. Décrire les tests de caractérisation des ions présents dans cette solution.

2. Solution inconnue

On dispose d'une solution aqueuse S obtenue par dissolution d'un composé ionique solide.

1. Comment vérifier qu'elle contient des ions ?
2. Pour caractériser les ions présents, on réalise les tests chimiques suivants :

En présence d'ions hydroxyde, on obtient un précipité rouille.

En présence d'ions baryum, on obtient un précipité blanc. Déduire de ces tests, la nature des ions présents dans la solution.

3. Écrire l'équation de dissolution du solide ionique ayant eu lieu lors de la préparation de S.

3. Sucre, sel ou nitrate de baryum

On dispose de trois solides blancs, un solide moléculaire le saccharose, et deux solides ioniques le chlorure de sodium et le nitrate de baryum.

Pour les identifier, on prépare à partir de ces trois solides, trois solutions notées respectivement A', B' et C'.

1. La solution B' n'est pas conductrice alors que les solutions A' et C' le sont. Que peut-on en déduire ? Identifier la solution B' et le solide B correspondant.

2. Seule la solution A' donne un précipité blanc par ajout d'une solution de nitrate d'argent. Identifier la solution A' et le solide A correspondant.

3. Déduire des réponses précédentes les natures de C et C'. Proposer un test chimique pour le vérifier.

4. Coussins chauffants ou refroidissants

Les coussins chauffants ou refroidissants servent au traitement des blessures que subissent les athlètes. Ils contiennent une poche d'eau et une espèce chimique ionique solide. Si on tord le sac, la poche d'eau se rompt et le solide se dissout. La solution devient alors chaude ou froide suivant la nature du solide. Les coussins chauffants contiennent du sulfate de magnésium alors que les coussins refroidissants contiennent du nitrate d'ammonium.

1. Le magnésium appartient à la deuxième colonne de la Classification périodique. Écrire la formule statistique du sulfate de magnésium.

2. La formule de l'ion ammonium est NH₄⁺. Quelle est la formule statistique du nitrate d'ammonium ?

3. Écrire les équations de dissolution des solides dans l'eau.

5. Composition massique

Un mélange solide de masse $m = 0,205$ g est constitué d'une masse m_1 de sulfate de sodium et d'une masse m_2 de sulfate de potassium. On dissout ce mélange dans l'eau.

1. a. Calculer la masse molaire M_1 du sulfate de sodium et la masse molaire M_2 du sulfate de potassium.

b. Établir une relation entre la quantité n_1 de sulfate de sodium et la quantité n_2 de sulfate de potassium présentes dans la masse m .

2. Écrire les équations des réactions qui accompagnent cette dissolution.

3. On ajoute ensuite une solution de chlorure de baryum en excès. On observe l'apparition d'un précipité blanc. Quelle est la nature de ce précipité ? Écrire l'équation de sa formation.

4. Ce précipité est filtré, séché et pesé. La masse obtenue vaut $m' = 0,298$ g.

a. Quelle est la masse des ions sulfate présents dans le solide S ?

b. En déduire une autre relation entre les quantités n_1 et n_2 .

5. À l'aide des relations obtenues en 1. b. et 4. b., déterminer les valeurs des quantités n_1 et n_2 et les valeurs des masses m_1 et m_2 .

6. Sérum physiologique

Le sérum physiologique est une solution de chlorure de sodium. Une préparation pour perfusion contient 0,90 % en masse de chlorure de sodium. Déterminer la concentration molaire de cette solution de masse volumique égale à 1,00 g · mL⁻¹.

7. Calcul rénal

Un malade souffre d'un *calcul* rénal constitué d'oxalate de calcium pur, solide ionique de formule CaC_2O_4 . La masse m du *calcul* est 0,65 g. La solubilité de l'oxalate de calcium est $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de dissolution du *calcul* rénal.
2. Quel volume minimal d'eau devrait absorber ce malade pour dissoudre entièrement ce calcul ?

8. Hydraté ou non

Un chimiste doit préparer 100 mL de solution de chlorure de fer(III) de concentration $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Quelle masse m de chlorure de fer(III) hexahydraté $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ doit-il peser pour préparer cette solution ?
2. Ce chimiste se trompe et dissout la masse m , trouvée au 1., de chlorure de fer(III) anhydre FeCl_3 . Quelle est la concentration molaire de la solution obtenue ?

9. Saturée ou non

Le carbonate de lithium Li_2CO_3 a une solubilité dans l'eau égale à $14,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 10°C .

1. On introduit 5,0 g de carbonate de lithium dans une fiole jaugée de 200,0 mL et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Le mélange obtenu est-il homogène ?
2. On ajoute 100,0 mL d'eau. Qu'observe-t-on ? Calculer les concentrations molaires effectives des ions dans cette solution.

10. Étiquette

L'étiquette d'une bouteille contenant une solution S incolore est partiellement détruite, on lit seulement « ...de potassium ; $C = \dots$ ».

1. Quelle expérience peut-on réaliser pour montrer que cette solution contient des ions ?
2. Le potassium K est un métal alcalin. À quelle colonne de la Classification périodique appartient-il ? En déduire la formule de l'ion potassium.
3. En présence d'ions baryum, la solution S donne un précipité blanc ; en déduire la nature de l'autre ion présent en solution. Écrire l'équation de formation du précipité blanc, le nommer.
4. Quelle est la formule statistique du solide qu'il faut dissoudre dans l'eau pour obtenir la solution S ? Écrire l'équation de sa dissolution.
5. À 20,0 mL de cette solution, on ajoute une solution de chlorure de baryum en excès. Le précipité obtenu est séché puis pesé. On obtient $m = 0,327 \text{ g}$. Déterminer la concentration effective de l'anion présent dans la solution S . En déduire la concentration en soluté apporté dans la solution S puis la concentration effective du cation présent dans cette solution.
6. On dilue cette solution pour obtenir une solution S' de volume 250,0 mL dans laquelle la concentration en ion potassium est de $7,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Indiquer le mode opératoire pour préparer la solution S' .

11. Oligo-éléments

Les oligo-éléments sont des substances minérales qui, bien que présentes dans l'organisme en quantités infimes, ont un rôle essentiel.

Une alimentation équilibrée doit apporter à l'organisme, en quantité suffisante, ces éléments : cuivre, cobalt, manganèse, zinc...

Leur rôle est mal connu, mais une carence peut être à l'origine de perturbations du fonctionnement de l'organisme. Ainsi une carence en cuivre s'accompagne d'une incapacité à utiliser le fer dans la formation de l'hémoglobine.

Il est donc parfois nécessaire de corriger cette carence en absorbant des préparations adaptées.

1. Rechercher dans un dictionnaire l'origine de l'expression oligo-élément.
2. Une gélule de Cuprylis® contient 10 mg de gluconate de cuivre(II).
 - a. La formule de l'ion gluconate est $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-$. Quelle est la formule statistique du gluconate de cuivre(II) ?

- b. Calculer la masse d'ions cuivre(II) contenue dans une gélule.

2. Une ampoule buvable d'Oligosol® contient 2,0 mL d'une solution de gluconate de cuivre(II) de concentration $C = 5,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- a. Décrire un test qui permettrait de mettre en évidence la présence d'ions cuivre(II). Écrire l'équation correspondante.

- b. Calculer la masse d'ions cuivre(II) contenue dans une ampoule. En déduire la teneur en partie par million (p.p.m.) de l'élément cuivre dans cette ampoule.

Données :

ppm d'une espèce = valeur en mg de la masse de l'espèce contenue dans un million de mg de composé
masse volumique de la solution = $1,0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

12. Carence magnésienne

Le magnésium participe au métabolisme intracellulaire ; sa carence se manifeste par des tremblements incontrôlés, des crises tétaniques ou des troubles du rythme cardiaque. Pour remédier à certaines carences, plusieurs préparations pharmaceutiques peuvent être prescrites : par exemple, le *Magnésium Lavoisier*® en ampoules buvables de 10 mL contenant 1,50 g de sulfate de magnésium heptahydraté $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ dissous et le *Magnogène*® en flacon de 125 mL contenant, à l'état dissous, 15,620 g de chlorure de magnésium, 0,620 g de bromure de magnésium et 0,030 g d'iodure de magnésium.

1. Donner la formule de tous les halogénures de magnésium contenus dans le flacon de *Magnogène*®. Calculer leur masse molaire.
2. Déterminer la concentration en ions magnésium dans le flacon de *Magnogène*®.
3. Déterminer la concentration en ions magnésium de la solution contenue dans une ampoule de *Magnésium Lavoisier*®.
4. En déduire le volume de solution de *Magnogène*® qu'il faut boire pour absorber la même quantité de magnésium qu'en absorbant une ampoule de *Magnésium Lavoisier*®.

13. Identification de solutions et concentrations

I. Identification de solutions

On dispose de six solutions aqueuses ioniques de même concentration molaire apportée contenues dans des flacons notés *A*, *B*, *C*, *D*, *E* et *F*. La solution contenue dans le flacon *E* est bleue, celle contenue dans le flacon *F* est rouille et les quatre autres solutions sont incolores. Les étiquettes n'indiquent pas la nature des solutions. Il s'agit dans le désordre de solutions de sulfate de cuivre(II), de chlorure de zinc, de phosphate de sodium, de chlorure de fer(III), de chlorure de sodium et de sulfate de zinc.

1. Identifier, sans test complémentaire, la nature des solutions contenues dans les flacons *E* et *F*.

2. Pour identifier la nature des solutions contenues dans les flacons *A*, *B*, *C* et *D*, on réalise avec des prélèvements de chacune des solutions des tests avec des solutions de nitrate d'argent, d'hydroxyde de sodium et de chlorure de baryum. Les résultats sont indiqués dans le tableau figurant à la fin de l'énoncé.

Déduire de ces tests la nature des solutions contenues dans les flacons *A*, *B*, *C* et *D*.

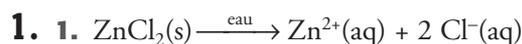
II. Concentrations molaires apportées et effectives

On souhaite maintenant déterminer la concentration molaire en soluté apporté dans chacune des solutions à l'aide d'une échelle de teintes. Pour cela, on dispose d'une solution S_0 de sulfate de cuivre de concentration molaire $C_0 = 0,250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Tableau de la question **2**.

Solutions	test au nitrate d'argent	test à l'hydroxyde de sodium	test au chlorure de baryum
A	précipité blanc	précipité blanc	aucun précipité
B	aucun précipité	précipité blanc	précipité blanc
C	précipité blanc	aucun précipité	aucun précipité
D	précipité jaune	aucun précipité	aucun précipité

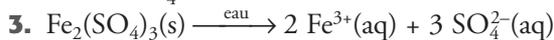
Corrigés



2. Oui. **3.** Voir fiche n° 5 page 304.

2. 1. Vérifier que la solution est conductrice du courant.

2. Fe^{3+} et SO_4^{2-}



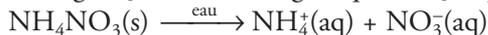
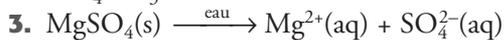
3. 1. *B'* ne contient pas d'ions : solution de saccharose.

2. *A'* : solution de chlorure de sodium.

3. *C'* : solution de nitrate de baryum ; test voir fiche n° 5 page 304.

4. 1. MgSO_4

2. NH_4NO_3



5. 1. a. $M_1 = 142,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_2 = 174,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b. $m = n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2$.

$0,205 = 142,1 \times n_1 + 174,3 \times n_2$.

3. Indiquer le mode opératoire pour préparer un volume $V_0 = 100,0 \text{ mL}$ de solution S_0 à partir de sulfate de cuivre(II) pentahydraté, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

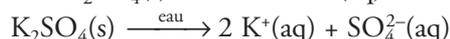
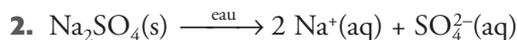
4. Pour préparer l'échelle de teintes, on introduit dans des tubes à essai identiques, un volume V_i de solution S_0 et on complète avec de l'eau distillée, selon le tableau ci-dessous, pour obtenir 10,0 mL de solutions filles :

Solutions	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
V_i (mL)	10,0	8,0	6,0	4,0	2,0	1,0
V_{eau} (mL)						
C_i ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)						

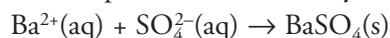
Recopier puis compléter le tableau en déterminant pour chaque solution le volume V_{eau} qu'il faut ajouter et la concentration molaire en soluté apporté de chacune des solutions.

5. On prélève dans un tube à essai identique au précédent un peu de la solution de sulfate de cuivre(II) contenue dans l'un des six flacons *A*, *B*, *C*, *D*, *E* ou *F* et on compare, dans les mêmes conditions d'éclairage, sa teinte à celle de l'échelle de teintes. On constate qu'elle est voisine de celle de la solution S_3 .

En déduire la concentration molaire en soluté apporté et les concentrations effectives des ions présents pour chacune des solutions contenues dans les différents flacons.



3. Précipité de sulfate de baryum BaSO_4 .



4. a. $m(\text{SO}_4^{2-}) = 0,123 \text{ g}$.

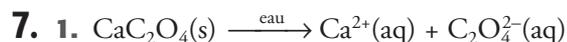
b. $n_1 + n_2 = 1,28 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

5. Par résolution du système de deux équations à deux inconnues, on obtient :

$n_1 = 5,62 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $n_2 = 7,18 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

$m_1 = 0,080 \text{ g}$; $m_2 = 0,125 \text{ g}$.

6. $C = \frac{P \cdot \mu}{M} = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



2. $V = 85 \text{ L}$.

8. 1. $m = C \cdot V \cdot M$

$= 0,050 \times 0,100 \times (55,8 + 3 \times 35,5 + 6 \times 18,0)$

$= 1,35 \text{ g}$.

2. $C' = \frac{m}{M(\text{FeCl}_3) \cdot V} = 8,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

9. 1. $m = s \cdot V = 14,3 \times 0,2000 = 2,46 \text{ g} < 5,0 \text{ g}$.
Le mélange n'est pas homogène.

2. $m' = s \cdot V' = 14,3 \times 0,300 = 4,29 \text{ g}$. La masse de carbonate de lithium non dissoute diminue, mais le mélange n'est pas homogène.

La solution est saturée. Le titre massique t est égal à la solubilité.

$$C = \frac{t}{M} = 0,194 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; [\text{Li}^+] = 2C = 0,388 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C = 0,194 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

10. 1. Il faut vérifier que la solution est conductrice de courant électrique.

2. 2^e colonne ; K^+

3. SO_4^{2-}

$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{BaSO}_4(\text{s})$; sulfate de baryum.

4. $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{s}) \xrightarrow{\text{eau}} 2 \text{K}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

5. $n(\text{BaSO}_4) = 1,40 \times 10^{-3} \text{ mol}$;

$[\text{SO}_4^{2-}] = 7,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C = 7,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[\text{K}^+] = 1,40 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

6. $F = 20$. Prélever 12,5 mL de S avec une pipette graduée ou une burette graduée.

11. 2. a. $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$

b. Masse d'ions $\text{Cu}^{2+} = 1,4 \text{ mg}$.

3. a. Test voir fiche n° 5 page 304.

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$

b. $m = 0,72 \text{ mg}$; 360 ppm.

12. 1. Les ions halogénures présents dans le flacon de *Magnogène*[®] sont les ions chlorure Cl^- , les ions bromure Br^- et les ions iodure I^- . Les halogénures de magnésium contenus dans le flacon de *Magnogène*[®] ont les formules suivantes :

chlorure de magnésium MgCl_2 ; bromure de magnésium MgBr_2 ; iodure de magnésium MgI_2

$M(\text{MgCl}_2) = 95,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{MgBr}_2) = 184,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$M(\text{MgI}_2) = 278,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$2. [\text{Mg}^{2+}] = \left(\frac{m(\text{MgCl}_2)}{M(\text{MgCl}_2)} + \frac{m(\text{MgBr}_2)}{M(\text{MgBr}_2)} + \frac{m(\text{MgI}_2)}{M(\text{MgI}_2)} \right) \cdot \frac{1}{V}$$

$$= 1,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$3. [\text{Mg}^{2+}]_{\text{L}} = \frac{m(\text{MgSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O})}{M(\text{MgSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}) \times V_{\text{ampoule}}}$$

$$= 0,61 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$4. V = \frac{[\text{Mg}^{2+}]_{\text{L}} \cdot V_{\text{ampoule}}}{[\text{Mg}^{2+}]} = 4,7 \text{ mL}.$$

13. I. 1. E = Solution de sulfate de cuivre(II) et F = solution de chlorure de fer(III).

2. La solution A contient des ions chlorure et zinc; il s'agit de la solution de chlorure de zinc.

La solution B contient des ions zinc et sulfate; il s'agit de la solution de sulfate de zinc.

La solution C contient des ions chlorure; il s'agit de la solution de chlorure de sodium.

La solution D contient des ions phosphate; il s'agit de la solution de phosphate de sodium.

II. 3. À l'aide d'une balance, d'un verre de montre et d'une spatule, prélever une masse $m = 6,24 \text{ g}$ de sulfate de cuivre pentahydraté. À l'aide d'un entonnoir à solide, les introduire dans une fiole jaugée de 100,0 mL. Ajouter de l'eau distillée jusqu'aux trois

quarts, agiter pour dissoudre le solide. Puis compléter avec de l'eau jusqu'au trait de jauge et homogénéiser.

4.

Solutions	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
V_i (mL)	10,0	8,0	6,0	4,0	2,0	1,0
V_{eau} (mL)	0	2,0	4,0	6,0	8,0	9,0
C_i (mol · L ⁻¹)	0,250	0,20	0,15	0,10	0,050	0,025

5. Toutes les solutions ont la même concentration molaire en soluté apporté $C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans la solution A : $[\text{Zn}^{2+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}^-] = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans la solution B : $[\text{Zn}^{2+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans la solution C : $[\text{Na}^+] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}^-] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans la solution D : $[\text{Na}^+] = 0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{PO}_4^{3-}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans la solution E : $[\text{Cu}^{2+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans la solution F : $[\text{Fe}^{3+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}^-] = 0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Bibliographie

Ouvrages

- *Chimie 1^{re} S*, Collection DURUPHTY, Édition Hachette, 1998 et 2001.
- *Livre du professeur Chimie 1^{re} S*, Collection DURUPHTY, Édition Hachette, 1998 et 2001.
- *Le livre des eaux minérales*, P. DELSOL et J.-C. LAMBARD, Édition Dauphin.
- *L'eau dans tous ses états*, M. DEFRANCESCHI, Édition Ellipses, 1996.
- *H Prépa, Chimie PC*, PC* Édition Hachette supérieur, 2004.
- *Chimie des solutions*, S. ZUMDAHL, Édition De Boeck Université, 1998.

Revues

- « Le sel de cuisine », *La recherche*, n° 307, Mars 1998.
- « Menaces sur l'eau », *Science et vie*, hors série, n° 211, Juin 2000.
- « À propos d'étiquettes d'eaux minérales », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 694, Mai 1987.
- « Eaux en bouteilles minérales et de source », *Que choisir*, n° 369, Mars 2000.
- « Eaux plates ou gazeuses », *Que Choisir*, n° 326, Avril 1996.

Cédéroms

- *L'or bleu Encyclopédie interactive de l'eau*, Édition Unesco, 1999.
- *CD Hachette Physique-Chimie Seconde*, édition 2004.

Cassette vidéo

- *La découverte de l'eau*, J. VALMONT, Direction de la communication : Générale des eaux, Août 1998.

Suivi d'une transformation chimique

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

I. La mesure en chimie

B. Grandeurs physiques liées aux quantités de matière

3. Applications au suivi d'une transformation chimique

Contenus

Évolution d'un système au cours d'une transformation chimique : avancement, tableau descriptif de l'évolution et bilan de matière.

Connaissances et savoir-faire exigibles

- Décrire l'évolution des quantités de matière dans un système chimique au cours d'une transformation en fonction de l'avancement de la réaction.
- Déterminer le réactif limitant connaissant l'équation de la réaction et les quantités initiales des réactifs.
- Prévoir le volume final (la pression étant connue) ou la pression finale (le volume étant connu) d'un système produisant une quantité de matière, n , d'un gaz à température constante, T .

Exemples d'activités

- *Effectuer une transformation chimique au cours de laquelle se forme un produit à l'état gazeux.*
- *Réaliser, chaque fois que possible, un test de reconnaissance des réactifs et des produits.*
- *À température constante, mesurer le volume du gaz (la pression étant connue) ou la pression de ce gaz (le volume étant connu).*
- *Utiliser un manomètre absolu ou relatif pour mesurer la variation de pression au cours de la transformation.*
- *Calculer une quantité de matière gazeuse.*

Matériel

Activités préparatoires

A. Étudier l'évolution d'un système

- Quatre béchers.
- Une pipette jaugée de 25,0 mL.
- Une pipette jaugée de 20,0 mL.
- Une propipette ou un pipeteur.
- Un dispositif de filtration sur papier filtre.
- Une solution de nitrate de calcium de concentration $C_1 = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de phosphate de sodium de concentration $C_2 = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Deux tubes à essai.
- Flacons de nitrate d'argent.
- Flacons de carbonate de sodium.

B. Étudier une réaction produisant un gaz

- Deux tubes à essai.
- De la grenaille de zinc.
- Une solution d'acide chlorhydrique.
- Un bouchon pour boucher le tube.
- Des allumettes.
- Une solution d'hydroxyde de sodium.

Cours

➤ Activité 1

- Un flacon de volume connu + bouchon + tube relié à un pressiomètre.
- Une masse $m = 0,80 \text{ g}$ de carbonate de calcium placé sur du papier filtre.
- Une éprouvette graduée de 50 mL.
- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Un thermomètre.

➤ Activité 2

- Un tube + bouchon + tube à dégagement relié à une cuve à eau.
- Une éprouvette graduée pour recueillir le gaz.
- Une masse $m = 0,11 \text{ g}$ de grenaille de zinc.
- Une éprouvette graduée de 20 mL.
- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

TP

Pour l'ensemble de la classe

- Une solution d'acide actique de concentration $C_A = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Des balances.
- Du calcaire.
- Des spatules.

Pour chaque binôme

- Un tube à essai relié à un tube à dégagement.
- Trois béchers.
- Un flacon d'eau de chaux.
- Une éprouvette graduée de 50 mL.
- Un flacon de volume connu + bouchon + tube relié à un pressiomètre.
- Du papier filtre.

Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

Les **activités préparatoires A et B** sont des activités expérimentales permettant de distinguer les réactifs, les produits et les espèces spectatrices, et d'introduire la notion de réactif limitant.

Les résultats expérimentaux sont donnés en légende des documents de sorte que les élèves peuvent travailler de façon autonome.

A. Étudier l'évolution d'un système

Réponses aux questions

1. Dans l'état initial, le système est composé d'ions calcium $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, d'ions nitrate $\text{NO}_3^-(\text{aq})$, d'ions sodium $\text{Na}^+(\text{aq})$, d'ions phosphate $\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$ et d'eau.

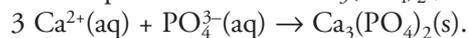
$$n_i(\text{Ca}^{2+}) = C_1 V_1 = 5,00 \text{ mmol}$$

$$n_i(\text{NO}_3^-) = 2 C_1 V_1 = 10,0 \text{ mmol.}$$

$$n_i(\text{Na}^+) = 3 C_2 V_2 = 12,0 \text{ mmol}$$

$$n_i(\text{PO}_4^{3-}) = C_2 V_2 = 4,00 \text{ mmol.}$$

2. Phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$;



3. Dans le tube 1, l'apparition du précipité jaune indique la présence d'ions phosphate dans le filtrat ; les ions phosphate n'ont pas entièrement réagi.

Dans le tube 2, l'absence de précipité indique l'absence d'ions calcium dans le filtrat, les ions calcium ont entièrement réagi. Ils constituent le réactif limitant.

4. Le bécher contient des ions nitrate, sodium et phosphate en solution, du phosphate de calcium solide et de l'eau.

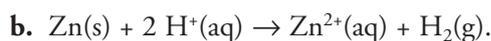
B. Étudier une réaction produisant un gaz

Réponses aux questions

1. Dans l'état initial, le système est composé de zinc $\text{Zn}(\text{s})$, d'ions hydrogène $\text{H}^+(\text{aq})$, d'ions chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$ et d'eau.

2. Le gaz dégagé est du dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ et l'ion caractérisé est l'ion zinc $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$.

3. a. Le zinc et les ions hydrogène ont été affectés par la transformation.



Cours

Après avoir rappelé la distinction entre transformation chimique et réaction chimique, le **paragraphe 1**, conformément au programme, reprend les notions, étudiées en classe de Seconde, sur l'avancement et sur la détermination de la composition de l'état final d'un système. En effet, en classe de Seconde, ces notions ne figurent pas parmi les compétences exigibles.

Dans ce paragraphe, le choix de l'exemple a été guidé par le souci d'une expérience facile à mettre en œuvre et pour laquelle les nombres stœchiométriques de l'équation de la réaction ne sont pas tous égaux à un. Il est nécessaire de bien préciser aux élèves que le tableau d'avancement s'établit en quantité de matière, la grandeur avancement s'exprimant en mol.

En classe de Première l'avancement final se confond avec l'avancement maximal, toutes les réactions étudiées sont effectivement totales. En fin de réaction, le réactif limitant a donc entièrement réagi. L'avancement maximal x_{max} est déterminé comme la plus petite valeur pour laquelle la quantité de matière d'un des réactifs s'annule. La justification de ce choix est présentée à partir de cet exemple. Cette règle sera utilisée systématiquement par la suite. Cependant il est important d'habituer les élèves à indiquer dans le tableau d'avancement l'état final et non un état maximal. Ils seront ainsi moins perturbés lorsqu'ils rencontreront en Terminale des transformations non totales.

Nous introduisons le cas particulier du mélange stœchiométrique à partir d'un tableau d'avancement simplifié dans lequel l'état en cours de transformation ne figure pas.

Il nous a semblé important de faire apparaître, pour une équation de réaction de type $aA + bB \rightarrow cC + dD$, la relation générale traduisant un mélange stœchiométrique. En effet, pour préparer l'étude des titrages, il est utile que les élèves sachent écrire rapidement cette relation sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à l'utilisation systématique d'un tableau d'avancement.

Les études faites au **paragraphe 2** montrent comment la connaissance de l'avancement final d'une réaction permet, en utilisant les relations relatives aux quantités de matière, de déterminer la composition de l'état final d'un système en pression et volume. De la même manière, il est également possible de déterminer la masse ou la concentration des espèces chimiques présentes dans l'état final.

A l'*Activité 2*, le volume de dihydrogène dégagé doit être mesuré sous la pression atmosphérique. En effet la valeur de cette pression est nécessaire soit pour le calcul direct de la quantité de matière de dihydrogène soit pour calculer le volume molaire.

Cependant en toute rigueur cette pression n'est pas égale à la pression du gaz. Il faudrait, en effet, tenir compte de la pression de vapeur d'eau qui, à 20 °C, vaut 2,6 % de la pression atmosphérique.

Rechercher et expérimenter

1. Comment passer du dioxyde de carbone à l'acide acétique ?

Nous étudions ici des transformations chimiques se déroulant dans la nature. Cela permet d'établir un lien avec le cours de sciences de la Vie et de la Terre.

I. Compréhension du texte

- Synthèse chlorophyllienne.
- Anaérobie* : en l'absence d'air.

Réaction catalysée : réaction nécessitant l'utilisation d'un catalyseur, espèce chimique qui accélère une réaction sans apparaître dans l'équation de la réaction.

Enzyme : catalyseur naturel.

II. Exploitation du texte

- Isomères.
- $6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ O}_2$
 - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{ CO}_2 + 2 \text{ C}_2\text{H}_6\text{O}$
 - $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
- $m(\text{sucre présents}) = 1,9 \times 10^2 \text{ kg}$.
 $m(\text{sucre ayant fermentés}) = 1,7 \times 10^2 \text{ kg}$.
 $n(\text{sucre ayant fermentés}) = 945 \text{ mol}$.
 - $n(\text{alcool}) = 1,9 \times 10^3 \text{ mol}$.
 $m(\text{alcool}) = 87 \text{ kg}$.

2. Comment passer de l'acide acétique au dioxyde de carbone ?

Cette étude présente la possibilité d'effectuer, au laboratoire, le passage inverse de celui étudié au paragraphe 1.

Les élèves étudient d'abord la réaction et écrivent son équation. Ils doivent ensuite en faire une étude quantitative pour différentes masses de calcaire.

Le calcaire doit être introduit rapidement dans le flacon. En effet, celui-ci doit être rebouché avant que le dégagement gazeux ne commence. Pour cela, nous proposons de peser le calcaire sur un petit morceau de papier filtre, de replier légèrement le papier puis de l'introduire dans le flacon. Dans ces conditions, en agitant

le flacon, le papier se déplie et le calcaire est alors en contact avec la solution. Ainsi, le dégagement gazeux commence seulement lorsque le flacon est rebouché.

La détermination de la quantité de dioxyde de carbone $n(\text{CO}_2)$ nécessite la connaissance du volume occupé par le gaz. Les élèves doivent proposer une méthode permettant cette détermination, en tenant compte du gaz contenu dans le tube reliant le manomètre au flacon et des volumes occupés par le bouchon et par la solution d'acide chlorhydrique.

Il est possible de partager le travail entre les différents groupes puis de mettre les résultats en commun. Pour des masses de calcaire inférieures à 1,00 g, le calcaire est le réactif limitant. La pression $P(\text{CO}_2)$ et la quantité de dioxyde de carbone $n(\text{CO}_2)$ augmentent pour une masse de calcaire inférieure à 1,00 g puis restent sensiblement constantes. Les deux parties de graphe obtenues mettent en évidence le changement de réactif limitant.

Le dernier paragraphe permet, après avoir exploité un tableau d'avancement, de confronter les résultats expérimentaux et théoriques.

La quantité de matière de dioxyde de carbone déterminée expérimentalement est légèrement plus faible que la quantité théorique. De nombreuses explications peuvent être avancées : légère solubilité du dioxyde carbone dans l'eau, fuite de gaz, dégagement gazeux non terminé, calcaire impur.

La pression $P(\text{H}_2\text{O})$ n'est pas ici une source d'erreur, sa valeur est en effet incluse dans la pression appelée P_{air} .

Savoir aborder les difficultés du chapitre

Pour des élèves éprouvant des difficultés en début de Première, nous avons choisi de détailler la méthode de construction systématique d'un tableau d'avancement : écriture de l'équation après avoir distingué réactifs et produits, calcul des quantités initiales, détermination des quantités en cours d'évolution en tenant compte des nombres stœchiométriques.

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

1. 1.

Équation de la réaction		$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{ CO}_2(\text{g}) + 4 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$			
	avancement (mol)	$n(\text{C}_3\text{H}_8)$ (mol)	$n(\text{O}_2)$ (mol)	$n(\text{CO}_2)$ (mol)	$n(\text{H}_2\text{O})$ (mol)
État initial	0	5,0	15,0	0	0
État en cours de transformation	x	$5,0 - x$	$15,0 - 5x$	$3x$	$4x$
État final	x_f	$5,0 - x_f$	$15,0 - 5x_f$	$3x_f$	$4x_f$

- Pour $x = 1,0 \text{ mol}$: $n(\text{C}_3\text{H}_8) = 4,0 \text{ mol}$; $n(\text{O}_2) = 10,0 \text{ mol}$; $n(\text{CO}_2) = 3,0 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2\text{O}) = 4,0 \text{ mol}$.
 Pour $x = 2,0 \text{ mol}$: $n(\text{C}_3\text{H}_8) = 3,0 \text{ mol}$; $n(\text{O}_2) = 5,0 \text{ mol}$; $n(\text{CO}_2) = 6,0 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2\text{O}) = 8,0 \text{ mol}$.
 Pour $x = 3,0 \text{ mol}$: $n(\text{C}_3\text{H}_8) = 2,0 \text{ mol}$; $n(\text{O}_2) = 0 \text{ mol}$; $n(\text{CO}_2) = 9,0 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2\text{O}) = 12,0 \text{ mol}$.

2. 1. et 2.

Équation de la réaction		$4 \text{ Al(s)} + 3 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{s})$		
	avancement (mol)	$n(\text{Al})$	$n(\text{O}_2)$	$n(\text{Al}_2\text{O}_3)$
État initial	0	0,24	0,24	0
État en cours de transformation	x	$0,24 - 4x$	$0,24 - 3x$	$2x$
État final	x_f	$0,24 - 4x_f$	$0,24 - 3x_f$	$2x_f$

3. $x_f = 0,06 \text{ mol}$; $n_f(\text{Al}) = 0 \text{ mol}$; $n_f(\text{O}_2) = 0,06 \text{ mol}$; $n_f(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,12 \text{ mol}$.

3. $\frac{n_i(\text{Al})}{2} = \frac{n_i(\text{S})}{3}$.

4. 1.

Équation de la réaction		$2 \text{ Na}_2\text{O}_2(\text{s}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{ Na}^+(\text{aq}) + 4 \text{ HO}^-(\text{aq})$				
	avancement	quantités (mmol)				
État initial	0	13	excès	0	0	0
État en cours	x	$13 - 2x$	excès	x	$4x$	$4x$
État final	x_f	$13 - 2x_f$	excès	x_f	$4x_f$	$4x_f$

$x_f = 6,5 \text{ mmol}$

2. $P(\text{O}_2) = 1,4 \times 10^4 \text{ Pa} = 1,4 \times 10^2 \text{ hPa}$.

$P = 11,6 \times 10^2 \text{ hPa}$. Le pressiomètre affiche 1 160 hPa.

5. 1.

Équation de la réaction		$\text{Fe(s)} + 2 \text{ H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$			
	avancement	quantités (mmol)			
État initial	0	9,0	25,0	0	0
État en cours	x	$9,0 - x$	$25,0 - 2x$	x	x
État final	x_f	$9,0 - x_f$	$25,0 - 2x_f$	x_f	x_f

$x_f = 9,0 \text{ mmol}$; le fer est le réactif limitant.

2. $V(\text{H}_2) = 0,22 \text{ L}$.

Exercices

1. 1. c. 2. b. 3. b. 4. c.

2. 1.

Équation chimique		$3 \text{ Fe(s)} + 2 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$		
	avancement	quantités (mol)		
État initial	0	7,0	3,2	0
État en cours	x	$7,0 - 3x$	$3,2 - 2x$	x

2. Pour $x = 0,6 \text{ mol}$: $n(\text{Fe}) = 5,2 \text{ mol}$; $n(\text{O}_2) = 2,0 \text{ mol}$; $n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,6 \text{ mol}$.

Pour $x = 1,3 \text{ mol}$: $n(\text{Fe}) = 3,1 \text{ mol}$; $n(\text{O}_2) = 0,6 \text{ mol}$; $n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 1,3 \text{ mol}$.

3. 1.

Équation de la réaction		$2 \text{ C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{ CO}_2(\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$			
	avancement	quantités (mol)			
État initial	0	5	14	0	2
État en cours	x	$5 - 2x$	$14 - 7x$	$4x$	$2 + 6x$
État final	x_f	$5 - 2x_f$	$14 - 7x_f$	$4x_f$	$2 + 6x_f$

2. $x_f = 2 \text{ mol}$; le réactif limitant est le dioxygène.

$n_f(\text{C}_2\text{H}_6) = 1 \text{ mol}$; $n_f(\text{O}_2) = 0 \text{ mol}$; $n_f(\text{CO}_2) = 8 \text{ mol}$; $n_f(\text{H}_2\text{O}) = 14 \text{ mol}$.

4. 1.

Équation de la réaction		$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
	avancement	quantités (mol)			
État initial	0	3,0	1,6	1,0	0
État en cours	x	$3,0 - x$	$1,6 - 2x$	$1,0 + x$	$2x$
État final	x_f	$3,0 - x_f$	$1,6 - 2x_f$	$1,0 + x_f$	$2x_f$

$x_f = 0,8$ mol ; le réactif limitant est le dioxygène.

$n_f(\text{CH}_4) = 2,2$ mol ; $n_f(\text{O}_2) = 0$ mol ; $n_f(\text{CO}_2) = 1,8$ mol ; $n_f(\text{H}_2\text{O}) = 1,6$ mol.

5. 1 et 2.

Équation de la réaction		$\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{g}) + 8 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 5 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
	avancement	quantités (mol)			
État initial	0	5,8	7,2	0	0
État en cours	x	$5,8 - x$	$7,2 - 8x$	$5x$	$6x$
État final	x_f	$5,8 - x_f$	$7,2 - 8x_f$	$5x_f$	$6x_f$

$x_f = 0,9$ mol ; le réactif limitant est le dioxygène.

$n_f(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 4,9$ mol ; $n_f(\text{O}_2) = 0$ mol ; $n_f(\text{CO}_2) = 4,5$ mol ; $n_f(\text{H}_2\text{O}) = 5,4$ mol.

3. $n = 0,8$ mol.

6. 1. $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{HO}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$.

2. a. $n(\text{HO}^{-}) = 3 n(\text{Fe}^{3+}) = 6,0$ mmol. b. $V = 12$ mL.

7. 1. $2 \text{CuO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{Cu}(\text{s})$.

2.

Équation de la réaction		$2 \text{CuO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{Cu}(\text{s})$			
	avancement	quantités (mol)			
État initial	0	0,14	0,10	0	0
État en cours	x	$0,14 - 2x$	$0,10 - x$	x	$2x$
État final	x_f	$0,14 - 2x_f$	$0,10 - x_f$	x_f	$2x_f$

$x_f = 7,0 \times 10^{-2}$ mol ; le réactif limitant est l'oxyde de cuivre(II).

$n_f(\text{CuO}) = 0$; $n_f(\text{C}) = 0,03$ mol ; $n_f(\text{CO}_2) = 0,070$ mol ; $n_f(\text{Cu}) = 0,14$ mol.

3. $m(\text{Cu}) = 8,9$ g. 4. $V(\text{CO}_2) = 1,7$ L.

8. 1. $n_i(\text{Al}) = 19$ mmol. $n_i(\text{H}^+) = 80$ mmol.

2. a. $x_f = 9,5$ mmol ; réactif limitant : Al. b. $n_f(\text{H}_2) = 28,5$ mmol et $V(\text{H}_2) = 0,68$ L.

9. 1. $\text{Mg}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$.

2. a. $n_i(\text{Mg}) = 1,1$ mmol et $n_i(\text{H}^+) = 40$ mmol. b. $x_f = 1,1$ mmol. Réactif limitant : Mg.

3. a. $n_f(\text{H}_2) = 1,1$ mmol. b. $P(\text{H}_2) = 24$ hPa. c. $P = 1\,044$ hPa.

10. 1. $3 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Al}(\text{s}) \rightarrow 3 \text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{Al}^{3+}(\text{aq})$.

2. $n_i(\text{Cu}^{2+}) = 15$ mmol ; $n_i(\text{Al}) = 20$ mmol. $x_f = 5$ mmol ; réactif limitant Cu^{2+} .

3. a. $n_f(\text{Al}) = 10$ mmol ; $n_f(\text{Cu}) = 15$ mmol ; $n_f(\text{Al}^{3+}) = 10$ mmol ; $n_f(\text{SO}_4^{2-}) = 15$ mmol.

b. $[\text{Al}^{3+}] = 0,33$ mol · L⁻¹ et $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,50$ mol · L⁻¹.

11. 1. $2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

2. $n_i(\text{Fe}^{3+}) = 0,30$ mmol ; $n_i(\text{I}^{-}) = 0,20$ mmol.

Équation de la réaction		$2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{I}^{-} \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{Fe}^{2+}$			
	avancement	quantités (mmol)			
État initial	0	0,30	0,20	0	0
État en cours	x	$0,30 - 2x$	$0,20 - 2x$	x	$2x$
État final	x_f	$0,30 - 2x_f$	$0,20 - 2x_f$	x_f	$2x_f$

3. a. $x_f = 0,10$ mmol ; réactif limitant : I^- .

b. $n_f(Fe^{3+}) = 0,10$ mmol ; $n_f(I^-) = 0$ mmol ; $n_f(I_2) = 0,10$ mmol ; $n_f(Fe^{2+}) = 0,20$ mmol ;
 $n_f(SO_4^{2-}) = 0,45$ mmol ; $n_f(K^+) = 0,20$ mmol.

12. 1. $TiCl_4(g) + 2 Mg(\ell) \rightarrow Ti(s) + 2 MgCl_2(\ell)$.

2. $n_i(TiCl_4) = 80$ mol ; $n_i(Mg) = 200$ mol ; $n_i(Ti) = n_i(MgCl_2) = 0$ mol

3. a. $n(TiCl_4) = n_i(TiCl_4) - x = 80 - x$; $n(Mg) = n_i(Mg) - 2x = 200 - 2x$; $n(Ti) = x$; $n(MgCl_2) = 2x$.

b. Droites de coefficients directeurs négatifs pour les réactifs et positifs pour les produits.

$a_1 = -1$; $a_4 = 2$.

4. a. $x_f = 80$ mol ; le réactif limitant est le chlorure de titane.

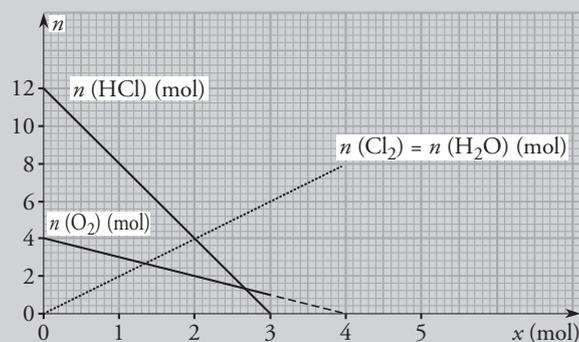
b. $n_f(TiCl_4) = 0$; $n_f(Mg) = 40$ mol ; $n_f(Ti) = 80$ mol ; $n_f(MgCl_2) = 160$ mol.

13. 1. $4 HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2 Cl_2(g) + 2 H_2O(g)$.

2. a. $n_i(HCl) = 12,0$ mol ; $n_i(O_2) = 4,0$ mol.

b. $x_f = 3,0$ mol ; réactif limitant : HCl.

3. a.



b. $n_f(O_2) = 1,0$ mol ; $n_f(Cl_2) = n_f(H_2O) = 6,0$ mol.

14. 1. $I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2 I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$.

2. $n_i(I_2) = 2,4 \times 10^{-2}$ mmol. 3. $V_2 = 9,6$ mL.

15. 1. a. Système (a) $n_i(Ce^{3+}) = 5,0$ mmol ; $n_i(C_2O_4^{2-}) = 6,0$ mmol.

Système (b) $n_i(Ce^{3+}) = 4,0$ mmol ; $n_i(C_2O_4^{2-}) = 6,0$ mmol.

b. Système (a) $x_f = 2,0$ mmol ; réactif limitant $C_2O_4^{2-}$.

Système (b) $x_f = 2,0$ mmol ; réactif limitant Ce^{3+} et $C_2O_4^{2-}$.

c. Système (a) $n_f = 1,0$ mmol. Système (b) $n_f(Ce^{3+}) = n_f(C_2O_4^{2-}) = 0$ mmol.

2. Le mélange (b) est stœchiométrique car $n_f(Ce^{3+}) = n_f(C_2O_4^{2-}) = 0$ mmol.

16. 1. $4 C_3H_5O_9N_3(s) \rightarrow 12 CO_2(g) + 10 H_2O(g) + 6 N_2(g) + O_2(g)$

2. $n_f(CO_2) = 0,13$ mol ; $n_f(H_2O) = 0,11$ mol ; $n_f(N_2) = 6,6 \times 10^{-2}$ mol ; $n_f(O_2) = 1,1 \times 10^{-2}$ mol.

3. $P = 1,0 \times 10^7$ Pa.

17 1. $Sn(s) + 2 H^+(aq) \rightarrow Sn^{2+}(aq) + H_2(g)$. 2. a. $n(H_2) = 0,0104$ mol ; $x_f = 0,0104$ mol.

b. $n(Sn) = 0,0104$ mol ; $m(Sn) = 1,24$ g. c. Pourcentage en étain = 23 %.

18. 1. $n = n_1 + n_2 = 0,20$ mol.

2. $C_3H_8(g) + 5 O_2(g) \rightarrow 3 CO_2(g) + 4 H_2O(g)$

$2 C_4H_{10}(g) + 13 O_2(g) \rightarrow 8 CO_2(g) + 10 H_2O(g)$.

3. $n_f(CO_2) = 0,76$ mol ; $3n_1 + 4n_2 = 0,76$ mol. 4. $n_1 = 4,0 \times 10^{-2}$ mol et $n_2 = 0,16$ mol. 5. $V(O_2) = 31$ L.

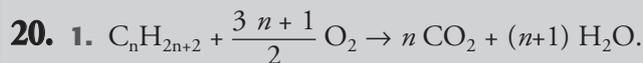
19. 1. Le dihydrogène gazeux brûle dans l'air en émettant une petite détonation.

2. $Zn(s) + 2 H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$.

3. a. $n_i(H^+) = 0,250 \times 0,10 = 2,5 \times 10^{-2}$ mol. $n(H^+) = 2,5 \times 10^{-3} \times 0,25 = 6,25 \times 10^{-4}$ mol.

$x = \frac{n_i(H^+) - n(H^+)}{2} = 0,012$ mol. b. $n(H_2) = x$; $V(H_2) = \frac{n R T}{P} = 0,30$ L.

c. $n(Zn) = x = 0,012$ mol ; $m(Zn) = 0,78$ g.

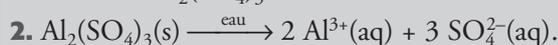


2. a. $n_1(\text{alcane}) = 10,0 \text{ mol}$; $n_1(O_2) = 7,0 \text{ mol}$. $n_1(H_2O) = 0 \text{ mol}$; $n_1(CO_2) = 2,0 \text{ mol}$.

b. $n = 2$; C_2H_6 .

c. $x_f = 2,0 \text{ mol}$. Réactif limitant : le dioxygène.

$n_f(C_2H_6) = 8,0 \text{ mol}$; $n_f(O_2) = 0 \text{ mol}$; $n_f(CO_2) = 6,0 \text{ mol}$; $n_f(H_2O) = 6,0 \text{ mol}$.



3. a. Peser $m = 4,3 \text{ g}$. **b.** $[Al^{3+}] = 2 C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. $[SO_4^{2-}] = 3 C_1 = 0,15 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

II. Prélever $V = 50,0 \text{ mL}$ de solution mère.



2. $x_f = 0,333 \text{ mmol}$; réactif limitant : HO^- .

$n_f(Al^{3+}) = 2,7 \text{ mmol}$; $n_f(Al(OH)_3) = 0,333 \text{ mmol}$; $n_f(SO_4^{2-}) = 4,5 \text{ mmol}$; $n_f(Na^+) = 1,00 \text{ mmol}$.

3. $[Al^{3+}] = 0,067 \text{ mol} \cdot L^{-1}$; $[Na^+] = 0,0250 \text{ mol} \cdot L^{-1}$; $[SO_4^{2-}] = 0,11 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

4. Ajouter une solution d'hydroxyde de sodium : formation d'un précipité.

Ajouter une solution de sulfate d'aluminium : pas de formation de précipité.

22 1.

Solutions filles	1	2	3	4	5	6
V_i (mL)	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
V_{eau} (mL)	8,0	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0
F_i	5,0	3,3	2,5	2,0	1,7	1,4
C_i (mmol · L ⁻¹)	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0

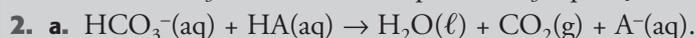
2. Utiliser deux burettes. **3.** $6,0 \text{ mmol} \cdot L^{-1} < [I_2] < 7,0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$.

4.

Équation de la réaction		$H_2O_2(aq) + 2 I^-(aq) + 2 H^+(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2 H_2O(\ell)$				
	avancement	quantités (mmol)				
État initial	0	0,20	2,0	excès	0	grande
État en cours	x	$0,20 - x$	$2,0 - 2x$	excès	x	grande
État final	x_f	$0,20 - x_f$	$2,0 - 2x_f$	excès	x_f	grande

5. $x_f = 0,20 \text{ mmol}$; réactif limitant : H_2O_2 .

6. $[I_2] = 6,7 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$. **7.** En accord avec la réponse 3.



b. $x_f = 1,80 \times 10^{-3} \text{ mol}$; réactif limitant : aspirine.

$n_f(HCO_3^-) = 1,75 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $n_f(HA) = 0 \text{ mol}$; $n_f(CO_2) = 1,80 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

$n_f(A^-) = 1,80 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{acide citrique}) = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $n_f(Na^+) = 1,93 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

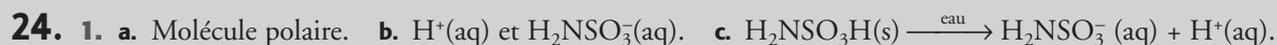


b. $x_f = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$; réactif limitant : H_3A' .

$n_f(HCO_3^-) = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $n_f(H_3A') = 0 \text{ mol}$; $n_f(CO_2) = 1,68 \times 10^{-2} \text{ mol}$;

$n_f(A'^{3-}) = 1,80 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $n_f(A'^{3-}) = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $n_f(Na^+) = 1,93 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

4. $n(CO_2) = 1,66 \times 10^{-2} \text{ mol}$; en accord.



2. $C = 1,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ **3.** $C' = 4,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ **4.** $CaCO_3(s) + 2 H^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) + H_2O(\ell)$

5. a. $x_f = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$; réactif limitant : solution d'acide sulfamique. **b.** Non. **c.** Deux détartrages.

Énoncés

1. Combustion du méthane

La combustion complète du méthane, CH_4 , dans le dioxygène produit du dioxyde de carbone gazeux et de la vapeur d'eau.

1. Écrire l'équation de la réaction.
2. Un système est constitué initialement de 3,0 moles de CH_4 , 1,5 mole de O_2 et de 1,0 mole de CO_2 ; déterminer à l'aide d'un tableau d'avancement :
 - a. l'avancement maximal de la réaction et le réactif limitant;
 - b. la composition, en quantité de matière, de l'état final du système.

2. Réaction de précipitation

On verse dans un bécher un volume $V_0 = 20$ mL de solution orangée de chlorure de fer(III), de concentration $C_0 = 0,10$ mol · L⁻¹. On ajoute un volume $V_1 = 3,0$ mL de solution incolore de soude $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ de concentration $C = 1,0$ mol · L⁻¹. Un précipité rouille d'hydroxyde de fer(III) se forme. On filtre le contenu du bécher et on recueille le filtrat.

1. Écrire l'équation de la réaction.
2. Déterminer le réactif limitant.
3. En déduire la composition, en quantité de matière, du système dans l'état final et les concentrations molaires des espèces chimiques en solution. Quelle est la couleur du filtrat?
4. Répondre aux questions 2. et 3. dans le cas où on ajoute un volume $V_2 = 10$ mL de solution de soude dans le bécher.

3. L'obtention du soufre

Le soufre peut être produit industriellement à partir du gaz sulfure d'hydrogène H_2S présent, en particulier, dans le gaz naturel extrait du gisement de Lacq.

1. Écrire les équations des réactions associées aux deux étapes de cette production :
 - a. combustion de H_2S dans le dioxygène de l'air donnant de l'eau et du dioxyde de soufre, SO_2 ;
 - b. réaction entre H_2S et le dioxyde de soufre conduisant à l'obtention de soufre, S, et d'eau.
2. La seconde étape peut être réalisée au laboratoire en mettant en présence un volume $V_1 = 1,2$ L de dioxyde de soufre gazeux et un volume $V_2 = 1,4$ L de H_2S pris dans les mêmes conditions de température et de pression.

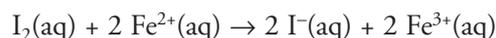
Dans ce cas l'eau est obtenue à l'état liquide et le soufre à l'état solide.

- a. Déterminer la composition, en quantité de matière, du système dans l'état final.
- b. Calculer les masses de soufre et d'eau formés.

Donnée : volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience 24 L · mol⁻¹.

4. Mélange stœchiométrique

La réaction entre une solution aqueuse de diiode $\text{I}_2(\text{aq})$ et les ions fer(II) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ a pour équation :



1. On introduit dans un bécher un volume $V_1 = 30$ mL de solution aqueuse de diiode de concentration molaire $C_1 = 2,0 \times 10^{-3}$ mol · L⁻¹. Quelle quantité d'ions fer(II) faut-il ajouter pour que le mélange des réactifs soit stœchiométrique ?
2. Déterminer l'avancement final de cette réaction. Quelle est, en quantité de matière, la composition du mélange dans l'état final?
3. Déterminer la composition, en quantité de matière, du système lorsque l'avancement est égal à $\frac{x_f}{3}$ puis à $\frac{x_f}{2}$.

4. Lorsque l'avancement est égal à $\frac{x_f}{3}$ puis à $\frac{x_f}{2}$, le mélange des réactifs est-il stœchiométrique? Conclure.

5. Analyse d'une coquille d'œuf

Dans un flacon de volume $V = 850$ mL, on introduit un volume $V' = 100$ mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C = 0,50$ mol · L⁻¹.

La pression, mesurée à l'aide d'un manomètre, est $p_i = p_{\text{air}} = 1\,025$ hPa et la température vaut $\theta = 22$ °C. On introduit alors une masse $m = 0,250$ g de coquille d'œuf et on laisse le système évoluer. En fin d'expérience, on lit, lorsque la température est revenue à $\theta = 22$ °C, une pression $p_f = 1\,102$ hPa. La coquille d'œuf est principalement constituée de carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Le gaz formé est du dioxyde de carbone.

1. Écrire l'équation de la réaction entre le carbonate de calcium et les ions $\text{H}^+(\text{aq})$.
2. Quelle est la relation entre la pression finale de dioxyde de carbone $p_f(\text{CO}_2)$, et les pressions p_i et p_f ? Calculer $p_f(\text{CO}_2)$.
3. a. Etablir le tableau d'avancement.
b. Relier l'avancement final de la réaction à la pression finale $p_f(\text{CO}_2)$.
c. Calculer l'avancement final.
4. En supposant les ions $\text{H}^+(\text{aq})$ en excès, calculer la quantité, puis la masse de carbonate de calcium présent dans la coquille d'œuf.
5. En déduire le pourcentage en masse de ce composé dans la coquille.

Donnée : R = 8,314 u.S.I.

6. Action de l'acide sulfurique sur le fer

Sur l'étiquette d'un flacon contenant une solution commerciale d'acide sulfurique on lit :

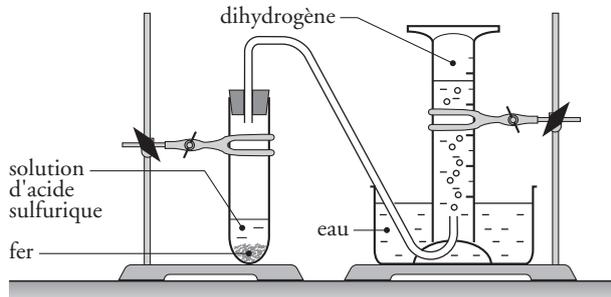
pourcentage massique $P = 95$ % densité $d = 1,83$.

1. Calculer la concentration molaire C_0 de l'acide sulfurique.
2. On procède à la dilution de cette solution fortement concentrée.
 - a. Écrire l'équation de dissolution de l'acide sulfurique pur dans l'eau.

b. Décrire avec précision, en indiquant le matériel utilisé et les conditions de sécurité à respecter, la méthode à mettre en œuvre pour obtenir un volume $V = 250 \text{ mL}$ de solution diluée de concentration molaire $C = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c. Déterminer les concentrations molaires des ions présents dans la solution.

3. On utilise le dispositif suivant pour recueillir et mesurer le volume de dihydrogène dégagé au cours de la réaction entre la solution d'acide sulfurique et la poudre de fer.



a. Écrire l'équation de la réaction entre ces deux réactifs, sachant qu'il se forme des ions fer(II).

b. On introduit dans le tube une masse $m = 0,48 \text{ g}$ de poudre de fer et on verse un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de solution d'acide sulfurique dilué.

À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer l'avancement maximal et le réactif limitant.

c. En déduire la composition du système dans l'état final en quantité de matière et en concentration molaire.

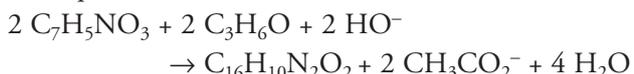
d. Calculer le volume de dihydrogène recueilli dans l'éprouvette graduée sous une pression $P = 1010 \text{ hPa}$ et à une température $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Donnée : $R = 8,314$ unités SI.

7. Synthèse de l'indigo

L'indigo, de formule $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$, est un colorant connu depuis l'Antiquité. Il peut être extrait à partir d'une légumineuse, mais peut aussi être obtenu par synthèse. Pour cela, on introduit dans un erlenmeyer $1,00 \text{ g}$ de 2-nitrobenzaldéhyde $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3$, 20 mL d'acétone, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, et 30 mL d'eau. Après agitation, on ajoute $5,0 \text{ mL}$ de solution de soude de concentration molaire $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'indigo précipite. Après filtration, purification et séchage, on recueille l'indigo.

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



Déterminer le réactif limitant.

2. Calculer la masse m d'indigo attendu.

3. La masse d'indigo réellement obtenu lors de cette synthèse vaut $0,38 \text{ g}$. Calculer le rendement de cette synthèse égal au rapport entre la masse réellement obtenue et la masse attendue.

Donnée :

masse volumique de l'acétone $\mu = 0,79 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

8. Chaux vive et chaux éteinte

L'oxyde de calcium, CaO , ou chaux vive, est obtenu par chauffage du calcaire de formule CaCO_3 dans un four à une température voisine de $1\,100 \text{ }^\circ\text{C}$. Elle est utilisée dans les matériaux de construction. La décomposition thermique du calcaire produit de l'oxyde de calcium et du dioxyde de carbone.

1. Écrire l'équation de la réaction.

2. Un four produit 1000 t de chaux vive par jour. Le rendement ρ de la réaction, égal au rapport de la quantité de produit réellement obtenue par la quantité maximale de produit attendue, est de 55% . Calculer la masse de calcaire nécessaire pour alimenter chaque jour le four.

3. Par addition d'eau à la chaux vive, on obtient de l'hydroxyde de calcium, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou chaux éteinte utilisée en particulier dans le traitement de l'eau.

a. Écrire l'équation de la réaction.

b. Le rendement de cette réaction vaut 90% . Calculer la masse d'eau nécessaire pour transformer $1,0 \text{ t}$ de chaux vive en chaux éteinte. Quelle est la masse de chaux éteinte obtenue?

9. Clou de girofle

L'une des espèces chimiques responsables de l'odeur du clou de girofle a pour formule $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c$. Lors de la combustion complète de $0,10 \text{ mol}$ de cette espèce avec du dioxygène en excès, on obtient $0,70 \text{ mol}$ de dioxyde de carbone et $0,70 \text{ mol}$ d'eau.

1. Écrire l'équation de cette réaction de combustion.

2. À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer les valeurs de a et b .

3. Le pourcentage massique en oxygène dans cette espèce est de 14% . En déduire la valeur de c .

4. Déterminer le volume minimal de dioxygène nécessaire pour assurer la combustion de $0,10 \text{ mol}$ du composé.

Donnée : volume molaire dans les conditions de l'expérience $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

10. Combustion de l'éthanol

Les combustions de l'éthanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, et du méthanol, CH_4O , dans le dioxygène de l'air produisent de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone.

1. Écrire chacune de ces équations de combustion.

2. Un réchaud à « alcool » contient 30 mL « d'alcool dénaturé » formé d'un mélange de $95,0 \%$ en masse d'éthanol et de $5,0 \%$ en masse de méthanol. Calculer les quantités de matière de chacune de ces espèces chimiques.

3. Calculer la quantité de dioxygène nécessaire à la combustion de 30 mL d'alcool dénaturé.

En déduire le volume d'air (20% O_2 et 80% N_2) correspondant.

Données : la masse volumique de l'alcool dénaturé vaut $0,79 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Dans les conditions de l'expérience le volume molaire gazeux vaut $V_m = 25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

11. Eau de Javel et dichlore

Le dichlore peut être préparé au laboratoire par réaction entre une solution d'acide chlorhydrique et une

solution d'eau de Javel de formule $2 \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$.

Le préparateur souhaite recueillir 200 cm^3 de dichlore gazeux sous une pression de $1,0 \text{ bar}$, à une température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

1. Ce gaz est toxique. Quelle précaution le préparateur doit-il prendre ?

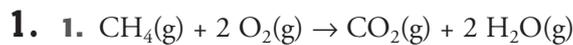
2. Lors de cette réaction, il se forme également de l'eau. Écrire l'équation de la réaction.

3. Le préparateur dispose de 10 mL de solution d'eau de Javel à 48° chlorométrique ($^\circ\text{Chl}$) et d'une quantité suffisante de solution d'acide chlorhydrique. 1°Chl correspond à une concentration en ions ClO^- et Cl^- égale à $0,044 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume d'eau de Javel disponible est-il suffisant ?

4. Quel volume minimal de solution d'acide chlorhydrique de concentration $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ devra-t-il verser pour recueillir le volume de gaz prévu ?

5. Sur un flacon d'eau de Javel, à la rubrique d'informations, on peut lire « au contact d'un acide dégage un gaz toxique », justifier.

Corrigés



2. a. $x_{\text{max}} = 0,75 \text{ mol}$; réactif limitant : O_2 .

b. $n_f(\text{CH}_4) = 2,25 \text{ mol}$; $n_f(\text{O}_2) = 0 \text{ mol}$;
 $n_f(\text{CO}_2) = 1,75 \text{ mol}$; $n_f(\text{H}_2\text{O}) = 1,5 \text{ mol}$.



2. Réactif limitant : HO^- .

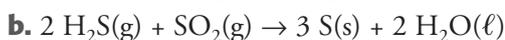
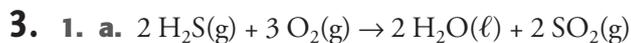
3. $n_f(\text{Fe}^{3+}) = 1,0 \text{ mmol}$; $n_f(\text{HO}^-) = 0 \text{ mol}$;
 $n_f(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1,0 \text{ mmol}$; $n_f(\text{Cl}^-) = 6,0 \text{ mmol}$;
 $n_f(\text{Na}^+) = 3,0 \text{ mmol}$.

$[\text{Fe}^{3+}] = 4,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = 0,26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{Na}^+] = 0,13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; filtrat rouille.

4. Réactif limitant : Fe^{3+}

$n_f(\text{Fe}^{3+}) = 0 \text{ mmol}$; $n_f(\text{HO}^-) = 4,0 \text{ mmol}$;
 $n_f(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2,0 \text{ mmol}$; $n_f(\text{Cl}^-) = 6,0 \text{ mmol}$;
 $n_f(\text{Na}^+) = 10 \text{ mmol}$.

$[\text{HO}^-] = 0,13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{Na}^+] = 0,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; filtrat incolore.



2. a. $n_i(\text{SO}_2) = 50 \text{ mmol}$; $n_i(\text{H}_2\text{S}) = 58 \text{ mmol}$;
réactif limitant : H_2S ;

$n_f(\text{SO}_2) = 21 \text{ mmol}$; $n_f(\text{S}) = 87 \text{ mmol}$;
 $n_f(\text{H}_2\text{O}) = 58 \text{ mmol}$.

b. $m(\text{S}) = 2,8 \text{ g}$; $m(\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \text{ g}$.

4. 1. Pour que le mélange soit stœchiométrique, il faut que :

$$\frac{n_i(\text{I}_2)}{1} = \frac{n_i(\text{Fe}^{2+})}{2} \text{ soit } n_i(\text{Fe}^{2+}) = 2 n_i(\text{I}_2).$$

Or $n_i(\text{I}_2) = C_1 \cdot V_1 = 60 \text{ } \mu\text{mol}$ d'où $n_i(\text{Fe}^{2+}) = 120 \text{ } \mu\text{mol}$.

2. $x_f = n_i(\text{I}_2) = 60 \text{ } \mu\text{mol}$.

Dans l'état final, le système ne contient plus de diiode ni d'ions fer(II), il contient $120 \text{ } \mu\text{mol}$ d'ions iodure et $120 \text{ } \mu\text{mol}$ d'ions fer(III).

3. Pour $x = \frac{x_f}{3} = 20 \text{ } \mu\text{mol}$, $n(\text{I}_2) = n_i(\text{I}_2) - x = 40 \text{ } \mu\text{mol}$;

$n(\text{Fe}^{2+}) = n_i(\text{Fe}^{2+}) - 2 x = 80 \text{ } \mu\text{mol}$.

$n(\text{I}^-) = 2 x = 40 \text{ } \mu\text{mol}$ et $n(\text{Fe}^{3+}) = 2 x = 40 \text{ } \mu\text{mol}$.

Pour $x = \frac{x_f}{2} = 30 \text{ } \mu\text{mol}$, $n(\text{I}_2) = n_i(\text{I}_2) - x = 30 \text{ } \mu\text{mol}$;

$n(\text{Fe}^{2+}) = n_i(\text{Fe}^{2+}) - 2 x = 60 \text{ } \mu\text{mol}$.

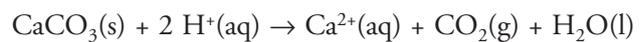
$n(\text{I}^-) = 2 x = 60 \text{ } \mu\text{mol}$ et $n(\text{Fe}^{3+}) = 2 x = 60 \text{ } \mu\text{mol}$.

4. Pour $x = \frac{x_f}{3}$ et pour $x = \frac{x_f}{2}$, $n(\text{Fe}^{2+}) = 2 n(\text{I}_2)$, le

mélange des réactifs est donc stœchiométrique.

Lorsque le mélange initial des réactifs est stœchiométrique, il reste stœchiométrique lors de l'évolution du mélange de l'état initial à l'état final.

5. 1.



2. $p_f(\text{CO}_2) = p_f - p_i$; $p_f(\text{CO}_2) = 77 \text{ hPa}$

3. a. Voir tableau page suivante.

b. $n_f(\text{CO}_2) = x_f$ d'où $x_f = \frac{p_f(\text{CO}_2) \cdot V_{\text{gaz}}}{R \cdot T}$.

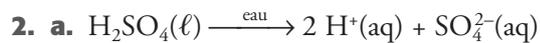
c. $x_f = \frac{77 \times 10^2 \times 750 \times 10^{-6}}{8,314 \times 295} = 2,4 \text{ mmol}$.

4. Le carbonate de calcium est le réactif limitant, on en déduit $n_i(\text{CaCO}_3) = x_f = 2,4 \text{ mmol}$.

$m_i(\text{CaCO}_3) = n_i(\text{CaCO}_3) \cdot M(\text{CaCO}_3) = 0,24 \text{ g}$.

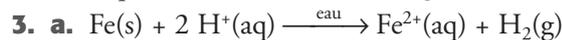
Pourcentage massique = 96% .

6. 1. $C_0 = \frac{\mu_{\text{eau}} \cdot d \cdot P}{M} = 17,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



b. Prélever 14 mL de solution commerciale avec une pipette graduée et verser dans une fiole jaugée de $250,0 \text{ mL}$ contenant de l'eau. Voir fiche n° 3 page 300.

c. $[\text{H}^+(\text{aq})] = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



b. $n_i(\text{Fe}) = 8,6 \text{ mmol}$; $n_i(\text{H}^+(\text{aq})) = 20 \text{ mmol}$;
 $x_{\text{max}} = 8,6 \text{ mmol}$.

Réactif limitant : le fer.

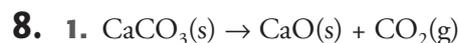
c. $n_f(\text{Fe}) = 0 \text{ mmol}$; $n_f(\text{H}^+(\text{aq})) = 2,8 \text{ mmol}$;
 $n_f(\text{Fe}^{2+}) = 8,6 \text{ mmol}$; $n_f(\text{H}_2) = 8,6 \text{ mmol}$.

d. $V(\text{H}_2) = 2,1 \times 10^2 \text{ mL} = 0,21 \text{ L}$.

7. 1. $n_i(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3) = 6,62 \times 10^{-3} \text{ mol}$;
 $n_i(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 0,272 \text{ mol}$; $n_i(\text{HO}^-) = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Réactif limitant : 2-nitrobenzaldéhyde.

2. $m(\text{indigo}) = 0,867 \text{ g}$. **3.** Rendement = 44% .

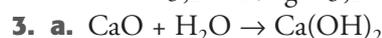


2. $\rho = \frac{n(\text{CaO})_{\text{obtenu}}}{n(\text{CaO})_{\text{max}}} = 0,55$.

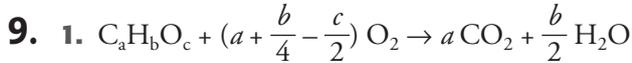
D'où $n(\text{CaO})_{\text{max}} = \frac{n(\text{CaO})_{\text{obtenu}}}{\rho}$

$$= \frac{m(\text{CaO})_{\text{obtenu}}}{\rho \cdot M(\text{CaO})} = 3,24 \times 10^7 \text{ mol}$$

$m(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaO}) \cdot M(\text{CaCO}_3)$
 $= 3,2 \times 10^9 \text{ g} = 3,2 \times 10^3 \text{ t}$.



b. $n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{CaO}) = 1,8 \times 10^4 \text{ mol}$
d'où $m(\text{H}_2\text{O}) = 3,2 \times 10^5 \text{ g} = 3,2 \times 10^2 \text{ kg} = 0,32 \text{ t}$.
 $n(\text{Ca}(\text{OH})_2)_{\text{max}} = 1,8 \times 10^4 \text{ mol}$
et $\rho = \frac{n(\text{Ca}(\text{OH})_2)_{\text{obtenu}}}{n(\text{Ca}(\text{OH})_2)_{\text{maximal}}}$
soit $n(\text{Ca}(\text{OH})_2)_{\text{obtenu}} = 1,6 \times 10^4 \text{ mol}$.
 $m(\text{Ca}(\text{OH})_2)_{\text{obtenu}} = 1,2 \times 10^6 \text{ g} = 1,2 \text{ t}$.



2. $n(\text{CO}_2) = 0,10 \times a = 0,70 \text{ mol}$ d'où $a = 7$.

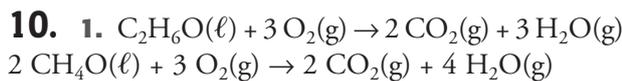
$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,10 \times \frac{b}{2} = 0,70 \text{ mol}$ d'où $b = 14$.

3. Pourcentage en oxygène = 14%

d'où $0,14 = \frac{16,0 \times c}{7 \times 12,0 + 14 \times 1,0 + 16,0 \times c}$

On en déduit $c = 1$.

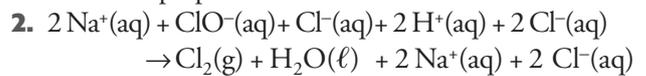
4. $n(\text{O}_2) = 10 n(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}) = 1,0 \text{ mol}$ d'où $V(\text{O}_2) = 24,0 \text{ L}$



2. $m(\text{alcool}) = 23,7 \text{ g}$; $m(\text{éthanol}) = 22,5 \text{ g}$;
 $n(\text{éthanol}) = 0,49 \text{ mol}$; $m(\text{méthanol}) = 1,2 \text{ g}$;
 $n(\text{méthanol}) = 0,037 \text{ mol}$.

3. $n(\text{O}_2) = 3 \cdot n(\text{éthanol}) + 1,5 \cdot n(\text{méthanol}) = 1,5 \text{ mol}$;
 $V(\text{air}) = 1,9 \times 10^2 \text{ L}$.

11. 1. La préparation doit se faire sous la hotte.



3. $n(\text{ClO}^-)_{\text{disponible}} = 0,044 \times 0,010 \times 48 = 0,021 \text{ mol}$.
Soit n la quantité d'ions ClO^- nécessaire, alors
 $n_f(\text{Cl}_2) = x_{\text{max}} = n$.

$n = n_f(\text{Cl}_2) = \frac{P \cdot V(\text{Cl}_2)}{R \cdot T} = 8,1 \times 10^{-3} \text{ mol} < 0,021 \text{ mol}$.

Le volume de la solution d'eau de Javel est suffisant.

4. On doit se placer dans les conditions stœchiométriques.

$n(\text{H}^+_{\text{aq}}) = 2 \cdot n = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$;

d'où $V = 2,0 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,0 \text{ mL}$.

5. La solution d'eau de Javel, par contact avec une solution acide, dégage du dichlore et ce gaz est toxique. Certains produits ménagers contiennent des solutions acides qu'il ne faut pas mélanger avec de l'eau de Javel.

Tableau 5. 3. a.

Équation de la réaction		$\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$				
	avancement	quantités				
État initial	0	$n_1(\text{CaCO}_3)$	$n_1(\text{H}^+)$	0	0	grande
État en cours	x	$n_1(\text{CaCO}_3) - x$	$n_1(\text{H}^+) - 2x$	x	x	grande
État final	x_f	$n_1(\text{CaCO}_3) - x_f$	$n_1(\text{H}^+) - 2x_f$	x_f	x_f	grande

Bibliographie

Ouvrages

- *Chimie 1^{re}S*, Collection DURUPHTY, Édition Hachette, 1998 et 2001.
- *Livre du professeur Chimie 1^{re}S*, Collection DURUPHTY, Édition Hachette, 1998 et 2001.
- *Chimie I, 1^{re} année, PCSI*, H-Prépa, Hachette, 2003.

Reuves

- « Plaidoyer pour l'utilisation de la variable avancement de la réaction pour l'étude de la réaction chimique », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 674, mai 1985.
- « Traitement quantitatif d'une réaction chimique », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 785, juin 1996.

- « Bilan de matière en chimie », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 803, avril 1998.

- « Vers une utilisation rationnelle de l'équation bilan », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 808, novembre 1998.

- « La réaction chimique : moteur, description et symbolisme », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 817, octobre 1999.

- « Suivi de l'avancement d'une réaction chimique avec un capteur de pression », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 823, avril 2000.

- « Un support graphique pour la notion de réaction chimique », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 825, juin 2000.

- « Étude d'une réaction chimique grâce à "l'outil" avancement », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 828, novembre 2000.

Conduction dans les solutions

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

I. La mesure en chimie

C. Comment déterminer des quantités de matière en solution à l'aide de mesures physiques ?

Objectifs

Après l'étude de quelques grandeurs physiques telles que masse, volume, pression, la conductimétrie amène à présenter une nouvelle grandeur physique, la conductance, qui, dans certaines limites de concentration, est proportionnelle aux concentrations (tout comme l'absorbance qui sera étudiée ultérieurement en classe de Terminale). Cette méthode permet en outre d'illustrer ce qu'est un courant au niveau microscopique.

L'entrée par l'expérience est préconisée.

Contenus

1. Conductance d'une solution ionique

- Méthode de mesure de la conductance.
- Grandeurs d'influence (S , L , C).
- Courbe d'étalonnage $G = f(C)$.

2. Conductivité d'une solution ionique

- Définition à partir de la relation $G = \sigma \cdot S / L$

3. Conductivité molaire ionique, λ_i .

- Utilisation d'un tableau de conductivité molaire ionique des ions les plus courants.
- Comparaison des conductivités molaires ioniques des ions $H^+(aq)$ et $HO^-(aq)$ à celles d'autres ions.
- Limite de la méthode d'étalonnage.

Connaissances et savoir-faire exigibles

- Relation entre résistance et conductance. Relation entre conductance et conductivité d'une solution électrolytique.
- Savoir que la conductance d'une solution révèle la présence d'ions alors qu'une solution moléculaire n'est pas conductrice.
- Connaître les grandeurs d'influence.
- Réaliser une gamme de solutions de différentes

concentrations à partir d'une solution mère et tracer la courbe d'étalonnage $G = f(C)$.

- Exploiter cette courbe pour déterminer la concentration inconnue d'une solution.
- Établir la relation qui existe entre la conductivité d'une solution ionique peu concentrée, les conductivités molaires ioniques des ions présents et leurs concentrations molaires.
- Interpréter les résultats de mesures de conductance de plusieurs solutions de même concentration et possédant un ion commun.

Exemples d'activités

- Réaliser une expérience de migration d'ions en utilisant un générateur de tension continue.
- Mesurer la résistance et la conductance d'une portion de solution électrolytique en utilisant un GBF sinusoïdal, un ampèremètre, un voltmètre et deux électrodes planes et parallèles.
- Étudier expérimentalement et qualitativement les effets de quelques grandeurs d'influence (surface des électrodes et distance entre elles, nature et concentration de la solution).
- Préparer des solutions ioniques de différentes concentrations en $NaCl$ et tracer la courbe d'étalonnage $G = f(C)$.
- Utiliser cette courbe pour déterminer la concentration inconnue d'une solution de $NaCl$.
- Comparer les conductances de solutions d'électrolytes courants (à partir de $NaOH$, KOH , HCl , NH_4Cl , $NaCl$).
- Déduire de ces mesures une échelle relative des conductivités molaires ioniques de quelques ions.

Commentaires

La conductance de la solution d'un composé ionique est proportionnelle à sa concentration molaire tant que cette concentration n'excède pas une valeur de l'ordre de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette propriété, plus accessible à la compréhension des élèves que d'autres grandeurs plus complexes liées à la concentration (pH, potentiel d'oxydoréduction, etc.), est utilisée pour déterminer des concentrations inconnues à l'aide de courbes d'étalonnage. Cette méthode consiste à tracer une courbe $G = f(C)$ en utilisant des solutions de composition et de concentration connues et d'en déduire une concentration inconnue par interpolation. L'enseignant fait remarquer que cette méthode, pour être valable, sup-

pose que les mesures sont toujours faites dans les mêmes conditions physiques (température et état de surface de la cellule de conductimétrie, surface des électrodes et distance entre elles ; ces grandeurs sont appelées grandeurs d'influence).

L'étude est limitée à des solutions électrolytiques comparables, de type : $M^+(aq) + X^-(aq)$.

Dans la formule : $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$, les unités utilisées sont celles du Système International : C en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, λ_i en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, σ en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$. Les conductivités molaires ioniques, λ_i , sont assimilées aux conductivités molaires ioniques à dilution infinie λ_0 (en raison des valeurs données dans les tables).

Il n'est pas fait allusion à la mobilité des ions mais il est possible de faire remarquer que la conductivité molaire ionique dépend de la taille de l'ion en tenant compte de la solvatation. En lien avec l'étude de solutions électrolytiques et de leur solvatation, cette notion et le rôle des molécules du solvant sont suggérés pour expliquer certains paradoxes que pourraient constater les élèves dans les tables de conductivités molaires ioniques.

Cette partie du cours peut être utilisée par l'enseignant pour discuter de notions telles que chiffres significatifs, moyenne des résultats, erreurs absolues et relatives.

Dans la mesure du possible, et cette partie du programme s'y prête bien, l'enseignant met les élèves devant des situations-problèmes pour l'interprétation des phénomènes observés et pour la recherche de la concentration inconnue d'une solution (qui pourrait être le sérum physiologique injectable par exemple).

Matériel

Activités préparatoires

A. Que se passe-t-il lors du passage du courant électrique dans une solution ionique ?

- Solution de sulfate de cuivre(II) à $330 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Solution de permanganate de potassium à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Solution d'acide sulfurique à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une pipette.
- Un tube en U.
- Deux électrodes en graphite.
- Deux pinces crocodile.
- Un générateur de tension continue (12 V).
- Deux fils de connexion.

B. Une solution ionique obéit-elle à la loi d'Ohm ?

- Solution de chlorure de sodium à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Un générateur basse fréquence de tension réglable.
- Deux multimètres (ou un ampèremètre et un volt-mètre).
- Une cellule conductimétrique.
- Un bécher.
- 5 fils de connexion.

Cours

> Activité 1

- Solution de chlorure de sodium à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Un générateur basse fréquence de tension réglable.
- Deux multimètres (ou un ampèremètre et un volt-mètre).
- Cellules conductimétriques dont les caractéristiques géométriques sont différentes.
- Un bécher.
- 5 fils de connexion.

> Activité 2

- Solutions de chlorure de sodium à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Un générateur basse fréquence de tension réglable.
- Deux multimètres (ou un ampèremètre et un volt-mètre).
- Une cellule conductimétrique.
- Un bécher.
- 5 fils de connexion.

Rechercher et expérimenter

2. Comment déterminer la concentration d'une solution de sérum physiologique ?

- Solution de chlorure de sodium à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Burettes graduées.
- 5 béchers.
- Un générateur basse fréquence de tension réglable.
- Deux multimètres (ou un ampèremètre et un volt-mètre).
- Une cellule conductimétrique.
- 5 fils de connexion.
- Solution injectable de sérum physiologique à 0,9 %.
- Verrerie nécessaire à la dilution du sérum physiologique : fiole jaugée de 100,0 mL et pipette jaugée de 5,0 mL.

Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

Le but est de rappeler à l'élève ce qu'il a vu en classe de Troisième sur la conduction du courant électrique dans les solutions et sur la loi d'Ohm pour les conducteurs ohmiques, afin de l'amener par l'expérience à la notion de conductance dans les solutions ioniques.

A. Que se passe-t-il lors du passage du courant électrique dans une solution ionique ?

Protocole opératoire :

- À 100 mL de solution de sulfate de cuivre ajouter 15 mL de solution de permanganate de potassium. Homogénéiser.
- Introduire le mélange dans un tube en U.
- Dans chacune des branches du tube introduire, doucement avec une pipette, 3 cm d'acide sulfurique de telle sorte que l'acide surnage.
- De chaque côté, faire plonger, de 1,5 cm dans l'acide sulfurique, une électrode de graphite.

– Relier les électrodes à un générateur de tension continue : $U = 12 \text{ V}$ ($I \approx 30$ à 40 mA).

On observe, au bout de 25 min, un anneau violet de 3 mm et un anneau bleu de 4 mm.

Remarque 1 : sur l'électrode reliée à la borne négative du générateur, il y a un léger dépôt de cuivre. On observe un dégagement gazeux sur l'électrode reliée à la borne positive.

Remarque 2 : si, dans un montage ultérieur, on relie l'électrode de graphite recouverte du dépôt de cuivre à la borne positive du générateur, le cuivre pourra, sous l'effet de l'électrolyse, se transformer en ions cuivre(II) et il apparaîtra un anneau bleu du côté de la borne positive. Il est donc nécessaire de bien nettoyer les électrodes de graphite avant leur utilisation.

Réponses aux questions

1. Les ions contenus dans une solution assurent le passage du courant dans celle-ci.

2. Les ions permanganate sont responsables de la couleur violette.

3. Les ions cuivre(II) sont responsables de la couleur bleue.

4. Voir livre élève *doc. 1* page 80.

5. Les ions permanganate, chargés négativement se déplacent en sens inverse du courant ; inversement, les ions cuivre, chargés positivement se déplacent dans le même sens que le courant.

B. Une solution ionique obéit-elle à la loi d'Ohm ?

Après avoir rappelé la définition d'un conducteur ohmique (notions abordées au Collège), nous montrons expérimentalement que les solutions ioniques sont des conducteurs ohmiques : la caractéristique $U = f(I)$ pour une telle solution est une droite. L'utilisation d'une tension alternative dont la fréquence est de quelques centaines d'hertz permet d'éviter l'électrolyse de la solution ; l'utilisation d'une tension continue conduirait à l'apparition d'un dégagement de dihydrogène à la cathode (reliée au pôle négatif du générateur) et d'un dégagement de dichlore (et éventuellement de dioxygène) à l'anode.

Remarque : Précision de la mesure

On peut utiliser cette partie pour présenter ou revenir sur la notion de précision d'une mesure. Par exemple : Un élève a relevé les mesures suivantes pour U et I : $U = 0,98 \text{ V}$ et $I = 1,72 \text{ mA}$.

Sa calculatrice fournit : $G = \frac{I}{U} = 1,7551 \text{ mS}$.

Dans le résultat du calcul effectué à partir des valeurs expérimentales, combien de chiffres sont *significatifs* ?

On admet que l'incertitude porte sur le dernier chiffre des grandeurs mesurées : les *incertitudes absolues*.

Réponses aux questions

1. Voir livre élève *doc. 2* page 80. On obtient une droite passant par l'origine.

2. La tension efficace U et l'intensité efficace I sont proportionnelles. La portion de solution ionique délimitée par les deux plaques métalliques vérifie la loi d'Ohm : $U = R \times I$.

Cours

1. Qu'est-ce que la conductance d'une solution ?

1.1 Résistance et conductance

Après avoir exploité les activités A et B, nous définissons la conductance de la portion de solution utilisée à partir de la relation $U = f(I)$.

1.2 Influence de la géométrie

Nous mettons en évidence les grandeurs d'influence. Compte tenu des « effets de bord », les lignes de courant ne sont pas parfaitement perpendiculaires aux plaques et la relation $G = S \cdot \sigma / L$ n'est qu'approchée. C'est plus particulièrement le cas lorsque les faces arrière des deux plaques ne sont pas isolées, par exemple par un vernis isolant.

Remarque : Plus généralement, on peut mettre cette relation sous la forme : $G = f(S, L) \cdot \sigma$ où $f(S, L)$ dépend de la forme et des dimensions de la cellule mais pas des autres grandeurs d'influence ; $f(S, L)$ est appelée *constante de la cellule* de mesure utilisée. On ne la calcule généralement pas à partir d'un modèle théorique mais on la détermine par étalonnage avec une solution de chlorure de potassium de concentration connue, en tenant compte de la température. On peut alors utiliser la cellule pour faire des mesures absolues de conductivité.

1.3 Influence des caractéristiques de la solution sur la conductance

- Influence de la température : l'agitation thermique qui défavorise la formation de liaisons intermoléculaires (liaisons hydrogène entre les molécules d'eau) permet aux ions de se déplacer plus facilement au milieu des molécules d'eau : la notion de cohésion d'un liquide n'étant pas encore abordée à cette époque de l'année, l'interprétation ne peut être que très limitée.
- L'interprétation qualitative de l'influence de la concentration sur la conductivité d'une solution ne pose pas de problème ; en revanche, la relation entre G et C est complexe ; ce n'est que dans le cas des solutions très diluées, que la conductance G et donc la conductivité σ deviennent proportionnelles à C .

2. Comment déterminer la concentration d'une solution par conductimétrie ?

2.1 Tracé et utilisation d'une courbe d'étalonnage $G = f(C)$

La *méthode d'étalonnage* $G = f(C)$ peut être utilisée pour déterminer une concentration inconnue à condition de respecter les conditions d'utilisation, en particulier la température, la nature et l'unicité du soluté et l'intervalle d'étalonnage. Il n'est pas nécessaire de se limiter aux solutions diluées.

2.2 Cas des solutions peu concentrées

Le caractère rectiligne de la courbe d'étalonnage pour des concentrations inférieures à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, montre que, la concentration C est proportionnelle à la grandeur physique conductance G .

3. Qu'est-ce que la conductivité d'une solution ionique ?

3.1 Conductivité d'une solution diluée

Pour des solutions peu concentrées, G est proportionnelle à C . Or $G = f(S, L) \cdot \sigma$: on en déduit que pour une solution ionique peu concentrée, la conductivité σ est proportionnelle à la concentration C en soluté apporté.

Pour relier σ à la nature des ions fournis par le soluté, il nous a semblé commode d'introduire la conductivité molaire : $\Lambda = \sigma / C$.

Pour des solutions peu concentrées, Λ est une caractéristique du soluté ; pour des solutions plus concentrées d'électrolytes forts, Λ varie avec la concentration par suite des interactions ioniques. Pour un électrolyte fort, et tant que la concentration ne dépasse pas $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la théorie de DEBYE-HÜCKEL permet d'interpréter les variations de Λ avec C :

$\Lambda = \Lambda^0 - a \cdot \sqrt{C}$ où Λ^0 est la conductivité molaire limite c'est-à-dire extrapolée pour une concentration nulle.

3.2 Conductivité molaire ionique

Nous admettons, conformément au programme, que les solutions sont suffisamment diluées pour confondre λ et leur valeur limite λ^0 . En réalité l'écart n'est pas négligeable et il ne faut donc pas attendre une grande précision dans les déterminations directes de C à partir des λ . L'utilisation des courbes d'étalonnage permet de s'affranchir partiellement de cet inconvénient.

3.3 Valeurs des conductivités molaires ioniques

La conductivité ionique molaire d'un ion traduit son aptitude à transporter des charges électriques parmi les molécules d'eau de la solution.

Pour les ions autres que les ions H_3O^+ et HO^- , ce transport nécessite le déplacement des ions. Le fait que les conductivités ioniques molaires des ions monoatomiques monochargés aient le même ordre de grandeur signifie que leurs vitesses de déplacement sont aussi du même ordre de grandeur ; on interprète de même le fait que $\lambda(\text{Ca}^{2+}) \approx 2 \lambda(\text{M}^+)$ et que $\lambda(\text{SO}_4^{2-}) \approx 2 \lambda(\text{X}^-)$: la charge transportée, pendant une durée fixée, par les ions porteurs de deux charges élémentaires comme Ca^{2+} , est deux fois plus grande que celle transportée par les ions Na^+ si leur vitesse de déplacement est la même. En revanche, il est difficile de corrélérer la conductivité ionique molaire à la taille des ions : la solvatation rend difficile l'évaluation de l'encombrement des ions.

Pour les ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^- , le transport de charges électriques se fait principalement par l'intermédiaire des liaisons hydrogène. Ceci est confirmé par le fait que dans un solvant aprotique, ces ions ont une conductivité ionique molaire voisine de celles des autres ions monochargés.

Rechercher et expérimenter

1. Dans quels domaines mesure-t-on la conductivité de l'eau ?

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

1. *Univoque* : se dit d'une relation dans laquelle un terme entraîne toujours le même corrélatif.

Salinité : concentration en sels (ions) d'un milieu.

Osmose : phénomène de diffusion qui se produit lorsque deux solutions de concentrations différentes se trouvent séparées par une membrane semi-perméable laissant passer le solvant mais non l'espèce dissoute.

Minéralisation : état d'une eau qui contient certaines espèces minérales (des ions) dissoutes.

2. Les mesures conductimétriques ont l'avantage d'être simples à mettre en œuvre et de ne pas détruire le milieu sur lequel on les effectue.

II. Exploitation du texte

1. a. Ion nitrate : NO_3^- ; $\lambda_1 = 7,14 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.
Ion ammonium : NH_4^+ ; $\lambda_2 = 7,34 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

b. $\Delta\sigma = (\lambda_1 + \lambda_2) \cdot \Delta C$

or, $\Delta\sigma = 530 - 450 = 80 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 8,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$

donc : $\Delta C = 0,55 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 5,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Les globules rouges sont sensibles à la concentration du sang en chlorure de sodium. À cause du phénomène d'osmose, si cette concentration devient trop forte, ils se vident et s'écrasent ; si elle est trop faible, ils se gonflent et peuvent éclater. Pour éviter tout danger, le sérum physiologique injectable doit avoir la même concentration en chlorure de sodium que la sang (le sérum et la sang doivent être isotoniques).

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

1. 1. c. 2. a. 3. a. b. et c.

2. 1. $G = 1,8 \times 10^{-2} \text{ S} = 18 \text{ mS}$. 2. $R = 3,33 \Omega$.

3. $G = 2,3 \times 10^{-2} \text{ S} = 23 \text{ mS}$.

3. 1. La conductance croît avec la température.

2. Il faut maintenir la température constante.

4. $G = 4,94 \times 10^{-2} \text{ S} = 494 \text{ mS}$.

5. $k = 8,45 \times 10^{-3} \text{ m}$.

6. 1. $\Lambda = 13,33 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 $= 13,33 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

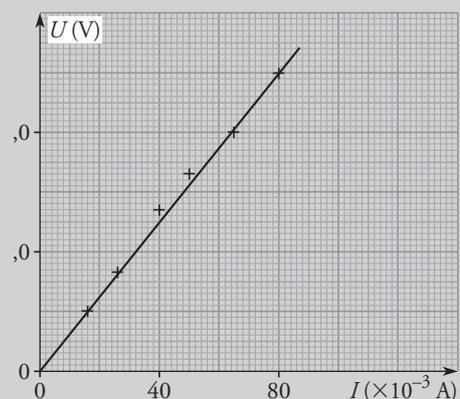
2. $\sigma = 6,67 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

7. $C = 5,0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1}$.

Exercices

1. 1. Voir cours *activité préparatoire B*

2. a.



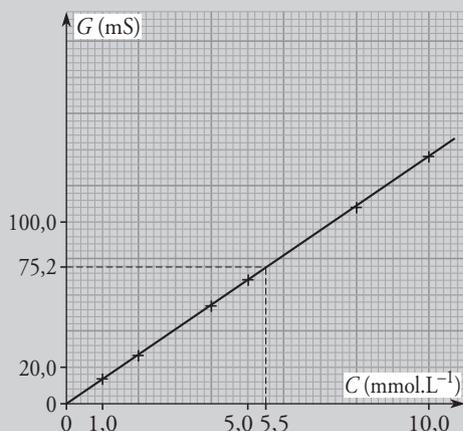
b. $R = 31 \Omega$. 3. $G = 32 \text{ mS}$. 4. $I = 48 \text{ mA}$.

2. 1.

N° de l'expérience	1	2	3	4	5	6	7
G en mS	3	3	2,7	1,5	1,5	6	2,6

2. a. G reste la même (expériences 1 et 2)
 b. G augmente (expériences 1 et 3)
 c. G est multipliée par deux (expériences 1 et 4)
 d. G est divisée par deux (expériences 1 et 5)
 e. G est multipliée par deux (expériences 1 et 6)
 f. G varie (expériences 1 et 7)

3. 1.

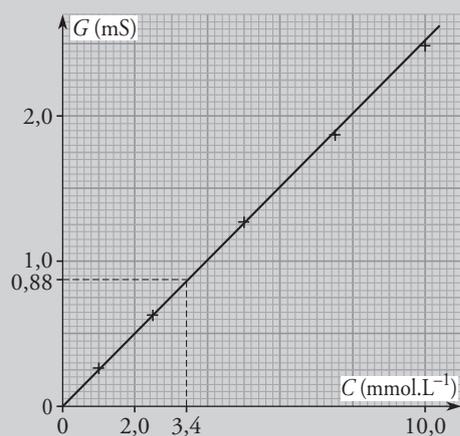


On obtient une droite passant par l'origine. Les solutions sont suffisamment diluées : la conductance est proportionnelle à la concentration.

2. $C = 5,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.



2. a. $G = I / U$: les valeurs de G en mS seront les mêmes que celles de I en mA car $U = 1,00 \text{ V}$.



b. On obtient une droite passant par l'origine. Les solutions sont suffisamment diluées : la conductance est proportionnelle à la concentration.

3. a. Il faut diluer la solution inconnue pour que sa conductance G entre dans le domaine d'étude.

b. $C_{\text{diluée}} = 3,49 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ donc $C = 69,8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5. 1. a. $\sigma = 65,4 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ b. $\sigma = 26,7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
 c. $\sigma = 78,3 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

2. a. $\lambda = 785 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$

b. $\lambda = 5,7 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$

c. $\lambda = 19,5 \times 10^{-4} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. a. $C = 13 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ b. $C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
 c. $C = 5,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

6. 1. $[\text{NH}_4^+] = [\text{Br}^-] = C = 8,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 8,2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

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

7. 1. $\Lambda = 13,45 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. $C = 6,33 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 6,33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

8. $C = 58,4 \times 10^2 / (3,86 + 7,81) = 500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 0,500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

9. $G_1 = (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{Na}^+}) \cdot C$; $G_2 = (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{K}^+}) \cdot C$;
 $G_3 = (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{H}^+}) \cdot C$

Donc $\lambda_{\text{Na}^+} = G_1 / C - \lambda_{\text{Cl}^-}$; $\lambda_{\text{K}^+} = G_2 / C - \lambda_{\text{Cl}^-}$;
 $\lambda_{\text{H}^+} = G_3 / C - \lambda_{\text{Cl}^-}$

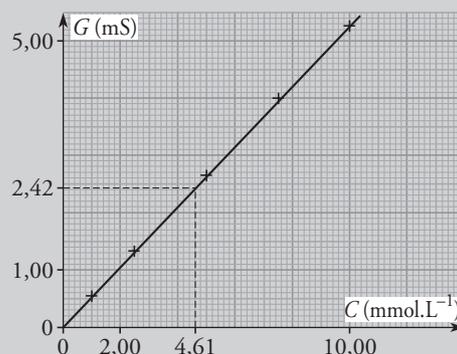
Or $G_1 < G_2 < G_3$ donc $\lambda_{\text{Na}^+} < \lambda_{\text{K}^+} < \lambda_{\text{H}^+}$

10. $G_1 = (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{K}^+}) \cdot C$; $G_2 = (\lambda_{\text{Br}^-} + \lambda_{\text{K}^+}) \cdot C$;
 $G_3 = (\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{K}^+}) \cdot C$

Donc $\lambda_{\text{Cl}^-} = G_1 / C - \lambda_{\text{K}^+}$; $\lambda_{\text{Br}^-} = G_2 / C - \lambda_{\text{K}^+}$;
 $\lambda_{\text{OH}^-} = G_3 / C - \lambda_{\text{K}^+}$

Or $G_1 < G_2 < G_3$ donc $\lambda_{\text{Cl}^-} < \lambda_{\text{Br}^-} < \lambda_{\text{OH}^-}$

11. 1.



2. a. $C_d = 4,61 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

b. Pour l'ampoule : $C_a = 4,61 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_a = 10 \text{ mL}$.

Donc $m = C_a \cdot V_a \cdot (M(\text{CaCl}_2) + x \cdot M(\text{H}_2\text{O})) = 1,0 \text{ g}$
 d'où $x = 5,88$ soit $x = 6$.

12. 1. $\sigma = \lambda_{\text{Fe}^{2+}} \cdot [\text{Fe}^{2+}] + \lambda_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$
 $= \lambda_{\text{Fe}^{2+}} \cdot 3 \cdot C + \lambda_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot 2 \cdot C = C \cdot (3 \cdot \lambda_{\text{Fe}^{2+}} + 2 \cdot \lambda_{\text{PO}_4^{3-}})$

2. $C = 5,00 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. $m = C \cdot V \cdot M(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) = 2,51 \text{ g}$.

13. 1. $G_1 = (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{Na}^+}) \cdot C$; $G_2 = (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{K}^+}) \cdot C$
 Donc $\lambda_{\text{Na}^+} = G_1 / C - \lambda_{\text{Cl}^-}$; $\lambda_{\text{K}^+} = G_2 / C - \lambda_{\text{Cl}^-}$

Or $G_1 < G_2$ donc $\lambda_{\text{Na}^+} < \lambda_{\text{K}^+}$

$G_2 = (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{K}^+}) \cdot C$; $G_3 = (\lambda_{\text{NO}_3^-} + \lambda_{\text{K}^+}) \cdot C$

Donc $\lambda_{\text{Cl}^-} = G_2 / C - \lambda_{\text{K}^+}$ et $\lambda_{\text{NO}_3^-} = G_3 / C - \lambda_{\text{K}^+}$

Or $G_2 > G_3$ donc $\lambda_{\text{Cl}^-} > \lambda_{\text{NO}_3^-}$

2. $G_4 = (\lambda_{\text{NO}_3^-} + \lambda_{\text{Na}^+}) \cdot C$

$= (\lambda_{\text{NO}_3^-} + \lambda_{\text{K}^+} - \lambda_{\text{K}^+} - \lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{Na}^+}) \cdot C$

$= (\lambda_{\text{NO}_3^-} + \lambda_{\text{K}^+}) \cdot C - (\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot C + (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{Na}^+}) \cdot C$
 $= G_3 - G_2 + G_1$

3. $G_4 = 1,12 \text{ mS}$

4. S_2 est la plus conductrice car G_2 est la plus grande.

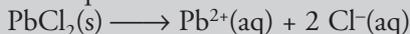
14. 1. $C = t / M(\text{PbCl}_2) = 3,81 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. $[\text{Pb}^{2+}] = C = 3,81 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 et $[\text{Cl}^-] = 2 \cdot C = 7,62 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. $\sigma = \lambda_{\text{Pb}^{2+}} \cdot [\text{Pb}^{2+}] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-]$
 $= 0,111 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

4. Oui car C faible.

5. L'équation de dissolution est :



donc, dans une solution saturée : $[\text{Pb}^{2+}] = s$ et
 $[\text{Cl}^-] = 2 \cdot s$ (avec s solubilité de PbCl_2)

$s = \sigma / (\lambda_{\text{Pb}^{2+}} + 2 \lambda_{\text{Cl}^-})$
 $= 15,8 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 15,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

15. 1. Voir activité B page 79.

2. $\text{PbSO}_4(\text{s}) \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

3. a. Eau dont on a enlevé les sels minéraux par résine échangeuse d'ions.

b. Oui, car sa conductance n'est pas nulle.

c. Non, car sa conductance est faible.

4. Les faibles valeurs de G_s et G_c montrent que les solutions sont très diluées ; il y a donc additivité des conductivités et donc des conductances. G représente la contribution des ions du sulfate de plomb à la conductance de la solution.

5. $G = k(\lambda_{\text{Pb}^{2+}} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}) \cdot C$ d'où
 $C = 1,45 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1,45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

6. La concentration devient supérieure à la solubilité : un précipité de sulfate de plomb apparaît.

16. 1. a. $\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$
 $= \lambda_1 \cdot [X_1] + \lambda_2 \cdot [X_2] + \lambda_3 \cdot [X_3] + \dots$

b. σ en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$; λ_i en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $[X_i]$ en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

2. $\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$
 $= \lambda_{\text{ion}} \cdot [X_1] + \lambda_{\text{ion}} \cdot [X_2] + \lambda_{\text{ion}} \cdot [X_3] + \dots$
 $= \lambda_{\text{ion}} \cdot ([X_1] + [X_2] + [X_3] + \dots)$

3. $C_{\text{eau déminéralisée}} = 5,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
 $= 5,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$C_{\text{eau Lannion}} = 3,64 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
 $= 3,64 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$C_{\text{eau thermique}} = 9,383 \times 10^1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
 $= 9,383 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. $C_{\text{eau Lannion}} \approx 66 \cdot C_{\text{eau déminéralisée}}$
 et $C_{\text{eau thermique}} \approx 26 \cdot C_{\text{eau Lannion}}$

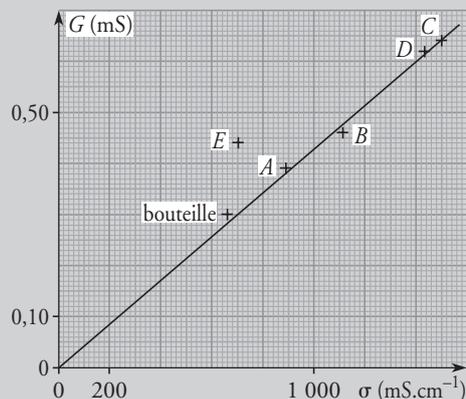
L'eau déminéralisée contient très peu d'ions. Alors que l'eau d'une source thermique est très riche en ions.

17. 1. Le volume doit être fixé de façon à ce que la surface des trombones dans la solution soit la même pour tous les échantillons. Il faut également fixer la température et l'écartement entre les trombones.

2.

Échantillon	A	B	C	D	E	Eau en bouteille
G en mS	0,39	0,46	0,64	0,62	0,44	0,30

3. a.



b. Il s'agit d'une droite passant par l'origine : G et σ sont proportionnelles.

c. Il faut refaire la mesure E.

d. En effectuant une régression linéaire, on trouve : $k = 4,2 \times 10^{-4} \text{ cm}$. (le coefficient de corrélation vaut : 0,99877).

4. a.

Échantillon	A	B	C	D	E	Eau en bouteille
Masse de matière dissoute en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	572	675	939	909	645	440

b. Les masses calculées à partir de la conductance sont toutes inférieures à celles déterminées par le laboratoire indépendant (sauf pour le cas E dont la mesure de G doit être refaite !)

c. Seules les espèces ioniques contribuent à la conductance d'une solution. Or, les eaux des puits sont souvent chargées en sable et en matière en suspension qui n'interviennent pas lors des mesures de conductance.

18. 1. Le pH permet de savoir si l'eau est acide, neutre ou basique : ici elle est très légèrement basique.

2.

	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	K^+
SO_4^{2-}	Ca SO_4	$\text{Na}_2 \text{SO}_4$	Mg SO_4	$\text{K}_2 \text{SO}_4$
Cl^-	Ca Cl_2	Na Cl	Mg Cl_2	K Cl
HCO_3^-	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	Na HCO_3	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	K HCO_3
NO_3^-	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Na NO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	K NO_3

3. La conductivité dépend de la température, il est donc nécessaire de préciser la température de travail. Lorsque la température diminue, le conductivité diminue également.

4. a. $k = G_0 / \sigma_0 = 1,229 \times 10^{-2} \text{ m}$.

b. $G_{20} = k \cdot \sigma_{20} = 640,3 \mu\text{S}$ et $G_{25} = k \cdot \sigma_{25} = 710,4 \mu\text{S}$.

5. $[\text{Ca}^{2+}] = 1,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[\text{Na}^+] = 2,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[\text{Mg}^{2+}] = 9,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$[\text{K}^+] = 2,6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[\text{Cl}^-] = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$[\text{HCO}_3^-] = 5,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[\text{NO}_3^-] = 6,1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

6. $\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i] = 4,5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 4,5 \times 10^2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Énoncés

1. Solution de nitrate de sodium

1. Calculer la conductivité molaire d'une solution de nitrate de sodium NaNO_3 , à 25 °C sachant qu'à cette température : $\lambda_{\text{Na}^+} = 5,01 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\lambda_{\text{NO}_3^-} = 7,14 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. Une solution de nitrate de sodium a une conductivité de $75,4 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$, à 25 °C. Déterminer sa concentration massique $t(\text{NaNO}_3)$.

2. Comparaison de conductance

On a déterminé, avec le même montage et à la même température, la conductance de solutions à $2,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de chlorure de potassium, de bromure de potassium et d'hydroxyde de potassium : $G(\text{K}^+ + \text{Cl}^-) = 1,56 \text{ mS}$; $G(\text{K}^+ + \text{Br}^-) = 1,58 \text{ mS}$; $G(\text{K}^+ + \text{HO}^-) = 2,84 \text{ mS}$.

Montrer que ces données permettent de comparer les conductivités molaires ioniques de certains ions.

Établir, pour ces ions, une échelle relative de conductivité molaire ionique.

3. Calcul de conductance

On a déterminé, avec le même montage et à la même température, la conductance de solutions contenant respectivement $2,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique, de chlorure de potassium et de nitrate de potassium : $G(\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-) = 2,04 \text{ mS}$; $G(\text{K}^+ + \text{Cl}^-) = 0,69 \text{ mS}$; $G(\text{K}^+ + \text{NO}_3^-) = 0,66 \text{ mS}$.

1. Montrer que ces données permettent de calculer la conductance d'une solution d'acide nitrique ($\text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-$) de même concentration, mesurée avec le même montage et à la même température.

2. Calculer cette conductance.

3. Des quatre solutions considérées laquelle est la plus conductrice ? Quelle est l'origine de cette différence ?

4. Solution de nitrate de plomb

1. Calculer les concentrations molaires effectives des ions d'une solution de nitrate de plomb à $2,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Calculer sa conductivité σ à 25 °C.

3. La conductivité σ est-elle proportionnelle à la concentration C ?

Données : à 25 °C $\lambda_{\text{Pb}^{2+}} = 14,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\lambda_{\text{NO}_3^-} = 7,14 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

5. Traitement de l'hypokaliémie

L'hypokaliémie désigne une carence de l'organisme en élément potassium ; pour compenser rapidement cette carence, on peut utiliser une solution de chlorure de potassium, injectable par voie intraveineuse : le chlorure de potassium Lavoisier® par exemple, est proposé en ampoules de 20 mL contenant $m \text{ g}$ de KCl.

Tableau 6.

Solutions S_i	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
$C_i \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$1,00 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$

Pour déterminer cette masse m , on dispose d'une solution étalon S de chlorure de potassium à $10,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'un montage conductimétrique.

1. Pour étalonner la cellule conductimétrique, on prépare, à partir de S , cinq solutions-filles.

a. Décrire le protocole expérimental permettant de préparer 50,0 mL d'une solution de chlorure de potassium de concentration $C' = 2,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, à partir de la solution S .

b. Le tableau suivant fournit la conductance des différentes solutions :

C (mmol · L ⁻¹)	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
G (mS)	0,28	0,56	1,16	1,70	2,28	2,78

Tracer la courbe $G = f(C)$. Conclure.

2. a. On mesure, avec ce montage et à la même température, la conductance de la solution de l'ampoule. On obtient : $G_a = 0,293 \text{ S}$. Peut-on déterminer directement la concentration en chlorure de potassium de l'ampoule injectable grâce à cette courbe ? Justifier la réponse.

b. Compte tenu des valeurs de G_a et G_S , quel est le facteur de dilution minimal à utiliser ?

3. Le contenu d'une ampoule a été dilué 200 fois. La mesure de sa conductance donne : $G_d = 1,89 \text{ mS}$. En déduire la valeur de la concentration C_d de la solution diluée puis celle de la solution de l'ampoule. Calculer la masse m .

4. Aurait-on pu déterminer la concentration en chlorure de potassium de l'ampoule injectable à partir des seules mesures de G_S et G_a ? Justifier soigneusement la réponse.

6. Carence magnésienne

Exercice correspondant au TP bac

Le magnésium participe au métabolisme intracellulaire ; sa carence se manifeste par des tremblements incontrôlés, des crises de tétanies ou des troubles du rythme cardiaque. Pour remédier à cela, il existe des ampoules injectables contenant une solution de sulfate de magnésium heptahydraté. La concentration C de cette solution peut être déterminée par une mesure conductimétrique.

On dispose pour cela de différentes solutions S_i de sulfate de magnésium de concentrations C_i :

Voir tableau ci-dessous.

1. a. Faire la liste du matériel qui sera nécessaire pour réaliser avec précision $V = 100,0 \text{ mL}$ d'une solution S_5 dix fois moins concentrée que la solution S_0 .

b. Déterminer la concentration de la solution S_5 .

2. Schématiser le montage électrique permettant de mesurer, à l'aide d'une cellule conductimétrique, l'intensité I du courant qui traverse la cellule et la tension U entre les bornes de la cellule.

3. La tension efficace aux bornes de la cellule est maintenue égale à 1,00 V. Compléter le tableau suivant en indiquant les valeurs de la conductance.

Voir tableau ci-dessous.

4. Tracer la courbe $G = f(C)$.

5. Le contenu de l'ampoule injectable est dilué 100 fois. On obtient une solution S' . La conductance de S' vaut $G' = 6,5$ mS.

a. Déterminer la concentration C' de la solution S' .

b. Déterminer la concentration C de la solution contenue dans l'ampoule.

c. Calculer la masse de sulfate de magnésium heptahydraté $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ dissous dans une ampoule de volume 10,0 mL.

d. Pourquoi a-t-il été nécessaire de diluer la solution contenue dans l'ampoule ?

7. Facteurs d'influence de la conductivité ionique molaire

La conductivité ionique molaire traduit l'aptitude d'un ion à transporter des charges électriques dans la solution : cette aptitude dépend de la charge que l'ion est capable de porter et de la vitesse à laquelle il se déplace parmi les molécules d'eau.

1. Quels sont les facteurs qui déterminent la charge d'un cation métallique ? Donner des exemples ; cette règle s'applique-t-elle à des métaux comme le fer ou le cuivre ?

2. *A priori*, quelle est l'influence de la taille d'un ion sur la vitesse à laquelle il se déplace parmi les molécules d'eau ?

3. Dans le tableau suivant, figurent le rayon ionique de certains ions, déterminé dans les cristaux ioniques et leur conductivité ionique molaire en solution très diluée.

Ion	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
R (pm)	68	97	113	147	169
λ (mS · m ² · mol ⁻¹)	3,87	5,01	7,35	7,78	7,73

Les résultats du tableau sont-ils compatibles avec l'analyse du 2.) ?

4. Lors de la dissolution dans l'eau des cristaux ioniques, quels sont les phénomènes qui interviennent ? Ces phénomènes peuvent-ils modifier la taille des ions ?

8. Instabilité tartrique du vin

En plus de l'eau et de l'alcool, plus de deux cents composants sont présents dans le vin. Il contient entre autres, de nombreux acides qui participent à son vieillissement.

L'acide tartrique est le principal acide du vin. Il se trouve soit à l'état libre, soit à l'état de sels qui peuvent précipiter sous forme de bitartrate de potassium ou de tartrate de calcium.

Tableau 6.3.

Solutions S_i	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
C_i (mol · L ⁻¹)	$1,00 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
I (mA)	11,0	8,5	6,4	4,3	2,1	1,1
G (mS)						

Les cristaux blancs formés ne modifient pas le goût du vin mais sont inesthétiques, c'est pourquoi, des techniques ont été mises au point afin de réduire « l'instabilité tartrique ».

Les facteurs déterminant cette instabilité sont :

- la teneur en acide tartrique,
- la teneur en cations : potassium et calcium,
- la teneur en alcool (les cristaux sont insolubles dans l'alcool),
- le froid, qui diminue la solubilité des sels de l'acide tartrique...

La stabilité du vin doit être assurée avant la mise en bouteille. Pour savoir si un vin doit être ou non traité, on provoque chimiquement la précipitation des sels de tartre tout en mesurant la conductivité du vin. Sa mesure permet une estimation du risque. L'un des traitements possibles consiste à éliminer partiellement, par *électrodialyse*, les anions tartrate (notés T²⁻) et bitartrate (notés TH⁻) et les cations calcium Ca²⁺ et potassium K⁺ du vin.

Deux plaques conductrices sont reliées à un générateur de tension continue. Entre ces plaques, on insère deux membranes : la membrane anionique ne laisse passer que les ions T²⁻ et TH⁻ ; la membrane cationique, les ions Ca²⁺ et K⁺. Le vin circule entre ces membranes (*doc. 1*). Cette technique n'affecte pas les composés électriquement neutres du vin : alcool, sucres... Elle réduit par contre très légèrement la concentration d'autres composés ioniques dans le vin. Lorsque la conductivité atteint une valeur préalablement choisie, le vin est considéré comme stabilisé et est dirigé vers la cuve de réception. Un autre volume de vin est alors introduit pour un nouveau traitement.

Cette technique n'est pour l'instant autorisée que sur les vins de table et les vins de pays. À ce jour, plusieurs dizaines de qualités de vins ont été traitées sur quelques millions d'hectolitres.

1. a. La teneur en alcool augmente-t-elle ou diminue-t-elle l'instabilité ? Pourquoi ?

b. Même question pour la température.

2. a. Écrire les équations de précipitation du tartrate de calcium et du bitartrate de potassium. Les précipités sont-ils des espèces chargées ?

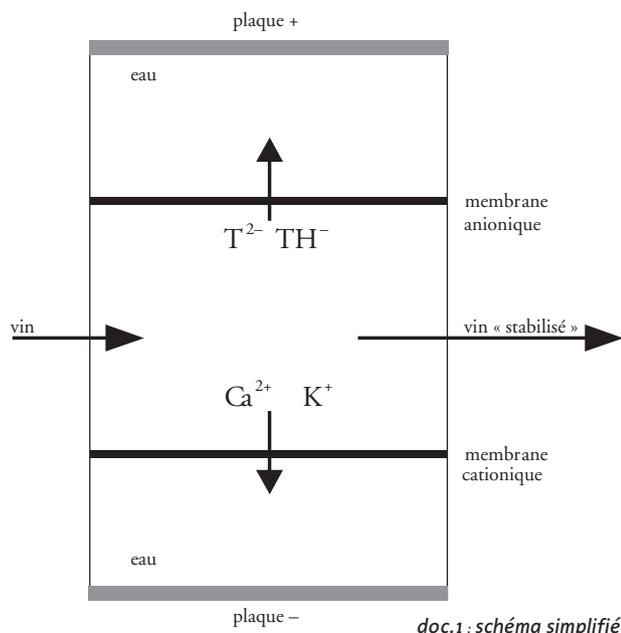
b. Comment varie la conductivité du vin lorsque les sels de tartre précipitent ? Pourquoi ?

3. Chercher dans le dictionnaire l'étymologie du mot *électrodialyse*.

4. a. Expliquer le sens de migration des anions et des cations.

b. Pourquoi l'alcool et les sucres ne sont pas affectés par cette technique ?

5. Comparer la conductivité du vin stabilisé à celle du vin non traité. Justifier la différence observée.



Corrigés

1. 1. Conductivité molaire :

$$\Lambda(\text{NaNO}_3) = \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-} = \mathbf{12,15 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\begin{aligned} 2. \sigma(\text{Na}^+ + \text{NO}_3^-) &= \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{NO}_3^-} \cdot [\text{NO}_3^-] \\ &= \Lambda(\text{NaNO}_3) \cdot C = \Lambda(\text{NaNO}_3) \cdot \frac{t}{M(\text{NaNO}_3)} \end{aligned}$$

$$M(\text{NaNO}_3) = 85,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{et } t(\text{NaNO}_3) = 527 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} = \mathbf{0,527 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

2. $G(\text{M}^+ + \text{X}^-) = \sigma(\text{M}^+ + \text{X}^-) \cdot S/L = (\lambda_{\text{M}^+} + \lambda_{\text{X}^-}) \cdot C \cdot S/L$
Avec le même montage et la même concentration, la conductance peut s'écrire $G(\text{M}^+ + \text{X}^-) = K \cdot (\lambda_{\text{M}^+} + \lambda_{\text{X}^-})$ où K est une constante.

Les trois solutions ayant le même cation, les données permettent de comparer les conductivités molaires ioniques des anions : $G(\text{K}^+ + \text{X}^-) - G(\text{K}^+ + \text{Y}^-) = K \cdot (\lambda_{\text{X}^-} - \lambda_{\text{Y}^-})$.
 $G(\text{K}^+ + \text{Cl}^-) < G(\text{K}^+ + \text{Br}^-) < G(\text{K}^+ + \text{HO}^-)$ donc $\lambda_{\text{Cl}^-} < \lambda_{\text{Br}^-} < \lambda_{\text{HO}^-}$

3. 1. 2. $G(\text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-) = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-}) \cdot C \cdot S/L$
 $= [(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) + (\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-}) - (\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})] \cdot C \cdot S/L$
 $G(\text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-) = G(\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-) + G(\text{K}^+ + \text{NO}_3^-) - G(\text{K}^+ + \text{Cl}^-) = 2,01 \text{ mS}$

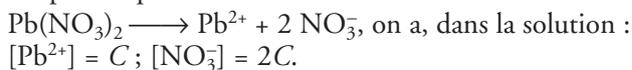
3. Les solutions les plus conductrices sont les solutions d'acide car l'ion $\text{H}^+(\text{aq})$ est beaucoup plus mobile que les autres ions (cf. doc. 16 du cours) ; la solution d'acide chlorhydrique est un peu plus conductrice que celle d'acide nitrique car l'ion chlorure est un peu plus mobile que l'ion nitrate.

4. 1. $M(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 331,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 7,55 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = 7,55 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

Tableau 6. 3.

Solutions S_i	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
$C_i (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$1,00 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$I (\text{mA})$	11,0	8,5	6,4	4,3	2,1	1,1
$G (\text{mS})$	11,0	8,5	6,4	4,3	2,1	1,1

D'après l'équation de dissolution :



$$2. \quad 3. \quad \sigma(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = (\lambda_{\text{Pb}^{2+}} + 2\lambda_{\text{NO}_3^-}) \cdot C = 213 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$$

La conductivité σ est encore proportionnelle à la concentration C car la solution est diluée.

5. 1. En effectuant une régression linéaire, on trouve un coefficient directeur de la droite égal à $0,2805 \text{ mS} \cdot \text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ et un coefficient de corrélation égal à $0,9998$.

Dans le domaine étalonné, la conductance est proportionnelle à la concentration C en chlorure de potassium.

2. a. La valeur de G_a est extérieure à la zone d'étalonnage ; il est donc nécessaire de diluer la solution à doser.

b. G_a est pratiquement 100 fois plus grande que G_e . Un facteur de dilution au moins égal à 100 du contenu de l'ampoule doit permettre d'obtenir une solution dont la conductance appartient à la zone étalonnée.

3. En reportant sur la courbe la valeur de G_d , on lit : $C_d = \mathbf{6,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}$.

$$\text{On en tire : } C_a = 200 \cdot C_d = 1,34 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{Soit } C_a = \mathbf{1,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

La masse m contenue dans une ampoule de volume $V = 20 \text{ mL}$ est :

$$m = C_a \cdot V \cdot M(\text{KCl}) = 1,34 \times 20 \times 10^{-3} \times 74,6 = \mathbf{2,0 \text{ g}}$$

4. La solution étudiée est concentrée. Or, pour des solutions concentrées, la conductance G et la concentration C ne sont pas proportionnelles : il n'est donc pas possible de calculer la concentration C_a de l'ampoule injectable à partir des seules mesures de G_e et G_a .
Seule une méthode d'étalonnage est alors utilisable.

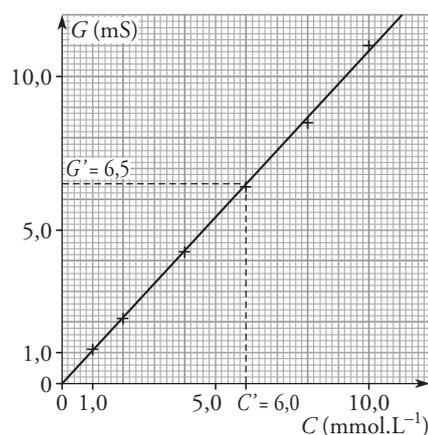
6. 1. a. Fiole jaugée 100,0 mL ; pipette jaugée 10,0 mL ; bécher ; pipeteur.

b. Concentration de la solution S_5 :

$$C_5 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. Voir activité préparatoire B page 79.

3. Voir tableau ci-dessous. 4. Voir courbe ci-après.



5. a. $C' = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. b. $C = 6,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c. $M = 7 \times (2 \times 1 + 16) + (24,3 + 32,1 + 4 \times 16)$
 $= 246,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$m = 1,5 \text{ g}$.

d. Il faut diluer la solution de l'ampoule de façon à ce que sa conductance appartienne au domaine d'étude : C' doit être inférieure à C_0 .

7. 1. La charge des cations des éléments des colonnes 1, 2 et 13 de la Classification est déterminée par la règle de l'octet. Cette règle ne s'applique pas aux ions des métaux de transition (colonnes 3 à 12), comme le fer ou le cuivre.

2. *A priori*, on peut penser que la vitesse à laquelle un ion se déplace parmi les molécules d'eau est d'autant plus grande que cet ion est plus petit.

3. Les résultats du tableau ne sont pas compatibles avec l'analyse.

4. Lors de la dissolution dans l'eau des cristaux ioniques, les ions sont solvatés : des molécules d'eau se fixent à leur surface grâce à l'interaction ion-dipôle. Ces phénomènes peuvent modifier la taille des ions.

La solvatation est d'autant plus forte que le champ électrique que crée l'ion à sa surface est plus intense ; or le champ superficiel est, d'après la loi de COULOMB, inversement proportionnel au carré du rayon de l'ion : ainsi l'ion lithium est plus fortement solvaté que l'ion potassium ; on explique de cette manière les variations de λ pour les ions alcalins.

8. 1. a. Sels insolubles dans l'alcool donc l'instabilité augmente.

b. Plus la température est basse, plus les sels précipitent donc l'instabilité croît.

2. a. $\text{Ca}^{2+} + \text{T}^{2-} \rightarrow \text{CaT}$ et $\text{K}^+ + \text{TH}^- \rightarrow \text{KTH}$; espèces non chargées.

b. Elle diminue puisque la concentration en ions diminue.

3. *Dialyse* : séparation à travers une membrane semi-perméable de substances dissoutes.

Électro : la séparation se fait grâce à l'application d'une tension électrique.

4. a. Ils se dirigent vers la plaque de charge opposée.

b. Ils sont neutres.

5. Elle est plus faible (ions éliminés).

Bibliographie

Ouvrages

- A. DURUPHTY, M. GIACINO, A. JAUBERT, C. MESNIL, 2003. *Chimie I PCSI* collection H Prépa (l'annexe 2 est consacrée à la conductimétrie).
- TONNEAU J (2000, 2^e édition). *Tables de chimie – Un mémento pour le laboratoire*.

Revue

- F. DUPIN, « Migration des ions dans un champ électrique », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 827, octobre 2000, p. 1711.
- A. ROBERT, « Caractère conducteur des solutions aqueuses », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 753, avril 1993, p. 571.
- M. GENER, M. CHOLET « Expérience de migration des ions », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 827, n° 753, avril 1993, p. 575.
- F. DENIZOT, « Migration des ions dans un champ électrique », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 648, novembre 1982, p. 181-190.
- Ph. Fleury, « Dosages conductimétriques », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 668, novembre 1984, p. 203-218.

Sites Internet

- <http://www.aquarium-aquariophilie.com/discus/eau-aquarium.htm>
- <http://www.seed.slb.com/fr/scictr/journal/environment/water.htm>
- <http://www.djerba-thermalisme.com/FRANCAIS/THERMES/Source.html>
- <http://www.ville-lannion.fr>
- <http://www.vitisphere.com>

Réactions acido-basiques

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

D. Comment déterminer des quantités de matière en solution à l'aide de la réaction chimique ?

Objectifs

Dans une perspective unifiante de la physique et de la chimie, en conformité avec la présentation faite en physique des interactions fondamentales, les transformations chimiques impliquent toutes des redistributions d'électrons au niveau des couches externes des atomes. Au cours de l'histoire, l'étude des réactions associées à de nombreuses transformations a amené les chimistes à proposer des classifications plus spécifiques pour ces réactions. Ainsi par exemple, les réactions acido-basiques, au sens de BRØNSTED, impliquent des transferts de protons entre entités et les réactions d'oxydoréduction des transferts d'électrons. Dans cette partie, l'objectif est la réalisation et l'exploitation d'un dosage et la compréhension de la notion d'équivalence ; les réactions chimiques proposées prises dans les domaines de l'acido-basité et de l'oxydoréduction servent de support à ces dosages ; l'enseignant s'attache à faire le parallèle entre les réactions acido-basiques et les réactions d'oxydoréduction.

Exemples d'activités

- Montrer le passage réciproque de l'acide à la base dans le cas des indicateurs colorés.
- Acides et bases contenus dans des produits de la vie courante : vinaigre, détartrant, déboucheur de canalisations, etc.

Contenus

1. Réactions acido-basiques

- Exemples de réactions acido-basiques comme réactions impliquant des transferts de protons.
- À partir de l'écriture de chacune des réactions, faire émerger la définition d'un acide et d'une base au sens de BRØNSTED.
- Quelques acides et bases usuels.
- Couple acide/base.

- Couples de l'eau : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-(\text{aq})$.
- L'eau est un ampholyte.

Connaissances et savoir-faire exigibles

- Définir un acide et une base au sens de BRØNSTED.
- Connaître quelques couples acide/base et y reconnaître l'acide et la base :
 - $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-(\text{aq})$
 - $\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})$
 - $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$
- Savoir écrire l'équation d'une réaction acido-basique.

Commentaires

Comme en classe de Seconde, la réaction chimique s'écrit avec pour symbolisme la simple flèche \rightarrow

Dans les exemples choisis pour illustrer les réactions acido-basiques, les transformations impliquant une seule réaction doivent être « totales » afin d'être parfaitement traduites par le symbolisme de la simple flèche. C'est de ces exemples, lors de l'écriture des réactions acido-basiques, qu'émerge la définition d'un acide ou d'une base au sens de BRØNSTED et que le couple acide/base est introduit.

Pour montrer le passage réciproque d'un acide à une base il est possible de choisir un couple acide/base dans lequel l'acide et la base conjuguée ont des couleurs différentes : un indicateur coloré acido-basique (noté par exemple HIn/In^- ou à l'aide de sa formule brute).

L'enseignant est vigilant sur les notations et insiste sur le fait que les protons en solution aqueuse sont solvatés.

Les différentes notations proposées concernant les protons solvatés, les solutions aqueuses d'acides ou de bases, les solutions électrolytiques ont été vues lors de l'étude des solutions électrolytiques.

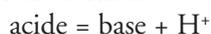
À l'issue de la classe de Première, il serait bon que l'élève connaisse et sache écrire la formule chimique d'acides et de bases usuels :

- solution de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique), acide nitrique, acide sulfurique et solution de dioxyde de carbone (noté CO_2 , H_2O),

– solution d'hydroxyde de sodium, d'hydroxyde de potassium, d'ammoniac, de carbonate de sodium et d'hydrogencarbonate de sodium.

La notion de « force » d'un acide ou d'une base, la notion de polyacides ou de polybases ne sont pas abordées en classe de Première. L'écriture de la formule chimique de l'acide sulfurique ou celle du carbonate de sodium ne doivent donner lieu à aucun développement en termes de polyacide ou de polybase.

Pour écrire une demi-équation acido-basique concernant un couple donné, un formalisme d'écriture est proposé utilisant le signe égal = ; le couple acide/base est défini par l'écriture formelle :



L'équation de la réaction (issue des deux demi-équations) continue de s'écrire avec pour symbolisme la simple flèche →

– Eau de chaux.

– Solution de chlorure d'ammonium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

– Solution de sulfate de cuivre(II) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

– Solution d'ammoniac à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

– Solution de sulfate de cuivre(II) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

A. Comment un indicateur coloré se comporte-t-il ?

Cette activité préparatoire présente la notion de transfert de proton.

La réaction acido-basique est introduite à partir d'une réaction mettant en jeu un indicateur coloré comme le préconisent les programmes. Les changements de teinte de l'hélianthine observés par ajout d'une base (l'hydroxyde de sodium) puis d'un acide (l'acide chlorhydrique) permettent de faire émerger dans un premier temps le caractère réversible du passage entre la forme acide et la forme basique. La solution d'hélianthine utilisée est à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'eau distillée. On peut aussi avoir préparé une solution d'hélianthine dans de la soude diluée ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et effectuer l'addition d'acide chlorhydrique puis de soude en parallèle à partir de ces deux solutions.

On aurait pu également travailler avec le bleu de bromothymol, mais le passage par la teinte intermédiaire risque de créer une difficulté supplémentaire pour l'élève. On peut ainsi travailler avec une solution aqueuse de bleu de bromothymol à $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Sa formule brute est $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$ pour la forme acide HIn, jaune en solution aqueuse, et $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}^-$ pour sa forme basique In⁻, bleue en solution aqueuse. La phénolphthaléine n'a pas été choisie car le changement de teinte met en jeu deux protons : cela constitue une vraie difficulté pour un élève mais en outre, c'est hors programme.

On peut bien évidemment faire référence au pH puisqu'il s'agit d'un pré-requis du collège (Cinquième et Troisième).

Il faudra s'attacher à faire rechercher les pictogrammes sur les étiquettes des flacons de soude et d'acide chlorhydrique, les phrases de risque et les conseils de prudence attachés à leur utilisation. On pourra également alerter les élèves sur la présence de ces espèces dans les produits d'usage courant de façon à aider à la prévention des accidents domestiques.

Réponse aux questions

1. L'hélianthine lors de la première manipulation passe de la forme acide (rouge) à la forme basique (jaune). Inversement dans la deuxième manipulation, elle passe de la forme basique (jaune) à la forme acide (rouge).

2. Le changement de teinte est donc parfaitement renversible.

Matériel

Cours

➤ Activité 1

- Lunettes de protection et blouse en coton.
- 1 tube à essai et porte-tube.
- 1 bouchon.
- Eau distillée.
- Solution d'hélianthine à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'eau distillée.
- Solution d'acide chlorhydrique à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Solution de soude à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Rechercher et expérimenter

2. Quelles boissons contiennent des acides ou des bases ?

- Tubes à essai dans leur portoir.
- Pipettes Pasteur.
- Solution de bleu de bromothymol (à $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par exemple).
- Acide chlorhydrique ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- Soude ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- Eau distillée.
- Eau minérale de Luchon, Ondine, Badoit, lait, jus de citron, vin blanc, boisson bicarbonatée pour sportifs...

3. Comment identifier des couples acide / base ?

- Tubes à essai dans leur portoir + bouchons.
- Pipettes Pasteur.
- Bouchon troué (pour tube à essai) muni d'un tube à dégagement.
- Un bécher de 100 mL.
- Acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Solution d'hydrogencarbonate de sodium à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

B. À quoi est dû le changement de teinte ?

La connaissance de la formule (brute ou semi-développée) de l'hélianthine permet de faire émerger la notion de transfert de proton lors de cette première approche de la réaction acido-basique. À partir des formules proposées, l'élève découvre qu'il y a transfert d'hydrogène sous la forme d'un proton H^+ . Il est utile d'aborder l'écriture $H^+(aq)$ ou alors H_3O^+ ; cette notion a été déjà vue dans le chapitre 3.

Réponse aux questions

1. $N_3C_{14}H_{15}SO_3$ et $N_3C_{14}H_{14}SO_3^-$.

2. L'addition de solution d'acide chlorhydrique $H^+(aq) + Cl^-(aq)$ à la forme basique $N_3C_{14}H_{14}SO_3^-(aq)$ (que nous pouvons noter $In^-(aq)$) provoque le passage à la forme acide $N_3C_{14}H_{15}SO_3(aq)$ (qu'il est possible d'écrire $HIn(aq)$). La particule échangée est un proton H^+ .

Cours

Il est possible de faire le TP de la page 103 avant de faire le cours, dans le but de montrer le passage réciproque de l'acide à la base.

1. Qu'est-ce qu'une réaction acido-basique ?

Ce paragraphe développe la notion de réaction acido-basique à partir de l'activité préparatoire mettant en jeu l'hélianthine.

C'est l'occasion de revenir sur l'aspect du proton solvaté $H^+(aq)$ introduit précédemment et de proposer d'utiliser l'ion oxonium H_3O^+ . L'une des difficultés réside dans la vocabulaire employé : le terme proton désignant un atome d'hydrogène ayant perdu un électron ; les élèves sont parfois tentés de croire qu'il peut s'agir de n'importe quel proton de n'importe quel atome qui s'arracherait du noyau pour participer à une réaction acido-basique...

L'IUPAC recommande de nommer « oxonium » les ions H_3O^+ . Comme tous les ions en solution aqueuse l'ion oxonium est hydraté, il doit donc en toute rigueur être noté $H_3O^+(aq)$. Pour l'ion hydroxyde, les deux écritures $OH^-(aq)$ et $HO^-(aq)$ sont acceptées : nous avons choisi $HO^-(aq)$.

D'une manière générale, les programmes recommandent (dans le corps du texte ou dans les équations de réaction) de préciser l'état physique des espèces étudiées : solide (s) ; liquide (l) ; gazeux (g) et espèce dissoute en solution aqueuse (aq).

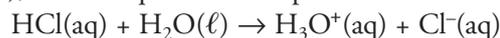
Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est notée $Na^+(aq) + HO^-(aq)$ mais en aucun cas $NaOH$ [notation réservée au solide : $NaOH(s)$].

Pour un gaz, tel que le dioxyde de carbone dissous, nous avons convenu de l'écriture $CO_2, H_2O(aq)$ pour les mêmes raisons que H_3O^+ [il n'est pas redondant d'écrire : $X, H_2O(aq)$]. Ainsi, il est nécessaire de savoir si l'espèce considérée existe ou non en solution aqueuse.

La question la plus fréquemment posée est sans doute celle relative à l'acide chlorhydrique. L'espèce chimique $HCl(g)$ est le chlorure d'hydrogène ; sa solution aqueuse constitue une solution d'acide chlorhydrique : écrit-on

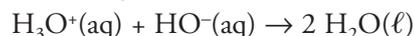
$HCl(aq)$ ou $H^+(aq) + Cl^-(aq)$ ou $H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$?

Rigoureusement, HCl est présent en très faible concentration dans l'eau (puisque son pK_a n'est pas égal à $-\infty$), de sorte qu'il ne serait pas faux d'écrire :

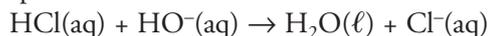


Auquel cas, il s'agit bien d'une réaction acido-basique dont les couples acido-basiques mis en jeu seraient : $HCl(aq) / Cl^-(aq)$ et $H_3O^+(aq) / H_2O(l)$. Selon la terminologie usuellement employée, l'ion chlorure est alors la base indifférente du chlorure d'hydrogène dans l'eau.

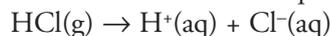
Toutefois, lors des dosages, lorsque l'élève devra établir l'équation de la réaction du titrage de l'acide chlorhydrique par la soude, il sera amené à écrire :



et non pas :

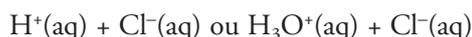


Le chapitre 3 a appris à l'élève qu'un gaz pouvait se dissoudre dans l'eau selon la réaction d'équation :



Il nous semble beaucoup plus juste de proposer aux élèves d'écrire d'abord la réaction de dissolution du gaz dans l'eau puis son action sur une espèce basique. De sorte que, par la suite, les élèves ne soient pas gênés dans l'écriture de réactions acido-basiques simples.

Et pour répondre à la question initialement posée, l'acide chlorhydrique en solution aqueuse s'écrirait, conformément à notre choix :



Bien sûr, rencontrer des équations du type (*exercice 4. b. page 108*) :



n'est pas incompatible avec ce qui a été dit ci-dessus. L'*exercice 1* page 108 est un exercice élémentaire qui permet aux élèves de réinvestir la notion de réaction acido-basique. L'*exercice 2* a pour objectif de montrer aux élèves que la présence d'ions H_3O^+ ou HO^- n'induit pas obligatoirement la mise en jeu d'une réaction acido-basique. Le professeur insistera particulièrement sur le transfert de proton, seul critère possible pour la détermination de la nature d'une réaction acido-basique.

2. Qu'est-ce qu'un couple acide/base ?

L'analyse des équations des réactions réalisées en cours et en T.P. permet de définir la notion d'acide ou de base et d'en donner de nombreux exemples parmi les plus courants. Il faut bien insister sur l'aspect fictif des écritures schématisant les transferts de protons qui n'existent pas en solution aqueuse. Les commentaires du programme fixent une liste des acides et des bases dont les élèves doivent connaître le nom et la formule à l'issue de la classe de Première (d'où la présence des encadrés verts en marge).

La demi-équation acido-basique est une écriture formelle qui s'écrit avec un signe égal alors qu'une équation de réaction fait toujours intervenir en Première S une simple flèche \rightarrow car toutes les réactions envisagées sont totales. Le signe égal, =, est utilisé pour rendre compte qu'au niveau microscopique, le transfert peut se faire dans les deux sens mais il indique aussi un bilan de matière et de charge.

La notion de couple acide / base découle de l'exemple précédent (activité préparatoire).

Les deux couples acide / base mettant en jeu l'eau permettent de dégager la notion d'espèce amphotère ou d'ampholyte. L'exercice 7 page 108 mais surtout les *difficultés du chapitre* page 106 permettent d'illustrer cette notion.

3. Comment établir l'équation d'une réaction acido-basique ?

Un retour sur l'écriture de l'équation d'une réaction acido-basique permet de préciser la méthode employée à partir de l'écriture des demi-équations acido-basiques. Ces équations sont toujours simples puisqu'on ne doit pas considérer le cas des polyacides ou des polybases (même si deux exercices sont proposés aux pages 112 et 113 pour les enseignants qui voudraient aller plus loin) mais cela permet aux élèves de se familiariser avec cette méthode avant l'écriture des équations de réactions d'oxydoréduction qui peut s'avérer plus complexe.

Rechercher et expérimenter

1. Comment maintenir l'équilibre acido-basique de notre corps ?

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

1. *Protéine* : macromolécule organique qui donne par hydrolyse des acides aminés et entre dans la composition des êtres vivants.

Métabolique : relatif au métabolisme (ensemble des transformations chimiques et physico-chimiques qui s'accomplissent dans les tissus des êtres vivants).

Excrétion : rejet des déchets par l'organisme.

Alcalinisant : qui rend basique.

Hyperventilation : respirations profondes, rapides et successives afin de purger le dioxyde de carbone contenu dans les alvéoles pulmonaires.

2. $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$.

3. ion ammonium / ammoniac ; dioxyde de carbone dissous / ion hydrogénocarbonate ;

ion dihydrogénophosphate / ion hydrogénophosphate.

II. Exploitation du texte

1. $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$

$\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) = \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+$

$\text{NH}_4^+(\text{aq}) = \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}^+$

$\text{PrH} = \text{Pr}^- + \text{H}^+$

2. $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$

3. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$
 $= \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+$

4. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$
 $\rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$

2. Quelles boissons contiennent des acides ou des bases ?

On peut travailler avec du bleu de bromothymol à $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Sa formule brute est $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$ pour la forme acide HBt et $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}^-$ pour sa forme basique Bt^- .

Attention ! Lors de la préparation de certaines solutions neutres (comme le chlorure de sodium), on utilise de

l'eau permutée ou distillée qui risque de contenir du dioxyde de carbone dissous. Cela peut conduire les élèves à identifier des acides dans ces solutions.

Sur la base des observations, chaque groupe d'élèves indique si ces liquides contiennent un acide ou une base au sens de BRØNSTED puis met en commun les résultats et construit un tableau collectif. L'eau de Luchon ou l'eau de Ondine citées dans le texte ont des pH respectifs de 8 et 8,2. Le test au BBT est donc probant. Les boissons bicarbonatées pour sportifs sont difficiles à trouver car actuellement, on préfère utiliser des gélules ou des comprimés (comme sur la photographie). Pour réaliser la boisson basique, il suffira de dissoudre la poudre dans un peu d'eau.

Réponses aux questions

1. Le BBT prend une teinte jaune avec une solution acide et bleue avec une solution basique. Vert avec une solution neutre.

2. Le vinaigre, le vin blanc, l'eau de Badoit, le lait, la limonade, le vin blanc, le jus de citron sont des solutions acides.

L'eau de Luchon, l'eau de Ondine, la boisson bicarbonatée pour sportifs sont basiques.

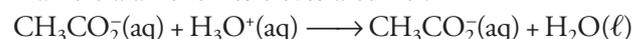
L'eau de Volvic, l'eau distillée sont neutres.

3. Jus de citron : acide citrique ; vinaigre : acide acétique ; limonade : dioxyde de carbone dissous, acide citrique ; lait : acide lactique ; eau de Luchon : bicarbonates, sulfates, nitrates...

3. Comment identifier des couples acide / base ?

Pour la réaction entre l'acide chlorhydrique et les ions hydrogénocarbonate, il faut adapter très rapidement le tube à dégagement pour pouvoir caractériser le dégagement de dioxyde de carbone.

On pourrait prolonger l'activité en réalisant l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acétate de sodium de manière à amener les élèves à écrire :



La littérature propose pour caractériser les ions acétate une solution saturée de nitrate de mercure(I), $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq})$ (concentration molaire comprise entre $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) par formation d'un précipité jaune d'acétate de mercure(I), $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{s})$.

Attention : les essais sur le test caractéristique de l'espèce CH_3CO_2^- , ne sont pas très concluants. C'est pourquoi il est proposé la caractérisation des espèces formées ou disparues par la couleur de HBt et Bt^- .

Le document d'accompagnement propose :

– le réactif de Nessler pour caractériser NH_3 mais également NH_4^+ ;

– une solution d'acide picrique saturée (formation d'un précipité de picrate d'ammonium en aiguilles comme pour les ions potassium) ou une solution assez concentrée d'acide perchlorique (formation d'un précipité de perchlorate d'ammonium comme pour les ions potassium) pour caractériser les ions ammonium ; mais le précipité est annoncé comme étant assez long à apparaître. D'autre part les réactifs utilisés doivent être manipulés avec une grande prudence.

Réponses aux questions

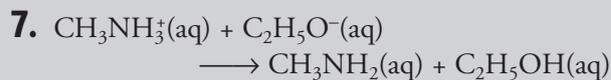
- Le dioxyde de carbone.
- $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- a. Oui.

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

1. Base : ion hydroxyde $\text{HO}^-(\text{aq})$.
- Acide ou base (ampholyte) : eau $\text{H}_2\text{O}(\ell)$.
- Base : ion acétate $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$.
- Acide : acide méthanoïque $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})$.
- Base : ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$.
- Acide ou base (ampholyte) : ion hydrogénosulfite $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$.
- Acide : dioxyde de soufre en solution $\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$.
- Base : ion sulfite $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$.
- Acide : ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.
- Acide : ion méthylammonium $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq})$.
- Voir tableau ci-dessous.
1. $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) = \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+$
- $\text{HNO}_2(\text{aq}) = \text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+$
- $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{H}^+$
- $\text{HO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $\text{HSO}_3^-(\text{aq}) = \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+$
 $\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) = \text{HSO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+$
1. Les couples mis en jeu sont :
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) / \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-(\text{aq})$ avec
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-(\text{aq}) + \text{H}^+$
et $\text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{HO}^-(\text{aq})$ avec $\text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+$
- L'équation de la réaction est :
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$
- L'eau joue ici le rôle d'un acide puisque l'ion éthanolate est une base.
1. Les couples mis en jeu sont :
 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq})$ avec
 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{H}^+$
et $\text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{HO}^-(\text{aq})$ avec $\text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+$
- L'équation de la réaction est :
 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- L'eau joue également le rôle d'un acide.

- $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{HO}^-(\text{aq})$
- $\text{NH}_3(\text{aq}) \longrightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq})$
- $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$



1. $\text{HB}(\text{aq}) = \text{B}^-(\text{aq}) + \text{H}^+$
- La solution est jaune :
 $\text{B}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{HB}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- La solution est bleue :
 $\text{HB}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{B}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

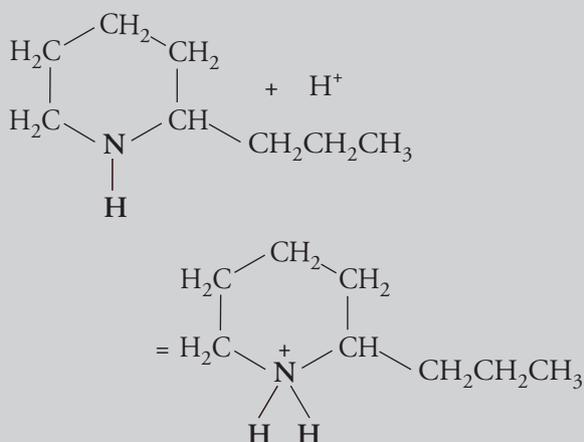
Exercices

- a. c. d. et f. sont des réactions acido-basiques car il y a échange de proton.
- a. c. d. et f. sont des réactions acido-basiques car il y a échange de proton.
1. Les espèces : HClO_4 ; $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$; HNO_3 sont des acides.
Les espèces S^{2-} ; CO_3^{2-} ; HO^- sont des bases.
- Les acides
 $\text{HClO}_4(\text{aq}) = \text{ClO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}^+$
 $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) = \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+$
 $\text{HNO}_3(\ell) = \text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+$
Les bases
 $\text{HS}^-(\text{aq}) = \text{S}^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+$
 $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) = \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+$
 $\text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+$
1. Ce sont des réactions acido-basiques car il y a échange de proton.
- a. Acide : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$ et base : $\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq})$.
- Acide : $\text{HF}(\text{g})$ et base : $\text{ClO}^-(\text{aq})$.
- Acide : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$ et base : $\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$.
- a. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+$ et
 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{H}^+$
- $\text{HF}(\text{g}) = \text{F}^-(\text{aq}) + \text{H}^+$ et $\text{HClO}(\text{aq}) = \text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+$
- $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+$ et
 $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{H}^+$
- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq}) = \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-(\text{aq}) + \text{H}^+$

Tableau - Savoir s'autoévaluer 2.

Espèce acide	Espèce basique	Couple acide / base	Demi-équation acido-basique
acide acétique	ion acétate	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+$
ion ammonium	ammoniac	$\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{NH}_4^+(\text{aq}) = \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}^+$
ion oxonium	eau	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{H}^+$
eau	ion hydroxyde	$\text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{HO}^-(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+$

6.



7. 1. $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$. 2. $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) = \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+$

3. $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) = \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+$

4. Il est à la fois acide et base.

8. 1. a. $\text{HBO}_2(\text{aq}) / \text{BO}_2^-(\text{aq})$

b. $\text{NH}_3\text{OH}^+(\text{aq}) / \text{NH}_2\text{OH}(\text{aq})$

c. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) / \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{aq})$

d. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) / \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-(\text{aq})$

e. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+(\text{aq}) / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2(\text{aq})$

2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2(\text{aq})$
 $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+(\text{aq})$

$\text{NH}_3\text{OH}^+(\text{aq}) + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{aq})$

$\rightarrow \text{NH}_2\text{OH}(\text{aq}) + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})$

9. 1. a. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+(\text{aq}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{H}^+$

b. $\text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+$

c. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
 $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

2. a. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{aq}) + \text{H}^+ = \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

b. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$
 $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$

10. 1. a. $\text{HNO}_2(\text{aq}) = \text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+$

b. $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+(\text{aq})$

2. $\text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$

11. 1. a. $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$
 $\rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$

b. $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{aq}) + \text{HCit}(\text{aq})$
 $\rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+(\text{aq}) + \text{Cit}^-(\text{aq})$

2. Par action d'un acide, la triméthylamine se transforme en ion triméthylammonium soluble dans l'eau : les odeurs désagréables disparaissent.

12. 1. $\text{HS}^-(\text{aq}) + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$

$\text{BO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+ = \text{HBO}_2(\text{aq})$; $\text{HF}(\text{aq}) = \text{F}^-(\text{aq}) + \text{H}^+$

2. a. $\text{HF}(\text{aq}) + \text{HS}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{F}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$

b. $\text{HF}(\text{aq}) + \text{BO}_2^-(\text{aq}) \rightarrow \text{F}^-(\text{aq}) + \text{HBO}_2(\text{aq})$

13. 1. $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$

et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$

2. $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

3. L'acidité diminue et $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ peu soluble, s'échappe sous forme gazeuse.

14.

1. $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ et $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$

2. $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$
 Le dioxyde de carbone est transformé en ion hydrogénécarbonate : les vaches « dégonflent ».

15. 1. Cette réaction met en jeu un transfert de protons.

2. $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{H}^+$

3. $\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) = \text{HSO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+$

16.

1. $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \xrightarrow{\text{eau}} \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

2. $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$

17. 1. $\text{HBO}_2(\text{aq}) = \text{BO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+$

2. Réaction acido-basique :

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{BO}_2^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{HBO}_2(\text{aq})$

3. Tableau d'avancement : voir ci-dessous

D'où les concentrations finales :

$$[\text{BO}_2^-] = \frac{n_f}{V_1 + V_2} = \frac{0,125 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{HBO}_2] = \frac{0,625 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}} = 6,25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = 7,50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

18.

1. Pipettes graduées de 25 mL ou burettes graduées.

2. $\text{AH}(\text{aq}) = \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}^+$

et $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{H}^+$

3. $\text{AH}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{A}^-(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq})$

4. Tableau d'avancement : voir page suivante.

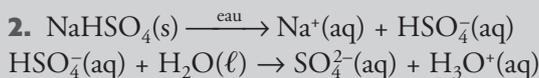
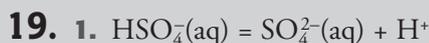
D'où les concentrations finales :

$$[\text{AH}] = \frac{n_f}{V_1 + V_2} = \frac{8 \times 10^{-4}}{35,0 \times 10^{-3}} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{A}^-] = [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = \frac{x_{\text{max}}}{V_1 + V_2} = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Tableau 17. 3.

Équation	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	+	BO_2^-	\rightarrow	CH_3CO_2^-	+	HBO_2
Quantités (mmol)	$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})$		$n(\text{BO}_2^-)$		$n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$		$n(\text{HBO}_2)$
apportées	$C_1 \cdot V_1 = 0,625$		$C_2 \cdot V_2 = 0,750$		0		0
en cours	$0,625 - x$		$0,750 - x$		x		x
finales	0		0,125		$x_{\text{max}} = 0,625$		$x_{\text{max}} = 0,625$



3. n_0 (dans 500 g de poudre) = $\frac{P \cdot m}{M} = 0,741 \text{ mol}$.

Le solvant étant en excès, il ne reste plus d'ion hydrogénéosulfate en solution. Ils ont réagi pour donner des ions oxonium et sulfate en quantités égales telles que :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{SO}_4^{2-}) = n_0.$$

Ces quantités sont contenues dans le volume

$$V = 50 \text{ m}^3 = 5,0 \times 10^4 \text{ L} \text{ donc :}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{n_0}{V} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$



2. a. jaune avec l'eau distillée ; **b.** rouge avec l'acide.

3. a. $n_0 = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} = \frac{P \cdot d \cdot \mu_{\text{eau}} \cdot V_0}{M(\text{HCl})}$

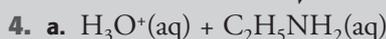
$$C = \frac{n_0}{V} = \frac{0,370 \times 1,19 \times 1,0 \times 10^{-3} \times 5,0}{36,5 \times 1 \text{ 000}} = 0,060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b. Le solvant eau étant en excès, il ne reste plus d'acide chlorhydrique en solution et donc :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{Cl}^-) = n_0.$$

Ces quantités sont contenues dans le volume V donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{n_0}{V} = 0,060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$



b. Tableau : voir ci-dessous.

D'où les concentrations finales :

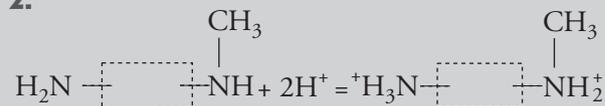
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_f}{V_1 + V_2} = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{45,0 \times 10^{-3}} = 2,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+] = \frac{x_{\text{max}}}{V_1 + V_2} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C \cdot V_1}{V_1 + V_2} = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

21. 1. C'est un acide.

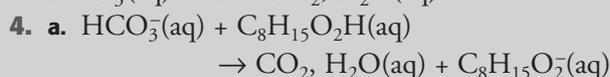
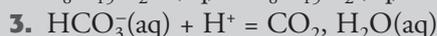
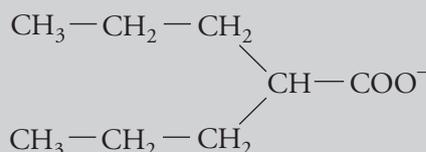
2.



22. 1. Excrété : évacué par l'organisme.

Perfusion intraveineuse : injection lente et continue d'une solution à l'intérieur des veines.

2. a.



b. Le médicament est excrété sous forme ionique.

23. Intoxication médicamenteuse par une base

1. Principe actif : c'est la substance (contenue dans un médicament) possédant des propriétés pharmacologiques à la base de l'effet thérapeutique.

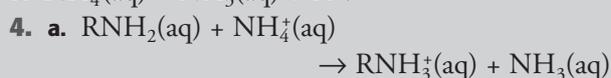
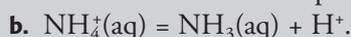
Logorrhée : flux de paroles.

Acouphènes : sensation auditive anormale.

Excrétion : élimination en dehors de l'organisme.



3. a. C'est un acide car il peut libérer un proton.



b. L'anesthésique est excrété sous forme ionique.

24. 1. L'eau se colore en violet : c'est la forme A^- qui est présente.

2. Porter des gants et des lunettes de protection (corrosive).

Tableau **18. 4.**

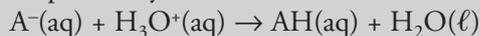
Équation	AH	+	CH_3NH_2	→	A^-	+	CH_3NH_3^+
Quantités (mol)	$n(\text{AH})$		$n(\text{CH}_3\text{NH}_2)$		$n(\text{A}^-)$		$n(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)$
apportées	$C_1 \cdot V_1 = 19 \times 10^{-3}$		$C_2 \cdot V_2 = 1,15 \times 10^{-3}$		0		0
en cours	$19 \times 10^{-3} - x$		$1,15 \times 10^{-3} - x$		x		x
finales	8×10^{-4}		0		$x_{\text{max}} = 1,15 \times 10^{-3}$		$x_{\text{max}} = 1,15 \times 10^{-3}$

Tableau **20. 4. b.**

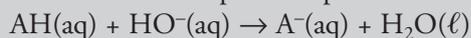
Équation	H_3O^+	+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	→	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	+	H_2O
Quantités (mol)	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$		$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$		$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+)$		solvant
apportées	$C \cdot V_1 = 1,5 \times 10^{-3}$		$C_2 \cdot V_2 = 0,50 \times 10^{-3}$		0		excès
en cours	$1,5 \times 10^{-3} - x$		$0,50 \times 10^{-3} - x$		x		excès
finales	$1,0 \times 10^{-3}$		0		$x_{\text{max}} = 0,50 \times 10^{-3}$		excès

3. $V_0 = 8,3$ mL. Prélever 8,3 mL à la pipette graduée de 10,0 mL. Les introduire dans une fiole jaugée de 100,0 mL contenant environ 50 mL d'eau distillée. Boucher. Homogénéiser.

4. Lorsque la solution devient jaune, le bleu de bromophénol s'y trouve sous la forme AH. Donc :



5. Il faut refaire passer sous la forme A^- avec une solution de soude par exemple :



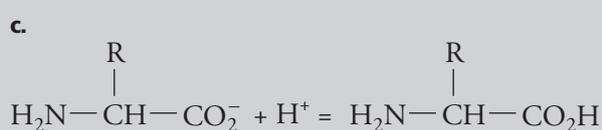
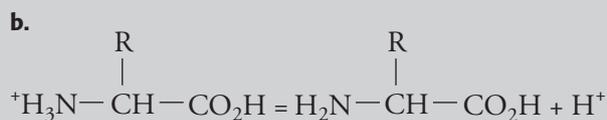
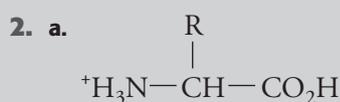
25.

1. a. $R-NH_2(aq) + H^+ = R-NH_3^+(aq)$ et $R'-CO_2H(aq) = R'-CO_2^-(aq) + H^+$

b. $R-NH_3^+(aq)$ et $R'-CO_2H(aq)$.

c. $R-NH_2(aq)$ et $R'-CO_2^-(aq)$.

d. $R-NH_2(aq) + R'-CO_2H(aq) \rightarrow R-NH_3^+(aq) + R'-CO_2^-(aq)$.



3. Ils sont à la fois acide et base.

26. 1. *Miscibles* : qui peuvent se mélanger.

Polaire : une molécule est polaire lorsque le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec le barycentre des charges négatives. *Alcaline* : basique.

2. La queue lipophile a des affinités avec la tache et décolle la salissure pendant que la tête hydrophile s'associe à l'eau de rinçage. La salissure est alors décollée de la surface à nettoyer.

3. a. $R-CO_2H(aq) / R-CO_2^-(aq)$

b. $R-CO_2^-(aq) + H_2O(\ell) \rightarrow R-CO_2H(aq) + OH^-(aq)$

4. a. $R-NH_4^+(aq) / R-NH_3(aq)$

b. $R-NH_4^+(aq) + H_2O(\ell) \rightarrow R-NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$

5. a. $^-O_2C-CH_2-NH^+(CH_3)_2(aq) / ^-O_2C-CH_2-N(CH_3)_2(aq)$

b. $HO_2C-CH_2-NH^+(CH_3)_2(aq) / ^-O_2C-CH_2-NH^+(CH_3)_2(aq)$

c. En milieu acide, les sels sont sous la forme cationique $HO_2C-CH_2-NH^+(CH_3)_2(aq)$. En milieu basique, ils sont sous la forme anionique $^-O_2C-CH_2-N(CH_3)_2(aq)$.

27. 1. a. $HT(\ell)$.

b. $HT(\ell) + HO^-(aq) \rightarrow T^-(aq) + H_2O(\ell)$

c. C'est un indicateur coloré.

2. a. $HT(\ell) \rightarrow HT(s)$

b. $CO_2, H_2O(aq) + T^-(aq) \rightarrow HCO_3^-(aq) + HT(\ell)$

c. $HT(s)$ est une poudre blanche et $HT(\ell)$ est incolore.

28. 1. $HO_2C-CO_2^-$ et $^-O_2C-CO_2^-$

2. a. $HO_2C-CO_2H / HO_2C-CO_2^-$ et $HO_2C-CO_2^- / ^-O_2C-CO_2^-$

b. $HO_2C-CO_2^-$

29. 1. NH_4^+ . 2. NH_4^+ / NH_3 et HNO_3 / NO_3^-

3. a. $SO_2, H_2O / HSO_4^-$ et HSO_4^- / SO_4^{2-}

b. $H_3PO_4 / H_2PO_4^-$; $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ et HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}

30. 1. a. $C_8H_7O_2CO_2H(aq) / C_8H_7O_2CO_2^-(aq)$

b. $HCO_3^-(aq) / CO_2, H_2O(aq)$

c. $C_8H_7O_2CO_2H(aq) + HCO_3^-(aq) \rightarrow C_8H_7O_2CO_2^-(aq) + CO_2, H_2O(aq)$

d. $CO_2, H_2O(aq)$ s'échappe sous la forme de $CO_2(g)$.

2. a. Voir tableau ci-dessous.

$$n(\text{asp}) = \frac{m(\text{asp})}{M(\text{asp})} = \frac{500 \times 10^{-3}}{180} = 2,78 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

et $n(HCO_3^-) = c_1 \cdot V_1 = 0,5 \times 10 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ est bien en excès.

b. Il a suffi de mesurer à l'éprouvette.

$$3. n(CO_2) = \frac{P(CO_2) \cdot V}{RT} = \frac{3,00 \times 10^{-4}}{299 \times 8,31} \cdot P(CO_2) = 1,21 \times 10^{-7} \times P(CO_2)$$

4. En lisant sur la courbe : $n(CO_2)_f = 2,55 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

5. En utilisant le tableau d'avancement établi : $n(\text{asp})_{\text{consommé}} = n(\text{asp})_i - n(\text{asp})_f = x_{\text{max}} = n(CO_2)_f$.

$$6. m(\text{asp})_i = n(\text{asp})_{\text{consommé}} \times M(\text{asp}) = n(CO_2)_f \times M(\text{asp}) = 459 \text{ mg}$$

Remarque à l'attention du professeur : il n'est pas surprenant de ne pas trouver la valeur 500 mg car on est en présence d'un tampon et le $CO_2(g)$ ne se dégage pas entièrement (une partie reste en solution).

Tableau 30. 2. a.

Équation chimique		$C_9H_8O_4$	+	HCO_3^-	=	$C_9H_7O_4^-$	+	CO_2	+	H_2O
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)								
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$n(\text{asp})_i$		$C_1 \cdot V_1$		0		0		bcp
État intermédiaire	x	$n(\text{asp})_i - x$		$C_1 \cdot V_1 - x$		x		x		bcp
État final	$x_f = x_{\text{max}}$	$n(\text{asp})_i - x_{\text{max}}$		$C_1 \cdot V_1 - x_{\text{max}}$		x_{max}		x_{max}		bcp

Énoncés

1. Q.C.M.

Donner la ou les, bonne(s) réponse(s) :

1. Un acide est :
 - a. une espèce moléculaire ; b. susceptible de céder un proton ; c. susceptible de capter un proton.
2. Un ampholyte est une espèce qui :
 - a. est à la fois un acide et une base ; b. appartient à deux couples acide / base ; c. désigne un couple acide / base dont les deux espèces n'ont pas la même couleur.
3. Une demi-équation acido-basique :
 - a. caractérise un couple acide / base ; b. correspond à une équation de réaction non équilibrée ; c. est une écriture formelle ; d. met en jeu deux espèces conjuguées.
4. Une réaction acido-basique met en jeu :
 - a. un transfert de protons ; b. un acide et une base ; c. deux couples acido-basiques.

2. Vrai ou faux ?

Les propositions suivantes sont-elles exactes ? Rectifier celles qui sont inexactes.

1. Un indicateur coloré est constitué par un acide fortement coloré.
2. Une base est une espèce susceptible de capter un proton.
3. Le proton existe en solution aqueuse.
4. La molécule d'eau constitue l'acide au sens de BRØNSTED du couple $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$.
5. L'ammoniac est un acide au sens de BRØNSTED.

3. Réactions acido-basiques

1. Parmi les réactions dont les équations sont données ci-dessous, quelles sont celles qui sont des réactions acido-basiques ? Pourquoi ?

- a. $\text{HClO}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- b. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3(\ell) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{OH}(\ell)$
- c. $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{NH}_2(\ell) \rightarrow \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq})$
- d. $\text{CH}_3\text{O}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\ell) + \text{HO}^-(\text{aq})$
- e. $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq}) \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}(\text{aq})$

2. Pour les réactions acido-basiques, citer les couples acide / base intervenant et donner les demi-équations acido-basiques correspondantes.

4. Demi-équations acido-basiques

1. Écrire les demi-équations acido-basiques correspondant aux couples suivants :
 - a. $\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$; b. $\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^-$;
 - c. $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$; d. HCN / CN^- ; e. $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$
2. En déduire l'équation de la réaction qui peut se produire entre l'acide du couple a. et la base du couple b., puis entre l'acide du couple d. et la base du couple e.

5. Indicateur coloré acido-basique

Le bleu de bromothymol est un indicateur coloré acido-basique. Il peut exister sous deux formes acide / base

conjuguées : l'une, de formule brute $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$, est jaune en solution aqueuse, et l'autre de formule brute $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}^-$ est bleue en solution aqueuse.

1. Indiquer quelle est la forme acide, que l'on notera HIn par la suite, et quelle est la forme basique de cet indicateur, que l'on notera In⁻.
2. Soit une solution de la forme basique In⁻. On ajoute à un peu de cette solution une solution de potasse $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ de façon que les ions hydroxyde soient en excès.
 - a. Que va-t-il se passer ? Écrire l'équation de la réaction correspondante éventuelle.
 - b. Quelle est la couleur finale du mélange ?
3. On ajoute à un peu de cette solution une solution d'acide sulfurique, de façon que les ions oxonium soient en excès.
 - a. Quelle est la formule brute de l'acide sulfurique ? Quelle est la composition d'une solution aqueuse d'acide sulfurique ?
 - b. Que va-t-il se passer ? Écrire l'équation de la réaction correspondante éventuelle.
 - c. Quelle est la couleur finale du mélange ?
 - d. Proposer un moyen de retrouver la couleur initiale.

6. Eau gazeuse

1. L'étiquette d'une eau minérale indique la présence de nombreuses espèces ioniques, cationiques ou anioniques. Les espèces anioniques qu'elle contient sont les ions fluorure, chlorure, sulfate et « bicarbonate ».

- a. Les ions bicarbonate sont en fait des ions hydrogénéocarbonate. Donner la formule de tous les anions présents dans cette eau minérale.
 - b. Tous ces anions ont des propriétés basiques au sens de BRØNSTED. Rappeler ce que cela signifie puis donner les formules de leurs acides conjugués.
 - c. L'ion hydrogénéocarbonate est une espèce ampholyte. Rappeler ce que cela signifie.
2. Lorsqu'on ajoute du jus de citron à cette eau minérale, il se produit une effervescence.

Le jus de citron est constitué d'acide citrique. Quel est le gaz qui se dégage lors de cette addition ? Proposer une explication en précisant le rôle joué par les ions hydrogénéocarbonate.

7. Équations de réactions acido-basiques

L'acide chlorique a pour formule HClO_2 , l'acide hypoiodique a pour formule HIO. L'éthanamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ est une base au sens de BRØNSTED.

1. Écrire les demi-équations acido-basiques correspondants à ces espèces et préciser, à chaque fois, le couple acide / base mis en jeu.
2. En déduire l'équation de la réaction acido-basique qui se produit entre l'acide chlorique et :
 - a. l'ion hypoiodite ; b. l'éthanamine.

8. Solution d'acétate de sodium

L'acétate de sodium est un solide ionique blanc de formule $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$.

1. Écrire l'équation de la réaction de dissolution dans l'eau de ce solide ionique.

2. Comment doit-on procéder pour préparer $V_0 = 100,0$ mL d'une solution d'acétate de sodium de concentration $C_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? Décrire soigneusement la préparation de cette solution.

3. On mélange $V = 25,0$ mL de cette solution avec $V' = 75,0$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C' = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

a. Quelle est la composition d'une solution d'acide chlorhydrique ?

b. Quelle est la réaction qui se produit lors du mélange ? Écrire son équation.

c. Quel est le réactif limitant ? d. Quelle est la composition finale de la solution, en quantités de matière ?

9. Ammoniac et acide nitrique

On considère un volume $V = 20,0$ mL de solution d'acide nitrique de concentration $C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Quelle est la composition de la solution d'acide nitrique ?

2. Une solution S' d'ammoniac de concentration $C' = 0,060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ peut être obtenue par dissolution dans l'eau d'ammoniac gazeux $\text{NH}_3(\text{g})$. Quel est le volume de ce gaz nécessaire pour obtenir un volume de solution $V' = 30,0$ mL dans les conditions de température et de pression telles que le volume molaire des gaz vaut $V_m = 25,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$?

3. On mélange le volume V de solution d'acide nitrique avec le volume v' de S' .

a. Quelle est la réaction qui se produit lors du mélange ? Écrire son équation.

b. Déterminer la composition finale de la solution en concentrations.

10. Lessive de soude

La lessive de soude est un produit vendu comme décapant. Elle est constituée par une solution concentrée d'hydroxyde de sodium.

1. Quel(s) pictogramme(s) va-t-on trouver sur son emballage ? Quelles sont les précautions à prendre lors de sa manipulation ?

2. On lit sur l'étiquette d'une bouteille de lessive de soude : densité $d = 1,3$ et contient 30 % en masse d'hydroxyde de sodium.

a. Donner la formule de l'hydroxyde de sodium.

b. Quelle est la concentration C_{com} de la solution commerciale ?

c. Comment doit-on procéder pour préparer 1,000 L de solution diluée S de concentration $C = 0,080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? Décrire soigneusement la préparation.

3. On introduit 10,0 mL de solution d'acide acétique de concentration $C' = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un volume $V = 15,0$ mL de solution S .

a. Quelle est la réaction qui se produit ? Écrire son équation.

b. Quel est le réactif limitant ? c. Déterminer la composition finale du mélange ainsi réalisé en quantités de matière.

11. Acide salicylique et ammoniac

L'acide salicylique a pour formule brute $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$.

1. Quelle est la formule brute de sa base conjuguée ? Écrire la demi-équation acido-basique correspondante.

2. On considère un volume $V = 20,0$ mL de solution d'acide salicylique de concentration $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

a. Que se passerait-il si on lui ajoutait de l'acide chlorhydrique ?

b. En fait, on lui ajoute un volume $v' = 10,0$ mL de solution d'ammoniac de concentration

$C' = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Quelle est la réaction qui se produit ? Écrire son équation.

c. Déterminer la composition finale du mélange obtenu, en concentrations.

12. Arc en ciel chimique

Un chimiste dispose de solutions de deux indicateurs colorés : la phénolphaléine, dont la forme acide HIn_1 est incolore et la forme basique In_1^- rose fuschia ; le bleu de bromothymol dont la forme acide HIn_2 est jaune et la forme basique In_2^- bleue. La solution de phénolphaléine dont il dispose est incolore et celle de bleu de bromothymol est jaune. Il dispose aussi d'une solution d'acide chlorhydrique et d'une solution de soude. Toutes ces solutions sont à la même concentration.

1. Donner la couleur et la composition de ces deux dernières solutions.

2. Il mélange deux solutions incolores et obtient une solution rose fuschia. Il verse cette solution rose fuschia dans une autre solution incolore et observe la décoloration totale du mélange obtenu. Interpréter et préciser quelles sont les solutions qu'il a dû utiliser.

3. Comment devrait-il procéder (solutions à utiliser et proportions du mélange) pour obtenir une solution de couleur verte ?

13. Une odeur désagréable

L'acide hexanoïque $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ est appelé également acide caproïque car il possède une forte odeur de bouc (*caper*, latin : bouc). Ses propriétés acido-basiques sont dues à l'hydrogène représenté en caractère gras.

On fait réagir cet acide avec les ions hydroxyde $\text{HO}^-(\text{aq})$ contenus dans la soude.

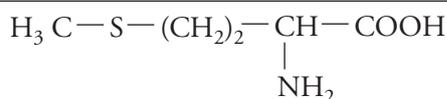
1. Écrire les demi-équations acido-basiques relatives à chaque espèce.

2. En déduire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide caproïque et les ions hydroxyde.

14. L'origine des protons

Dans l'organisme, les protons proviennent essentiellement de deux sources : les acides apportés par notre alimentation et les acides aminés soufrés issus des protéines. Par exemple, l'acide citrique (noté H_3B pour simplifier), présent dans les agrumes, donne des protons par dissociation dans le tractus intestinal (pH alcalin). Les acides aminés, tels que la méthionine (*doc. 1*) par exemple, représentent une source plus importante de protons. En effet, dans le foie, leur atome de soufre est oxydé en acide sulfurique, qui par dissociation, donne naissance à des protons et des anions sulfate.

L'acidification des urines est alors possible : le pH se stabilisant entre 5,4 et 6,2.



Doc. 1. Formule semi-développée de la méthionine.

1. a. Quel est la base conjuguée de l'acide citrique ?
- b. Que signifie « pH alcalin » ?
- c. Montrer que l'acide citrique libère des protons dans l'intestin.
2. a. Les ions sulfate ont pour formule $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$: quelle est la formule de l'acide sulfurique ?
- b. Pourquoi le pH des urines diminue-t-il ?

Corrigés

1. 1. b. ; 2. a., b. ; 3. a., c., d. ; 4. a., c.

2. 1. Un indicateur coloré est constitué par un couple acide / base dont les deux formes conjuguées n'ont pas la même teinte.

3. Le proton n'existe pas en solution aqueuse.

4. La molécule d'eau constitue la base du couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$.

5. L'ammoniac est une base au sens de BRØNSTED.

3. 1. Réactions acido-basiques car mettant en jeu des transferts de protons : a., c., d.

2. a. $\text{HClO} / \text{ClO}^- : \text{HClO} = \text{H}^+ + \text{ClO}^-$

b. $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^- : \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HO}^-$

c. $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^- : \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

d. $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3^+ = \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2$

e. $\text{CH}_3\text{OH} / \text{CH}_3\text{O}^- : \text{CH}_3\text{OH} = \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$

f. $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^- : \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HO}^-$

4. 1. a. $\text{HNO}_3 = \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$

b. $\text{HCO}_2\text{H} = \text{H}^+ + \text{HCO}_2^-$

c. $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

d. $\text{HCN} = \text{H}^+ + \text{CN}^-$ e. $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HO}^-$

2. $\text{HNO}_3 + \text{HCO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{HCO}_2\text{H}$

$\text{HCN} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}$

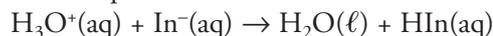
5. 1. $\text{HIn} : \text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S} ; \text{In}^- : \text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}^-$

2. a. L'ion potassium est indifférent, les deux espèces en présence, In^- et HO^- , sont des bases au sens de BRØNSTED et peuvent toutes deux capter un proton : il ne peut donc rien se passer.

b. Le mélange est bleu, couleur de In^- .

3. a. La formule brute de l'acide sulfurique s'écrit H_2SO_4 . Une solution aqueuse d'acide sulfurique contient des ions oxonium H_3O^+ et sulfate SO_4^{2-} .

b. Les ions oxonium acide réagissent avec la base In^- selon l'équation :



c. La solution obtenue a la couleur de la forme HIn , c'est-à-dire jaune, puisque les ions oxonium sont en excès.

d. Il suffirait d'ajouter un excès d'ions hydroxyde pour qu'ils réagissent les ions oxonium et les molécules HIn .

6. 1. a. ion fluorure : F^- ; ion chlorure Cl^- ; ion sulfate SO_4^{2-} ; ion hydrogencarbonate HCO_3^- .

b. Une base est une espèce chimique susceptible de capter au moins un proton. L'acide conjugué de ces

bases a donc pour formule respectivement : HF ; HCl ; HSO_4^- ; CO_2 , H_2O .

c. Une espèce ampholyte est une espèce chimique susceptible de capter un proton et d'en libérer un : elle appartient donc à deux couples acide / base.

2. Lors de l'addition d'acide citrique, l'effervescence observée est due à un dégagement de dioxyde de carbone. Sa formation résulte de la réaction acido-basique qui se produit lors de cette addition entre l'ion hydrogencarbonate, qui se comporte ici comme une base, et l'acide citrique.

7. 1. $\text{HClO}_2 = \text{H}^+ + \text{ClO}_2^- : \text{HClO}_2 / \text{ClO}_2^-$

$\text{HIO} = \text{H}^+ + \text{IO}^- : \text{HIO} / \text{IO}^-$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ = \text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$

2. a. $\text{HClO}_2 + \text{IO}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{HIO}$

b. $\text{HClO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$

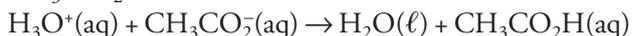
8. 1. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}(\text{s}) \xrightarrow{\text{eau}} \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{Na}^+(\text{aq})$

2. La masse d'acétate de sodium à peser vaut $m = C_0 \cdot M \cdot V_0 = 0,205 \text{ g}$.

Ce solide est introduit dans une fiole jaugée de 100 mL à l'aide d'un entonnoir à solide, rincé à l'eau distillée (on récupère dans la fiole les eaux de rinçage) on ajoute de l'eau distillée, on bouche avec un bouchon et on agite pour dissoudre tout le solide puis on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

3. a. $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

b. Réaction entre l'acide ion oxonium et la base acétate CH_3CO_2^- :



c. Quantités initiales des réactifs :

$$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = C' \cdot V' = 1,50 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$n_0(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = n_0(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}) = C_0 \cdot V_0 = 6,25 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Le réactif limitant est donc l'ion acétate.

d. Quantité finales des constituants du système :

$$n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = n_0(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) - x_{\text{max}} = 0 \text{ mol, soit}$$

$$x_{\text{max}} = n_0(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) ;$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - x_{\text{max}} = n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - n_0(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 9 \times 10^{-4} \text{ mol} ;$$

$$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = x_{\text{max}} = n_0(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 6,25 \times 10^{-4} \text{ mol} ;$$

$$n(\text{Cl}^-) = n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,50 \times 10^{-3} \text{ mol et}$$

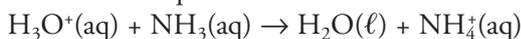
$$n(\text{Na}^+) = n_0(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 6,25 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

9. 1. a. $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$

2. Le volume V_G de gaz nécessaire vaut

$$V_G = C' \cdot V' \cdot V_m = 4,5 \times 10^{-2} \text{ L}$$

3. a. Réaction entre l'acide ion oxonium et la base ammoniac d'équation :



b. $n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = C \cdot V = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol},$

$n_0(\text{NH}_3) = C' \cdot V' = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol} : \text{l'ammoniac est le réactif limitant.}$

$$n(\text{NH}_3) = n_0(\text{NH}_3) - x_{\text{max}} = 0 \text{ mol, soit } x_{\text{max}} = n_0(\text{NH}_3),$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - x_{\text{max}} = n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - n_0(\text{NH}_3) = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} ;$$

$$n(\text{NH}_4^+) = x_{\text{max}} = n_0(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol} ;$$

$$n(\text{NO}_3^-) = n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

D'où les concentrations :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = n(\text{H}_3\text{O}^+) / (V + V') = 4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$[\text{NH}_4^+] = n(\text{NH}_4^+) / (V + V') = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{NO}_3^-] = n(\text{NO}_3^-) / (V + V') = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

10. 1. On trouve le pictogramme corrosif : il faut mettre des gants et des lunettes de protection lors de sa manipulation.

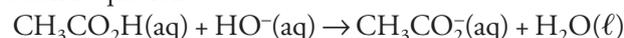
2. a. NaOH(s).

$$b. C_{\text{com}} = n(\text{NaOH}) / V_{\text{sol}} = m(\text{NaOH}) / (M(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{sol}}) \\ = P \cdot m_{\text{sol}} / (M(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{sol}}) = P \cdot \mu_{\text{eau}} \cdot d / M(\text{NaOH})$$

soit $C_{\text{com}} = 9,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c. Le volume de solution commerciale à prélever vaut $V_{\text{com}} = C \cdot V / C_{\text{com}} = 8,2 \text{ mL}$. Ce volume est prélevé à l'aide d'une pipette graduée munie d'un pipeteur ou d'une propipette, il est introduit dans une fiole jaugée de 1,000 L contenant déjà de l'eau distillée, on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, on bouche avec un bouchon et on homogénéise.

3. a. L'acide acétique réagit avec la base ion hydroxyde selon l'équation :



b. Quantités initiales des réactifs :

$$n_0(\text{HO}^-) = C \cdot V = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$n_0(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = C' \cdot V' = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Le réactif limitant est donc l'acide acétique.

c. Quantités finales des constituants du système :

$$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = n_0(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) - x_{\text{max}} = 0 \text{ mol}, \text{ soit}$$

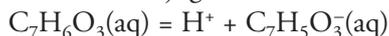
$$x_{\text{max}} = n_0(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H});$$

$$n(\text{HO}^-) = n_0(\text{HO}^-) - x_{\text{max}} \\ = n_0(\text{HO}^-) - n_0(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = 7 \times 10^{-4} \text{ mol};$$

$$n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = x_{\text{max}} = n_0(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol};$$

$$n(\text{Na}^+) = n_0(\text{HO}^-) = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

11. 1. L'acide salicylique peut libérer un proton H^+ pour donner sa base conjuguée de formule $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$



2. a. Une solution d'acide chlorhydrique contient l'acide ion oxonium et l'ion chlorure indifférent. L'acide salicylique et l'ion oxonium sont tous deux capables de céder un proton : il n'y a aucun échange possible entre eux : il ne se produit aucune réaction.

b. La base ammoniac réagit avec l'acide salicylique selon l'équation :



c. Quantités initiales des réactifs :

$$n_0(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3) = C \cdot V = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$n_0(\text{NH}_3) = C' \cdot V' = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Le réactif limitant est donc l'acide salicylique.

Quantités finales des constituants du système :

$$n(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3) = n_0(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3) - x_{\text{max}} = 0,$$

$$\text{soit } x_{\text{max}} = n_0(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3);$$

$$n(\text{NH}_3) = n_0(\text{NH}_3) - x_{\text{max}} = n_0(\text{NH}_3) - n_0(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3) \\ = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol};$$

$$n(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-) = x_{\text{max}} = n_0(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3) = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol};$$

$$n(\text{NH}_4^+) = n_0(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3) = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

D'où les concentrations :

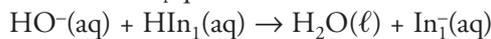
$$[\text{NH}_3] = n(\text{NH}_3) / (V + V') = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3] = [\text{NH}_4^+]$$

$$= n_0(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3) / (V + V') = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

12. 1. Les solutions d'acide chlorhydrique et de soude sont incolores.

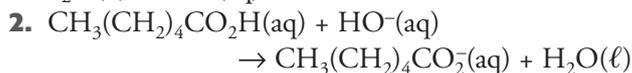
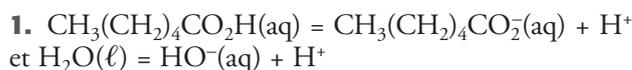
2. Les deux premières solutions utilisées sont la solution de soude et la solution de phénolphaléine, qui contient la forme acide HIn_1 : il se produit, lors de leur mélange, une réaction acido-basique entre la base ion hydroxyde et l'acide HIn_1 qui conduit à la formation de In_1^- selon :



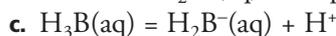
Lors de la décoloration qui suit, il a dû ajouter la solution d'acide chlorhydrique de façon à consommer totalement les ions hydroxyde et les ions In_1^- , et à obtenir de nouveau leur acide conjugué HIn_1 .

3. Pour obtenir une solution de couleur verte, il faut qu'il obtienne un mélange des formes HIn_2 et In_2^- . Il dispose d'une solution jaune de HIn_2 . Il faut qu'il mélange une quantité d'ion hydroxyde et la quantité double de HIn_2 . Puisque les solutions ont la même concentration, il faut mélanger un volume V de soude et $2V$ de solution de bleu de bromothymol.

13.



14. 1. a. $\text{H}_2\text{B}^-(\text{aq})$. **b.** pH basique.



b. Les H^+ libérés acidifient le milieu.

Bibliographie

Ouvrages

• *Chimie II PCSI*, A. DURUPHTY, M. GIACINO, A. JAUBERT et C. MESNIL, Collection H-Prépa, Hachette, 2003.

• *Document d'accompagnement du nouveau programme de chimie de Première S*, G.T.D., Ministère de l'Éducation Nationale.

• *Dictionnaire des Sciences de la Vie et de la Terre*, M. BREUIL, Nathan, 1997.

• *Atlas de poche de physiologie*, S. SILBERNAGL et A. DESPOPOULOS, Flammarion Médecine Sciences, 1985.

• *Physiopathologie et terminologie médicale*, A. GODRIE, Nathan, 2003.

• *Le savoir des plantes*, P. LASZLO, Ellipses, 2000.

• *Molécules au quotidien*, P. ATKINS, Interéditions, 1989.

• *Les secrets de la casserole*, H. THIS, Belin, 1993.

Revue

• « Les propriétés acido-basiques des composés organiques », *Actualité Chimique*, Mai 2000.

• « Le rôle du proton dans les réactions chimiques en solution », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 635, Juin 1981.

- « La science dans votre assiette : jeux de couleur avec les anthocyanes », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 822, Mars 2000.
- « La sécurité en chimie », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 829, Décembre 2000.

Sites Internet

<http://le-village.iframe.com/okapi/fra4.htm>

<http://www.tc.gc.ca/canutec/fr/articles/documents/acide.htm>

<http://www.chem-inst-can.org/new/experiments/fredcabb.html>

http://www.ame.Ir.org/publications/dechets/toxiques/fichprod/fich_a.htm

<http://www.schoolnet.ca/general/mondechimie/f/pages.html>

<http://www.educnet.education.fr>

<http://www.pharmacorama.com>

<http://www.ednes.com/gds/ph1.htm>

<http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/amind.htm>

http://www.nirgal.net/ori_life2.html

<http://www.bibl.ulaval.ca/ress/chimietables.html>

Réactions d'oxydoréduction

chapitre

7

chimie

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

I. La mesure en chimie

Contenus

4.2. Réactions d'oxydoréduction

- Exemples de réactions d'oxydoréduction comme réactions impliquant des transferts d'électrons.
- À partir de l'écriture de chacune des réactions, faire émerger, dans des cas simples, la définition d'un oxydant et d'un réducteur.
- Couple oxydant / réducteur.
- Mise en évidence de la nécessité d'une méthode et d'un formalisme pour écrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction.
- Utilisation du tableau périodique pour donner des exemples de réducteurs (les métaux) et d'oxydants parmi les non-métaux (dihalogènes et dioxygène).

Connaissances et savoir-faire exigibles

- Définir un oxydant et un réducteur.
- Reconnaître l'oxydant et le réducteur de quelques couples :
 - $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$,
 - $\text{M}^{n+}(\text{aq}) / \text{M}(\text{s})$,
 - $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$,
 - $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$,
 - $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$,
 - $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$
- Savoir écrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction.

Exemples d'activités

- *Montrer le passage réciproque de l'oxydant au réducteur en caractérisant l'oxydant ou le réducteur formé.*
- *Oxydants et réducteurs contenus dans des produits de la vie courante : eau de Javel, eau oxygénée, acide ascorbique, etc.*
- *Définir un oxydant et un réducteur.*

Commentaires

La réaction chimique s'écrit encore, comme en classe de Seconde, avec pour symbolisme la simple flèche \rightarrow . Dans les exemples choisis pour illustrer les réactions d'oxydoréduction, les transformations impliquant une seule réaction doivent être « totales » afin d'être parfaitement traduites par le symbolisme de la simple flèche. C'est de ces exemples, lors de l'écriture des réactions d'oxydoréduction, qu'émerge la définition d'un oxydant ou d'un réducteur et que le couple oxydant / réducteur est introduit (les concepts de couple acide / base et de couple oxydant / réducteur étant unifiés à travers le concept plus général de transfert de particules).

Concernant les réactions d'oxydoréduction, la même démarche que pour les réactions acido-basiques est employée ; les exemples doivent être soigneusement choisis selon une progression. Sur un exemple simple, par exemple cation métallique / métal, il est possible de faire émerger que les transferts de particules sont des transferts d'électrons (un ou plusieurs électrons).

L'enseignant est vigilant sur les notations et insiste sur le fait que les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse.

Un lien est fait avec le programme de SVT en mentionnant des couples redox tels que : $\text{NAD}^+ / \text{NADH}$, $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$, Pyruvate / Lactate, etc.

La notion de « force » d'un oxydant ou d'un réducteur n'est pas abordée en classe de Première.

Le formalisme proposé pour écrire une demi-équation d'oxydoréduction concernant un couple donné, fait appel au signe égal =

Le couple oxydant / réducteur est défini par l'écriture formelle : oxydant + $n e^-$ = réducteur.

L'équation de la réaction (issue des deux demi-équations) continue de s'écrire, avec pour symbolisme la simple flèche \rightarrow

Cette partie convient particulièrement pour réinvestir les comportements de sécurité et de protection de l'environnement à partir des manipulations et des lectures d'étiquettes des « produits » utilisés. Elle convient également pour provoquer la réflexion des élèves sur l'utilisation raisonnée des produits courants présentant un danger.

Activités préparatoires

- A.**
- Un tube à essai.
 - Un morceau de fil de cuivre.
 - Une solution de nitrate d'argent à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- B.**
- Deux tubes à essai.
 - Un bouchon adapté aux tubes à essai.
 - Une spatule.
 - Une pipette simple munie d'un pipeteur.
 - Une allumette.
 - De la grenaille de zinc.
 - Une solution d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - Une solution d'hydroxyde de sodium à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Cours

> Activité 1

- Un entonnoir tulipe.
- Un bécher.
- Un support avec noix et pince.
- Deux tubes à essai et un porte-tubes.
- Une pipette simple.
- De la ouate.
- De la limaille de fer.
- Une solution de sulfate de cuivre(II) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'hydroxyde de sodium à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

> Activité 3

- Deux tubes à essai.
- Un bouchon adapté aux tubes à essai.
- Deux pipettes simples.
- Un pipeteur.
- Solution de chlorure de fer(III) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Solution d'iodure de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Cyclohexane.
- Solution d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Rechercher et expérimenter

Pour chaque binôme

- Six tubes à essai et un porte-tubes.
- Un tube à dégagement droit adaptable sur un tube à essai.
- Une pince en bois.
- Une pipette simple.
- Un pipeteur.
- Un bouchon adapté aux tubes à essai.
- Une spatule.
- Une petite boîte d'allumettes.
- De la limaille de fer.
- Une solution d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'hydroxyde de sodium à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de diiode à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'iodure de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'iodure de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Une solution d'eau de Javel à douze degrés chlorométriques diluée 10 fois.
- De l'empois d'amidon.
- De l'eau oxygénée à 10 volumes.
- Une solution de vitamine C obtenue en dissolvant un comprimé broyé de vitamine C dans environ 100 mL d'eau distillée.

Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

Les activités A et B proposent la réalisation et l'analyse de réactions d'oxydoréduction déjà rencontrées. Elles s'accompagnent d'un questionnement conduisant à la découverte de la nature des particules échangées.

La réaction entre le cuivre et les ions argent(I) est très visuelle, elle permet de présenter une réaction d'oxydo-réduction mettant en jeu un métal et un cation métallique.

La réaction B met en jeu la réaction entre un métal, le zinc, et les ions oxonium apportés par la solution d'acide chlorhydrique.

Les résultats obtenus dans ces activités seront exploités de façon plus approfondie dans la suite du cours.

Cours

1. Comment définir un oxydant ou un réducteur ?

L'activité 1 permet de présenter une jolie expérience de cours qui peut être aisément exploitée par l'ensemble car les produits peuvent être caractérisés et on visualise la consommation des ions Cu^{2+} par la disparition de la couleur qu'ils confèrent à la solution.

La caractérisation des produits permet d'écrire l'équation de la réaction.

L'activité 2 va permettre aux élèves de schématiser les transformations étudiées et de déterminer la nature des particules transférées et le sens de ce transfert. Le professeur peut leur demander de rechercher si, dans la transformation réalisée, le fer a perdu, ou gagné, des électrons, des protons ou des neutrons et de même pour les ions Cu^{2+} .

Lorsqu'ils ont répondu à ces questions, on peut leur demander de schématiser la transformation subie par ces espèces. Le professeur doit alors bien insister sur le caractère formel des écritures proposées et bien insister sur le fait que les électrons n'existent pas en solution aqueuse et ne doivent donc pas apparaître dans des équations de réactions.

Il conclut en généralisant et en définissant les termes réactions d'oxydoréduction, oxydant et réducteur.

Il peut, à ce niveau, faire le parallèle avec les réactions acido-basiques qui ont été étudiées lors du chapitre précédent et présenter le concept plus général de transfert de particules.

Notons que cette notion est encore plus générale puisqu'elle correspond aussi aux réactions de complexation (particule échangée entité centrale ou ligand) et aux

c. Le dichlore est un gaz très corrosif et dangereux. Il est produit par la réaction entre les ions hypochlorite et chlorure en milieu acide. C'est la réaction qui se produit lorsqu'on ajoute un produit acide à de l'eau de Javel.

2. Comment déterminer leur caractère oxydant ou réducteur ?

2.1. L'acide chlorhydrique

Il faut attirer l'attention des élèves sur les précautions à prendre lors de la caractérisation du dihydrogène, moins dense que l'air : il faut attendre un moment avec le tube à essai retourné au-dessus pour éviter la formation de mélange tonnant et, lors de la caractérisation, il faut retourner le tube au moment de présenter l'allumette enflammée au préalable et diriger l'extrémité du tube contenant le dihydrogène vers un mur ou une fenêtre en prenant bien garde à éviter ses camarades.

Pour caractériser les ions fer(II) formés, il vaut mieux laisser la réaction se poursuivre environ 15 minutes. La solution finale étant encore acide, le précipité d'hydroxyde n'apparaît pas immédiatement et la quantité de soude à ajouter est plus importante que dans les tests classiques de caractérisation.

2.2. Le diiode en solution

L'empois d'amidon permet de caractériser le diiode en solution aqueuse grâce à la coloration bleu-noir que confère à la solution la formation d'un complexe entre le diiode et l'amidon.

Pour rechercher ou vérifier la nature des produits ou vérifier la disparition du diiode, on prélève un peu de la solution obtenue en fin de réaction que l'on répartit dans deux tubes à essai :

* l'addition d'empois d'amidon dans le premier tube permet de montrer que le diiode a été consommé ;

* l'addition de quelques gouttes de solution de soude dans le second permet de caractériser les ions fer(II).

2.3. L'eau de Javel

La manipulation pourra être l'occasion de souligner les risques d'utilisation de l'eau de Javel et le danger de la mélanger à des produits acides. On peut faire boucher le tube à essai avec un bouchon puis faire observer la coloration bleu-noir due à l'interaction entre le diiode formé et l'empois d'amidon ajouté.

2.5. La vitamine C

Broyer dans un mortier un comprimé de vitamine C (*Vitascorbol*, ...) et le dissoudre dans environ 100 mL d'eau distillée.

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

1. 1. L'ion Cu^{2+} est un oxydant car il capte deux électrons au cours de la transformation.

Le plomb métallique est un réducteur car il cède deux électrons au cours de la transformation.

2. L'ion Fe^{3+} est un oxydant car il capte un électron au cours de la transformation.

2. a. Dans le couple $\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) / \text{Hg}(\ell)$, l'oxydant est $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ et le réducteur $\text{Hg}(\ell)$.

b. $\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- = \text{Hg}(\ell)$

3. a. $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- = \text{Ni}(\text{s})$

b. $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ni}(\text{s})$

4. a. $\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) / \text{Ce}^{3+}(\text{aq}) ; \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) / \text{Mg}(\text{s}) ; \text{Al}^{3+}(\text{aq}) / \text{Al}(\text{s})$.

b. $\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + e^- = \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$

$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- = \text{Mg}(\text{s})$

$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 e^- = \text{Al}(\text{s})$

c. Le réducteur conjugué du cation $\text{H}^+(\text{aq})$ est le dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$

$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- = \text{H}_2(\text{g})$

5. a. C'est une réaction d'oxydoréduction car elle met en jeu un transfert d'électrons entre $\text{Ag}^+(\text{aq})$ et $\text{Zn}(\text{s})$.

b. Ce n'est pas une réaction d'oxydoréduction car elle ne met pas en jeu un transfert d'électrons entre ses réactifs.

6. $\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$

7. a. $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^- = \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 e^- = \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$

b. $2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{4+}(\text{aq})$

8. a. $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^- = \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

b. $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

c. $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) + 2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

Exercices

1. 1. c. Par définition. **2. a.** Par définition.

2. a. $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ oxydant et $\text{I}^-(\text{aq})$ réducteur.

b. $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ réducteur et $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$ oxydant.

c. $\text{Au}^{3+}(\text{aq})$ oxydant et $\text{Ag}(\text{s})$ réducteur.

d. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$ oxydant et $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ réducteur.

3. 1. Oxydants connus : **b.** ; **c.** ; **d.** ; **g.** ; **h.**

2. b. $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- = \text{Fe}(\text{s})$; **c.** $\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- = \text{Ag}(\text{s})$;

d. $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^- = \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$; **g.** $\text{I}_2(\text{aq}) + 2 e^- = 2 \text{I}^-(\text{aq})$;

h. $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- = \text{H}_2(\text{g})$

4. 1. Réducteurs connus : **a.** ; **b.** ; **e.** ; **f.** ; **i.**

2. a. $\text{Cu}(\text{s}) = 2 e^- + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$;

b. $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) = e^- + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$; **e.** $\text{Fe}(\text{s}) = 2 e^- + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$;

f. $\text{H}_2(\text{g}) = 2 e^- + 2 \text{H}^+(\text{aq})$; **i.** $2 \text{I}^-(\text{aq}) = 2 e^- + \text{I}_2(\text{aq})$

5. b. et **c.** car elles mettent en jeu des transferts d'électrons entre leurs réactifs.

6. 1. C'est une réaction d'oxydoréduction car elle met en jeu un transfert d'électrons entre le sodium Na et l'eau.

2. Le sodium cède des électrons, c'est le réducteur, l'eau capte des électrons, c'est l'oxydant.

7. 1. et **3.** correctes.

2. Une demi-équation d'oxydoréduction fait intervenir **un** couple oxydant / réducteur.

4. Les électrons sont présents dans une demi-équation d'oxydoréduction.

- 8. a.** $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Zn}(\text{s})$;
b. $\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-(\text{aq})$;
c. $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- = \text{Al}(\text{s})$; **d.** $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$.
- 9. 1.** Les ions $\text{H}^+(\text{aq})$ captent des électrons et les atomes de zinc cèdent des électrons.
2. L'oxydant est l'ion $\text{H}^+(\text{aq})$; le réducteur est le zinc métallique.
3. $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$ et $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$.
- 10. 1.** Cette réaction est une réaction d'oxydoréduction puisque les ions argent $\text{Ag}^+(\text{aq})$ sont réduits en atomes d'argent en captant un électron.
2. $\text{Ag}^+(\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s})$ et $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) / \text{Pb}(\text{s})$.
 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s})$; $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Pb}(\text{s})$
3. L'oxydant est l'ion $\text{Ag}^+(\text{aq})$; il est réduit en atome d'argent. Le réducteur est le plomb qui est oxydé en ion $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$.
- 11. 1. a.** La solution aqueuse verdit et un dégagement gazeux se produit à la surface du nickel.
 $2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Ni}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq})$
b. Les ions hydrogène hydratés $\text{H}^+(\text{aq})$ constituent l'oxydant et le nickel le réducteur.
c. Le nickel est situé dans la partie centrale de la Classification ; son caractère réducteur était prévisible.
2. Boucher le tube à essai dans lequel on fait la réaction pendant quelques instants puis l'ouvrir en présentant une flamme : le dihydrogène est identifié par la détonation qui retentit. Prélever un peu de la solution et y introduire avec précaution une solution concentrée d'hydroxyde de sodium : un précipité vert caractéristique des ions nickel(II) se forme.
3. a. L'élément chlore est situé dans la partie droite de la Classification (colonne 17), le corps simple correspondant, le dichlore, est un oxydant.
b. $\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{Ni}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq})$
- 12. 1.** Les couples Ox / Red mis en jeu sont $\text{Au}^{3+}(\text{aq}) / \text{Au}(\text{s})$ et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$
 $\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- = \text{Au}(\text{s})$
 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Zn}(\text{s})$
2. $2 \text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Au}(\text{s}) + 3 \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
3. L'espèce oxydée est le zinc ; l'espèce réduite est l'ion or(III), $\text{Au}^{3+}(\text{aq})$.
- 13. 1.** $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$;
 $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Sn}(\text{s})$; $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- = \text{Al}(\text{s})$.
2. a. $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Sn}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$;
b. $3 \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Al}(\text{s}) \rightarrow 3 \text{Sn}(\text{s}) + 2 \text{Al}^{3+}(\text{aq})$.
3. $\text{Cl}^-(\text{aq})$ et $\text{Al}(\text{s})$ sont deux réducteurs qui ne peuvent que céder des électrons : il ne peut se produire un transfert d'électrons, et donc une réaction d'oxydoréduction, entre eux.
- 14. a.** $2 \text{IO}_3^-(\text{aq}) + 12 \text{H}^+(\text{aq}) + 10 \text{e}^-$
 $= \text{I}_2(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\ell)$;
b. $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$;
c. $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$;
d. $2 \text{HClO}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$
 $= \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

- 15. 1.** $2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 16 \text{H}^+(\text{aq}) + 10 \text{Cl}^-(\text{aq})$
 $\rightarrow 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\ell) + 5 \text{Cl}_2(\text{g})$
2. L'espèce réduite est l'ion permanganate $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ et l'espèce oxydée est l'ion chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$.
3. On ne peut pas remplacer la solution d'acide chlorhydrique par une solution de chlorure de sodium car la réaction nécessite une quantité importante d'ions hydrogène hydratés $\text{H}^+(\text{aq})$ apportés par la solution d'acide chlorhydrique.
- 16. a.** $\text{Fe}(\text{s}) + 2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
b. $\text{I}_2(\text{aq}) + \text{SO}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
 $\rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq})$
c. $2 \text{NO}_3^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{Zn}(\text{s})$
 $\rightarrow 2 \text{NO}(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell) + 3 \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
- 17. 1.** $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^-$
 $= 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
2. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$
 $= \text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
3. $2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 16 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{aq})$
 $\rightarrow 4 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 11 \text{H}_2\text{O}(\ell) + 3 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{aq})$
4. Un alcootest est positif lorsque la teneur en alcool de l'air expiré est suffisante pour réduire les ions dichromate de l'alcootest, responsables de sa couleur orangée, en ions chrome(III) responsables de l'apparition de la coloration verte.
- 18. 1.** Cette réaction est une réaction d'oxydoréduction puisque les ions diammineargent(I) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, résultant de l'association d'ions Ag^+ et de molécules d'ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$, sont réduits en atomes d'argent.
2. L'oxydant est donc l'ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})$ et le réducteur est le glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.
3. L'espèce qui est réduite est donc l'ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})$ et celle qui est oxydée est le glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.
- 19. 1. a.** Les fruits et le miel contiennent du glucose.
b. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq}) + 2 \text{NAD}^+$
 $\rightarrow 2 \text{CH}_3\text{COCO}_2^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{NADH}$
2. a. $\text{CH}_3\text{COCO}_2^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NADH}$
 $= \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{NAD}^+$
b. Les ions pyruvate ont été réduits.
- 20. 1.** $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$ et $\text{Ag}^+(\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s})$.
2. $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$.
3.
- | Équation | $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ | | | |
|---------------------|--|-----------|--------|-------|
| Quantités initiales | $C \cdot V$ | n | 0 | 0 |
| Finales | $C \cdot V - 2x_f = 0$ | $n - x_f$ | $2x_f$ | x_f |
- Le zinc étant en excès, les ions argent(I) constituent le réactif limitant : $x_f = C \cdot V / 2 = 5,0 \times 10^{-3}$ mol.
D'où la masse d'argent déposé en fin de réaction :
 $m(\text{Ag}) = 2 x_f \cdot M(\text{Ag}) = 1,1$ g.
4. La masse de zinc disparue vaut :
 $m(\text{Zn}) = x_f \cdot M(\text{Zn}) = 0,33$ g.

21. 1. La composition d'une solution d'acide sulfurique est : $2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

2. $2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

3.

Équation	$2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$			
Quantités initiales	$C_0 \cdot V$	$n = m / M(\text{Fe})$	0	0
Finales	$C_0 \cdot V - 2x_f$	$n - x_f$	x_f	x_f

* $n_0(\text{H}^+) = C_0 \cdot V = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Si l'ion hydrogène hydraté constitue le réactif limitant : $C_0 \cdot V - 2x_f = 0$, soit $x_{f1} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

* $n = m / M(\text{Fe}) = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Si le fer constitue le réactif limitant : $n - x_f = 0$, soit $x_{f2} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

$x_{f2} < x_{f1}$: le fer est le réactif limitant $x_f = x_{f2}$.

$n(\text{H}_2) = x_f$. D'où $V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \cdot V_m = 0,40 \text{ L}$.

4. $[\text{H}^+] = n(\text{H}^+) / V = (C_0 \cdot V - 2x_f) / V$

$[\text{H}^+] = 5,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$[\text{Fe}^{2+}] = n(\text{Fe}^{2+}) / V = x_f / V = 7,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

22. 1. $2 \text{Al}(\text{s}) + 3 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Cu}(\text{s})$

2.

Équation	$2 \text{Al}(\text{s}) + 3 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Cu}(\text{s})$			
Quantités initiales	m_0 / M	$C_0 \cdot V$	0	0
Finales	$m_0 / M - 2x_f$	$C_0 \cdot V - 3x_f$	$2x_f$	$3x_f$

* $n_0(\text{Cu}^{2+}) = C_0 \cdot V = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Si les ions cuivre(II) constituent le réactif limitant : $C_0 \cdot V - 3x_f = 0$, soit $x_{f1} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

* $n_0(\text{Al}) = m_0 / M(\text{Al}) = 5,9 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Si l'aluminium constitue le réactif limitant :

$n_0(\text{Al}) - 2x_f = 0$, soit $x_{f2} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

$x_{f2} < x_{f1}$: l'aluminium est le réactif limitant $x_f = x_{f2}$.

$[\text{Al}^{3+}] = 2x_f / V = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$[\text{Cu}^{2+}] = (C_0 \cdot V - 3x_f) / V = 4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

23. 1. L'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ constitue à la fois l'oxydant et le réducteur qui réagissent.

2. $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$.

$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$

$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

24. 1. a. Le cuivre est oxydé en ions cuivre(II) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.

b. $2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$

2. a. Soit $n_0(\text{Cu})$ la quantité de cuivre qui va être oxydé et m la masse de cuivre correspondante : $n_0(\text{Cu}) = m / M(\text{Cu})$

Équation	$2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$			
Quantités initiales	$C \cdot V$	$n_0(\text{Cu})$	0	0
Finales	$C \cdot V - 2x_f$	$n_0(\text{Cu}) - x_f$	$2x_f$	x_f

La masse maximale m de cuivre a été oxydée lorsque tous les ions fer(III) ont été réduits :

$C \cdot V - 2x_f = 0$ soit $x_f = C \cdot V / 2$.

D'où $m = C \cdot V \cdot M(\text{Cu}) / 2 = 17,3 \text{ g}$.

b. $\mu(\text{Cu}) = m / V(\text{Cu}) = m / (e \cdot S)$ où S est la surface de cuivre correspondante.

D'où $S = m / (\mu(\text{Cu}) \cdot e) = 5,5 \times 10^2 \text{ cm}^2$.

25. 1. $2 \text{ClO}^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$.

$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$

2. Le dichlore $\text{Cl}_2(\text{g})$ constitue alors l'oxydant et le réducteur qui réagissent.

3. Le volume $V = 250 \text{ mL}$ étant égal au quart d'un litre : $V(\text{Cl}_2) = 48 / 4 = 12 \text{ L}$.

4. Pour transformer tout le dichlore en eau de Javel, les ions hydroxyde doivent être en excès.

Voir tableau ci-dessous.

$x_f = n(\text{Cl}_2) = V(\text{Cl}_2) \cdot P / (R \cdot T) = 0,53 \text{ mol}$.

$[\text{ClO}^-] = [\text{Cl}^-] = x_f / V = 2,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

26. 1. Les ions étain(II) réagissent avec les ions hydroxyde pour donner un précipité blanc d'hydroxyde d'étain(II) selon l'équation :

$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s})$

2. Le dépôt noir observé dans la deuxième expérience est constitué d'étain métallique.

Les ions fer(II) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ sont caractérisés à la fin de cette expérience par la formation du précipité vert d'hydroxyde de fer(II) lors de l'addition de la solution d'hydroxyde de sodium.

$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{Sn}(\text{s}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

3. Les ions étain(II) constituent l'oxydant dans cette réaction : ils sont réduits.

Le couple oxydant / réducteur mis en jeu est le couple $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Sn}(\text{s})$ de demi-équation d'oxydoréduction :

$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Sn}(\text{s})$

27. 1. $\text{Br}^- = \text{Br} + \text{e}^-$

Il s'agit d'une oxydation.

C'est une réaction photochimique car elle se produit sous l'effet de la lumière. La photosynthèse est un autre exemple de réaction photochimique.

2. $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$

L'argent est réduit lors de la formation de l'image latente.

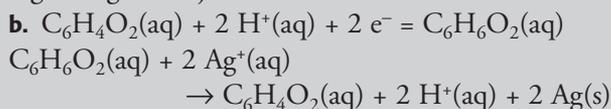
3. Plus la lumière est intense, plus l'énergie lumineuse reçue est importante. L'avancement de la réaction est

Tableau **25. 4.**

Équation	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$				
Quantités initiales	$n(\text{Cl}_2)$	excès	0	0	grande
Finales	$n(\text{Cl}_2) - x_f = 0$	excès	x_f	x_f	grande

contrôlé par l'énergie lumineuse reçue. Quand l'intensité de la lumière croît, la quantité d'ions bromure oxydés, la quantité d'atomes d'argent formés et la taille des agrégats de ces atomes d'argent augmentent. Les zones les plus éclairées sont les plus sombres sur le négatif.

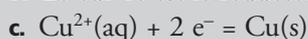
4. a. Lors de la révélation, d'autres ions Ag^+ sont réduits ; l'hydroquinone réagit donc avec les ions argent Ag^+ : elle joue le rôle de réducteur.



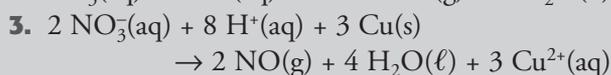
28. (type baccalauréat)

1. a. Le cuivre est oxydé en ions cuivre(II) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ par les ions nitrate en milieu acide. Les ions cuivre(II) formés sont responsables du bleuissement de la solution.

b. Le cuivre est le réducteur qui a été oxydé.



2. a. Les ions nitrate $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ constituent l'oxydant. Ils ont été réduits.



4. La réaction nécessite une quantité importante d'ions hydrogène hydratés $\text{H}^+(\text{aq})$ qui sont apportés par la solution d'acide nitrique et qui ne le seraient pas par une solution de nitrate de potassium.

5. a. Soit $n_0(\text{Cu})$ la quantité de cuivre oxydé et m la masse de cuivre correspondante :

$$n_0(\text{Cu}) = m / M(\text{Cu}).$$

L'avancement final x_f se déduit de la masse m de cuivre qui a été oxydé (voir tableau ci-dessous) :

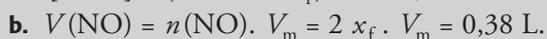
$$m / M(\text{Cu}) - 3 x_f = 0$$

$$\text{soit } x_f = m / (3M(\text{Cu})) = 7,9 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Les concentrations finales des ions cuivre(II) et des ions nitrate dans la solution s'en déduisent :

$$[\text{Cu}^{2+}] = 3 x_f / V = 4,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{NO}_3^-] = (C \cdot V - 2 x_f) / V = 0,97 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$



2. Un couple oxydant / réducteur est constitué de :

a. deux espèces conjuguées ; **b.** d'un oxydant et d'un réducteur ; **c.** d'un métal et d'une espèce dissoute.

3. Des éléments de la partie droite de la Classification :

a. correspondent à des atomes qui ont tendance à gagner des électrons ; **b.** sont des oxydants ; **c.** correspondent à des corps simples oxydants.

2. Vrai ou faux

Les propositions suivantes sont-elles exactes ? Rectifier celles qui sont fausses.

1. Une réaction d'oxydoréduction est une réaction de transfert électronique.

2. Le réducteur est réduit au cours d'une réaction d'oxydoréduction.

3. Tous les réducteurs sont des métaux.

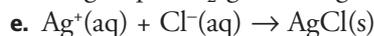
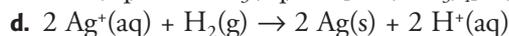
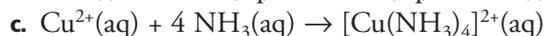
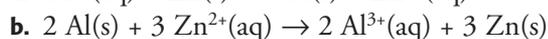
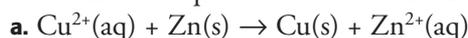
4. Une réaction d'oxydoréduction entre un métal et un cation métallique en solution libère des électrons dans la solution.

5. Dans le couple $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$, le dihydrogène est l'oxydant.

6. Dans le couple $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, Fe^{2+} est le réducteur.

3. Réactions d'oxydoréduction

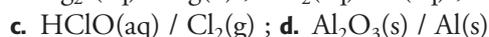
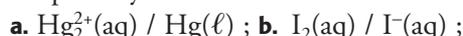
On donne les équations de réaction suivante :



Parmi les réactions ci-dessus, quelles sont celles qui sont des réactions d'oxydoréduction ? Pourquoi ?

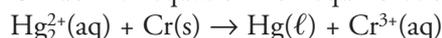
4. Demi-équations d'oxydoréduction

Établir les demi-équations d'oxydoréduction des couples oxydant / réducteur suivants :



5. Couples oxydant / réducteur

On donne l'équation non équilibrée suivante :



1. Parmi les réactifs, préciser qui est l'oxydant et qui est le réducteur.

2. Donner les couples oxydant / réducteur mis en jeu et établir leur demi-équation d'oxydoréduction.

3. Ajuster les nombres stœchiométriques de cette équation.

6. Eau oxygénée

1. Le peroxyde d'hydrogène, ou eau oxygénée, est l'oxydant du couple $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$.

Exercices complémentaires

Énoncés

1. Q.C.M.

Donner la ou les, bonne(s) réponse(s) :

1. Une réaction d'oxydoréduction est une réaction chimique qui :

a. met en jeu des transferts d'électrons ; **b.** met en jeu des transferts de protons ; **c.** met en jeu des transferts d'oxygène.

Tableau 28. 5. a.

Équation	$2 \text{NO}_3^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell) + 3 \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$					
Quantités initiales	$C \cdot V$	excès	$n_0(\text{Cu})$	0	grande	0
Finales	$C \cdot V - 2x_f$	excès	$n_0(\text{Cu}) - 3x_f$	$2x_f$	grande	$3x_f$

Écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.

2. Le peroxyde d'hydrogène oxyde les ions iode en diiode. Écrire l'équation de la réaction correspondante. Doit-on ajouter de l'acide sulfurique à la solution ? Pourquoi ?

7. Équations de réaction

Établir l'équation de la réaction qui se produit entre :

- a.** l'ion iode et l'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$;
b. l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ et l'ion fer(III) Fe^{3+} .

Préciser dans chaque cas la nature de l'oxydant et celle du réducteur.

Données : couples oxydant / réducteur :



8. Dioxyde de soufre

On considère un volume $V = 100,0$ mL d'une solution de dioxyde de soufre de concentration

$C = 1,5 \times 10^{-2}$ mol \cdot L $^{-1}$. On lui ajoute un volume $V' = 150,0$ mL d'une solution de diiode de concentration $C' = 1,2 \times 10^{-2}$ mol \cdot L $^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit. Quel est le rôle joué par le dioxyde de soufre ?

2. Quel est l'avancement maximal de la réaction pour le système considéré ?

3. Déterminer la composition finale, en concentrations, de la solution.

Données : couples oxydant / réducteur $I_2(aq) / I^-(aq)$; $SO_2(aq) / SO_4^{2-}(aq)$.

9. Oxydation de l'ion iode

Le dibrome est l'oxydant du couple Br_2 / Br^- .

1. Quelle est la place de l'élément brome dans la Classification ? Peut-on prévoir le caractère oxydant du corps simple correspondant à ce seul élément ?

2. En solution aqueuse, le dibrome oxyde les ions iode en diiode. Écrire l'équation de la réaction correspondante.

3. On mélange un volume $V_1 = 20,0$ mL d'une solution de dibrome avec $V_2 = 30,0$ mL d'une solution d'iode de potassium à la concentration $C_2 = 0,10$ mol \cdot L $^{-1}$. On obtient une solution contenant du diiode à la concentration $C = 0,020$ mol \cdot L $^{-1}$.

a. Quel est l'avancement maximal de la réaction ?

b. Identifier le réactif limitant.

4. a. Quelle est la concentration finale des ions bromure formés dans le mélange ?

b. Quelle est la concentration initiale C_1 de la solution de dibrome ?

10. Les couples du fer

Les ions fer(II) Fe^{2+} appartiennent à deux couples oxydant / réducteur : $Fe^{2+}(aq) / Fe(s)$ et $Fe^{3+}(aq) / Fe^{2+}(aq)$.

1. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes. Pourquoi dit-on que l'ion fer(II) est un ampholyte ?

2. On considère une solution de sulfate de fer(III), $2 Fe^{3+}(aq) + 3 SO_4^{2-}(aq)$ de concentration

$C = 2,2 \times 10^{-2}$ mol \cdot L $^{-1}$. Quelle est la concentration en ions fer(III) de cette solution ?

3. On introduit une masse $m' = 0,051$ g de limaille de fer dans un volume $V = 50,0$ mL de la solution de sulfate de fer(III).

a. Quelle est la réaction qui se produit ? Écrire son équation.

b. Quelle est la composition finale, en quantités de matière, du mélange réactionnel ?

11. Réaction entre les ions dichromate et iode

1. Les ions dichromate sont l'oxydant du couple $Cr_2O_7^{2-}(aq) / Cr^{3+}(aq)$. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.

2. Écrire l'équation de la réaction d'oxydation des ions iode en diiode par les ions dichromate.

3. a. Pourquoi a-t-on acidifié la solution de dichromate de potassium ?

b. Quelle est la composition finale, en concentrations de la solution ?

Corrigés

1. 1. a. ; 2. a. et b. ; 3. a. et c.

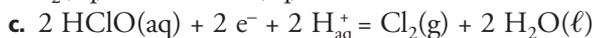
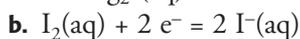
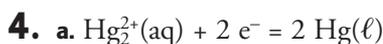
2. 2. Le réducteur est oxydé au cours d'une réaction d'oxydoréduction.

3. Tous les métaux sont des réducteurs.

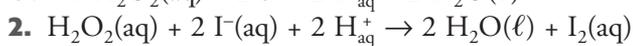
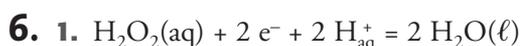
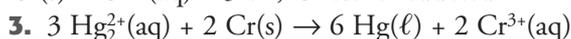
4. Une réaction d'oxydoréduction entre un métal et un cation métallique est une réaction d'échange d'électrons entre le métal et le cation métallique.

5. Dans le couple $H_2(g) / H^+(aq)$, le dihydrogène H_2 est le réducteur.

3. Réactions d'oxydoréduction : **a., b., d.** Ce sont des réactions au cours desquelles des électrons sont échangés entre les réactifs.



5. 1. et 2. $Hg_2^{2+}(aq) + 2 e^- = 2 Hg(\ell)$; Hg_2^{2+} est l'oxydant
 $Cr(s) = Cr^{3+}(aq) + 3 e^-$; Cr est le réducteur



La réaction nécessite des protons solvatés : il faut donc ajouter de l'acide sulfurique, $2 H_{aq}^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$, à la solution.

7. a. $S_2O_8^{2-}(aq) + 2 I^-(aq) \rightarrow 2 SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$
oxydant : $S_2O_8^{2-}$ et réducteur I^- .

b. $2 Fe^{3+}(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2 Fe^{2+}(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$
oxydant : Fe^{3+} et réducteur $S_2O_3^{2-}$.

8. 1. $SO_2(aq) + I_2(aq) \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + 4 H_{aq}^+ + 2 I^-(aq)$
le dioxyde de soufre est le réducteur.

2. $n(SO_2) = n_0(SO_2) - x = CV - x = 1,5 \times 10^{-3} - x$
 $n(I_2) = n_0(I_2) - x = C' \cdot V' - x = 1,8 \times 10^{-3} - x$
D'où $x_{max} = 1,5 \times 10^{-3}$ mol.

3. La composition finale de la solution s'en déduit :
 $n(SO_2) = 0$ mol, $[SO_2] = 0$ mol \cdot L $^{-1}$;

$$n(\text{I}_2) = 3 \times 10^{-4} \text{ mol}, [\text{I}_2] = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = x_{\text{max}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

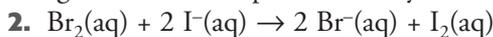
$$n(\text{H}_{\text{aq}}^+) = 4 x_{\text{max}} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$[\text{H}^+] = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$n(\text{I}^-) = 2 x_{\text{max}} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$[\text{I}^-] = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

9. 1. L'élément brome est un halogène et appartient à la 17^e colonne. Les corps purs constitués d'un seul halogène ont un comportement oxydant.



$$3. \text{a. } n_{\text{f}}(\text{Br}_2) = n_0(\text{Br}_2) - x_{\text{max}} = C_1 \cdot V_1 - x_{\text{max}};$$

$$n_{\text{f}}(\text{I}^-) = n_0(\text{I}^-) - 2 x_{\text{max}} = C_2 \cdot V_2 - 2 x_{\text{max}}$$

$$= 3,0 \times 10^{-3} - 2 x_{\text{max}};$$

$$n_{\text{f}}(\text{I}_2) = x_{\text{max}} = C \cdot (V_1 + V_2) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

$$\text{b. D'où } n_{\text{f}}(\text{I}^-) = 3,0 \times 10^{-3} - 2 x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Le dibrome est donc le réactif limitant : $n_{\text{f}}(\text{Br}_2) = 0 \text{ mol}$.

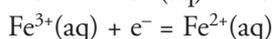
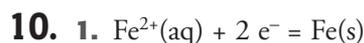
$$4. \text{a. } n_{\text{f}}(\text{Br}^-) = 2 x_{\text{max}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol soit}$$

$$[\text{Br}^-]_{\text{f}} = 2 x_{\text{max}} / (V_1 + V_2) = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{b. } n_{\text{f}}(\text{Br}_2) = n_0(\text{Br}_2) - x_{\text{max}} = C_1 \cdot V_1 - x_{\text{max}} = 0 \text{ soit}$$

$$n_0(\text{Br}_2) = x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

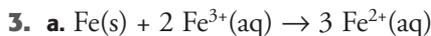
$$\text{et } [\text{Br}_2] = x_{\text{max}} / V_1 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$



L'ion fer(II) Fe^{2+} est un ampholyte car c'est une espèce chimique qui est l'oxydant d'un couple,

$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}(\text{s})$ et le réducteur d'un autre couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$

$$2. [\text{Fe}^{3+}] = 2 C = 4,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$



$$\text{b. } n_0(\text{Fe}) = m / M(\text{Fe}) = 0,051 / 55,8 = 9,1 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_0(\text{Fe}^{3+}) = 2 C \cdot V = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{f}}(\text{Fe}) = n_0(\text{Fe}) - x_{\text{max}} = 9,1 \times 10^{-4} - x_{\text{max}} \text{ soit si Fe est}$$

$$\text{le réactif limitant } x_{1\text{max}} = 9,1 \times 10^{-4} \text{ mol};$$

$$n_{\text{f}}(\text{Fe}^{3+}) = n_0(\text{Fe}^{3+}) - 2 x_{\text{max}} = 2,2 \times 10^{-3} - 2 x_{\text{max}} \text{ soit si}$$

$$\text{Fe}^{3+} \text{ est le réactif limitant } x_{2\text{max}} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

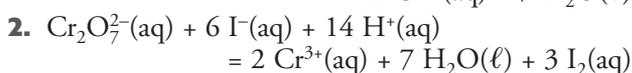
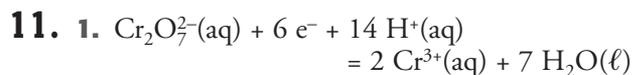
$x_{2\text{max}} > x_{1\text{max}}$: le fer métallique est donc le réactif limitant.

$$n_{\text{f}}(\text{Fe}) = 0 \text{ mol};$$

$$n_{\text{f}}(\text{Fe}^{3+}) = n_0(\text{Fe}^{3+}) - 2 x_{\text{max}}$$

$$= 2,2 \times 10^{-3} - 2 \times 9,1 \times 10^{-4} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol};$$

$$n_{\text{f}}(\text{Fe}^{2+}) = 3 x_{\text{max}} = 3 \times 9,1 \times 10^{-4} = 2,7 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$



Il y a consommation de protons hydratés lors de la réaction (14 H^+ consommés pour 1 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) : il est donc nécessaire d'apporter des protons hydratés ; c'est ce qui est fait lorsqu'on acidifie la solution de dichromate de potassium.

$$3. n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = C \cdot V = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol};$$

$$n_0(\text{I}^-) = C' \cdot V' = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol};$$

$$n_{\text{f}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - x_{\text{max}} = 2,5 \times 10^{-4} - x_{\text{max}} \text{ soit}$$

$$\text{si } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ est le réactif limitant } x_{1\text{max}} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol};$$

$$n_{\text{f}}(\text{I}^-) = n_0(\text{I}^-) - 6 x_{\text{max}} = 4,0 \times 10^{-4} - 6 x_{\text{max}} \text{ soit si } \text{I}^- \text{ est}$$

$$\text{le réactif limitant } x_{2\text{max}} = 6,7 \times 10^{-5} \text{ mol};$$

$x_{2\text{max}} < x_{1\text{max}}$: l'ion iodure est donc le réactif limitant.

$$n_{\text{f}}(\text{I}^-) = 0 \text{ mol}, [\text{I}^-] = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$n_{\text{f}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - x_{\text{max}} = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$\text{soit } [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = (n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - x_{\text{max}}) / (V_1 + V_2)$$

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

$$n_{\text{f}}(\text{Cr}^{3+}) = 2 x_{\text{max}} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$\text{soit } [\text{Cr}^{3+}] = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$n_{\text{f}}(\text{I}_2) = 3 x_{\text{max}} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$\text{soit } [\text{I}_2] = 4,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Bibliographie

Ouvrages

- *Chimie 2, 1^{re} année PCSI*, A. DURUPHTY, J. ESTIENNE, M. GIACINO, A. JAUBERT et C. MESNIL, Collection H-Prepa, Hachette, 2003.

- *L'oxydoréduction, concepts et expériences*, J. SARRAZIN, M. VERDAGUER, Ellipses, 1991.

- Document d'accompagnement du nouveau programme de chimie de Première S G.T.D. Ministère de l'Éducation Nationale.

Reuves

- « La sécurité en chimie », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 829, décembre 2000.

- « Remarques sur la présentation unitaire des transferts », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 807, octobre 1998.

- *Actualité chimique*, octobre 2000.

Sites Internet

- sur les dangers des oxydants

<http://assodis.free.fr/cla5.html>

- sur les désinfectants

<http://www.fao.org/DOCREP/004/T0587F/T0587F05.html>

- sur les anti-oxydants

<http://www.santepublique.ch/dossiers/additifs4/html>

<http://science-citoyen.u-strasbg.fr/dossiers/additifs/html/anti-oxydants.html>

- sur l'aspect oxydoréduction et métabolisme

<http://membres.lycos.fr/acell/energie2.htm>

http://wikibooks.org/wiki/Les_principales_voies_du_metabolisme

Dosages directs

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

I. La mesure en chimie

D. Comment déterminer des quantités de matière en solution à l'aide d'une réaction chimique ?

3. Dosages (ou titrages) directs

Dans cette partie l'objectif est le dosage, centré sur l'acquisition de la notion d'équivalence ; les réactions chimiques proposées prises dans les domaines de l'acido-basicité et de l'oxydoréduction servent de support à ces dosages.

Contenus

- La réaction chimique comme outil de détermination des quantités de matière.
- Utilisation d'un tableau décrivant l'évolution du système au cours du dosage.
- Équivalence lors d'un dosage.

Connaissances et savoir-faire exigibles

- Savoir définir l'équivalence lors d'un dosage.
- En déduire la quantité de matière du réactif dosé.
- Estimer la précision du dosage (justification du nombre de chiffres significatifs employés).

Exemples d'activités

- *Utiliser la conductimétrie pour le dosage d'un détartrant par une solution de soude ou d'un déboucheur d'évier par une solution de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique).*
- *Dosage des ions fer(II) par les ions permanganate en milieu acide, ou du diiode par les ions thiosulfate.*
- *Intervalle de confiance d'une mesure en vue d'estimer la précision d'un dosage.*

Commentaires

Lors d'un dosage, à chaque ajout de réactif titrant, l'avancement atteint dans l'état final est maximal.

La valeur limite, notée x_{eq} , correspond à l'état où le réactif titrant et le réactif titré sont tous deux intégralement consommés.

L'équivalence est définie comme l'état du système dans lequel le réactif titré devient le réactif limitant alors qu'avant l'équivalence le réactif limitant était le réactif titrant.

La quantité de matière du réactif titré est déduite du tableau décrivant l'évolution du système au cours du dosage.

La dépendance de la conductance avec la concentration de l'espèce ionique à doser est affine (dans certaines limites). Cette caractéristique a, entre autres, motivé le choix de la conductimétrie comme technique de dosage. La courbe de dosage (sous réserve de pouvoir négliger la dilution) se présente alors comme une suite de segments de droite dont la rupture de pente permet de déterminer l'équivalence.

En classe de Première, seuls des dosages mettant en jeu des électrolytes forts (et donc totalement dissociés dans l'eau) sont proposés.

Matériel

Activités préparatoires

A. Avancement d'une réaction

- Une burette graduée et son support.
- Trois erlenmeyers avec un bouchon adapté.
- Une pipette jaugée de 25,0 mL.
- Solution de sulfate de fer(II) à $4,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acidifiée à l'acide sulfurique.
- Solution de permanganate de potassium à $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

B. Évolution d'un système et mesure de sa conductance

- Un agitateur magnétique et un barreau aimanté.
- Un voltmètre et un ampèremètre.
- Des fils électriques.
- Une cellule conductimétrique constituée de deux plaques parallèles en cuivre ou en acier inoxydable. De nombreux fournisseurs de matériel scolaire en proposent avec un support adapté.
- Un G.B.F.
- Deux béchers.
- Une pipette jaugée de 1,0 mL munie d'un pipeteur adaptée ou d'une propipette.
- Une fiole jaugée de 100,0 mL.
- Une solution d'acide chlorhydrique à $0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'hydroxyde de sodium à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- De l'eau distillée.

Cours

> Activité 1

- Une burette graduée et son support.
- Un agitateur magnétique et un barreau aimanté.
- Un voltmètre et un ampèremètre.
- Un G.B.F.
- Des fils électriques.
- Une cellule conductimétrique.
- Un bécher.
- Une fiole jaugée de 100,0 mL.
- Une solution d'acide chlorhydrique à $0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'hydroxyde de sodium à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Rechercher et expérimenter

2.1. Dosage colorimétrique du diiode

- Quatre tubes à essai et un porte-tubes.
- Une burette graduée de 25,0 mL avec son support.
- Un agitateur magnétique et son barreau aimanté.
- Deux erlenmeyers.
- Une pipette jaugée de 20,0 mL et une propipette ou un pipeteur.
- Une pissette d'eau distillée.
- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution environ $0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en diiode et environ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en iodure de potassium.
- Une solution d'iodure de potassium à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- De l'empois d'amidon.

On peut doser une solution de Lugol, préparation antiseptique vendue en pharmacie qui est $0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en iodure de potassium et $0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en diiode.

2.2. Dosage conductimétrique

- Une burette graduée et son support.
 - Une fiole jaugée de 100,0 mL.
 - Un agitateur magnétique et son barreau aimanté.
 - Un G.B.F.
 - Un voltmètre et un ampèremètre.
 - Des fils électriques.
 - Une cellule conductimétrique.
 - Un liquide déboucheur d'évier : préférer ceux qui fournissent l'indication du pourcentage massique en hydroxyde de sodium, ce qui pourra permettre une vérification expérimentale de ce titre.
- Prévoir une solution de ce liquide diluée 500 fois à l'avance (prévoir 150 mL par binôme).
- Une solution d'acide chlorhydrique à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

Elles introduisent deux des principales parties du cours. La première permet aux élèves une approche d'un système dont la composition va être progressivement modifiée. Elle permet de revoir la notion de réactif limitant, très importante pour la définition de l'équivalence. La seconde permet de revoir le montage correspondant aux mesures conductimétriques et de consta-

ter expérimentalement que la variation de conductance due à la dilution est négligeable devant la variation de conductance due à une réaction chimique mettant en jeu des espèces ioniques. Ces deux expériences permettent de démarrer les deux grandes parties du cours relatif aux titrages.

Pour l'activité préparatoire B, le G.B.F. est utilisé avec une fréquence de 250 Hz avec une tension délivrée telle que la tension efficace U_{eff} aux bornes de la cellule vaille 1,0 V. Ainsi, avec $G = I_{\text{eff}} / U_{\text{eff}}$, la valeur lue à l'ampèremètre donne directement la conductance (en S si I est obtenu en A mais plutôt en mS car I est obtenu en mA).

Il sera nécessaire de réajuster la valeur de U_{eff} lors des ajouts de soude à l'aide du bouton de réglage de la tension de sortie du G.B.F.

Cours

1. Comment évolue un système lors de l'addition d'un de ses réactifs ?

Nous avons choisi d'étudier la notion d'évolution de système par addition d'un réactif d'un système mettant en jeu un réactif coloré, l'ion permanganate, dont la consommation totale s'accompagne d'une décoloration : l'élève peut donc « voir » le changement de la nature du réactif limitant selon la composition initiale du système. Cela permet de concentrer son attention sur l'aspect changement de réactif limitant et de ne pas avoir à étudier en plus d'emblée l'aspect évolution de la conductance.

Cette étude est réalisée en cours.

La méthode employée est classique :

- écriture de l'équation de la réaction ;
- détermination des quantités des réactifs apportées dans l'état initial et ce, pour deux compositions différentes du système ;
- détermination de la quantité des espèces mises en jeu en cours de transformation, pour bien insister sur l'expression générale de la quantité en tenant compte du nombre stœchiométrique ;
- détermination de la quantité des espèces mises en jeu en fin de transformation en traduisant la consommation totale du réactif limitant.

Le professeur peut faire remarquer aux élèves que l'état final d'un système est le même selon qu'on a ajouté, à une quantité donnée $n_0(\text{Fe}^{2+})$ de réactif initial Fe^{2+} , une même quantité globale $n_1(\text{MnO}_4^-)$ en une étape ou en deux étapes.

Les deux cas étudiés correspondant à des réactifs limitants différents, la question de la détermination du volume de solution de permanganate de potassium à ajouter lors du changement de la nature du réactif limitant vient très naturellement et permet d'introduire la notion d'équivalence, notion qui est ensuite bien développée.

Cette notion d'équivalence est présentée à partir de l'étude des trois cas envisageables selon la composition initiale globale du système. L'équivalence correspond au mélange stœchiométrique des réactifs mis en jeu et correspond au moment du dosage pour lequel il y a changement de la nature du réactif limitant. Le schéma du document 4 devrait permettre aux élèves de bien le réaliser.

L'exploitation des tableaux d'avancement permet aux élèves de prendre l'habitude de traduire l'équivalence par une relation liant les quantités des réactifs mis en jeu.

2. Comment réaliser un dosage direct ?

Ce paragraphe permet de préparer le *T.P.* du *rechercher et expérimenter*.

Une petite introduction permet de présenter la notion de dosage : le but de tout dosage est de déterminer une concentration inconnue. La réaction mise en jeu, qui doit être unique, totale et rapide, est celle qui a été étudiée au paragraphe 1.

Le réactif titrant est celui dont on connaît précisément la concentration, le réactif titré est celui dont on cherche à déterminer la concentration. Notons que les places de ces réactifs sont libres : on peut placer le réactif titré dans la burette et introduire un volume connu de réactif titrant dans l'erenmeyer.

Le professeur peut réaliser devant les élèves le dosage des ions fer(II) Fe^{2+} par les ions permanganate MnO_4^- . Une autre situation est proposée dans le *rechercher et expérimenter*.

Dans le cas étudié, il est, par contre, impératif de placer le réactif MnO_4^- dans la burette. En effet, mis en présence d'ions Mn^{2+} , il réagit lentement avec eux pour donner un précipité de dioxyde de manganèse : il faut donc éviter de laisser coexister dans le même récipient, en cours de dosage, les ions MnO_4^- et Mn^{2+} pour ne pas fausser le dosage. Avec la disposition préconisée, ces deux espèces ne coexistent longtemps qu'après l'équivalence, ce n'est donc pas important mais cela permet d'expliquer la décoloration que l'on observe parfois si on n'élimine pas tout de suite le mélange obtenu après l'équivalence.

Il faut que les élèves placent un papier filtre blanc sous l'erenmeyer placé sur l'agitateur magnétique de façon à bien voir les changements de teintes.

La quantité d'ions hydronium consommée au cours de la réaction est importante (*cf.* équation de la réaction), il faut donc utiliser un excès d'acide sulfurique. Le plus simple est d'utiliser une solution de sulfate de fer(II) déjà acidifiée, ce qui évite une opération supplémentaire aux élèves ; sinon, il suffit de leur faire ajouter environ 5 mL d'une solution d'acide sulfurique à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à l'aide d'une éprouvette graduée de 10 mL. Il ne faut pas utiliser de l'acide chlorhydrique car les ions permanganate en milieu acide oxydèrent les ions chlorure avec dégagement de dichlore, gaz dangereux. Il ne faut pas utiliser d'acide nitrique car les ions nitrate en milieu acide oxydèrent les ions fer(II) avec formation de monoxyde d'azote qui s'oxyde à l'air en dioxyde d'azote, gaz très irritant. De plus, dans les deux cas, le dosage est faussé.

Nous avons choisi de limiter l'étude de la précision d'un dosage.

Il est important de dégager avec les élèves les causes d'erreurs et d'en déduire que l'on doit réfléchir à la précision avec laquelle on doit donner le résultat.

Il faut bien insister sur le remplissage de la burette : les élèves doivent éliminer toute bulle d'air dans la partie inférieure de la burette avant d'ajuster le zéro. Pour les solutions très colorées, comme c'est le cas pour la solution de permanganate de potassium, il est possible de

repérer le niveau de la solution par le haut du ménisque plutôt que par le bas comme cela est la règle générale. Un autre point important est le choix de la verrerie, travail qui a été commencé dès la classe de Seconde. Le volume de réactif prélevé doit être mesuré avec précision : une pipette jaugée ou graduée est donc parfaitement adaptée. L'usage du pipeteur ou de la propipette est toujours indispensable. L'utilisation d'un erlenmeyer pour réaliser le dosage permet de diminuer les risques de perte de mélange réactionnel par projection.

3. Qu'est-ce qu'un dosage conductimétrique ?

L'analyse de l'*activité préparatoire B* permet de constater que lors de l'addition d'un volume faible de solution d'hydroxyde de sodium à un volume important de solution d'acide chlorhydrique, la variation de conductance due à la dilution est négligeable devant la variation de conductance due à la réaction chimique qui se produit entre les ions oxonium et hydroxyde. Il est très important d'attirer leur attention au niveau des bilans réalisés sur le fait que tous les ions spectateurs, qui ne subissent aucune transformation, participent à la conductivité de la solution.

Le volume important mais précis de solution d'acide chlorhydrique à prélever justifie l'utilisation d'une fiole jaugée. Nous n'avons pas rincé la fiole jaugée utilisée dans le cas des activités préparatoires car nous étudions les effets de la dilution. Il faudra préciser aux élèves en *T.P.* ou en cours que la fiole jaugée ne permet pas de prélever un volume précis et que si elle est utilisée pour faire un prélèvement, il est nécessaire, après introduction de la solution à doser dans le bécher, de la rincer avec de l'eau distillée et de récupérer les eaux de rinçage dans le bécher. Lorsque le professeur va étudier l'évolution de la conductance lors de l'addition d'une solution d'hydroxyde de sodium à un volume donné de solution d'acide chlorhydrique, il est nécessaire d'utiliser une solution d'acide chlorhydrique de concentration environ 10 fois plus faible que la solution d'hydroxyde de sodium introduite dans la burette. Ainsi, le volume de solution introduite dans le bécher initialement est beaucoup plus important que le volume versé à l'équivalence et permet de négliger la dilution qui a lieu lors de l'addition de la solution contenue dans la burette, ce qui correspond à l'obtention de segments de droites lorsqu'on trace l'évolution de la conductance au cours du dosage.

L'exercice complémentaire n° 9 présente ce qui se passe lorsque cela n'est pas le cas.

Lorsque l'établissement des tableaux d'évolution pour un volume V de solution de soude versé quelconque a été fait, la comparaison entre la courbe donnant l'évolution de la conductance au cours du dosage (*doc. 12 p. 139*) et celle donnant l'évolution des espèces ioniques (*doc. 13 p. 139*) permet de :

- relier l'allure de la courbe expérimentale avec la transformation chimique du système étudié ;
- identifier le point d'intersection apparu d'une part entre les segments donnant l'évolution des quantités d'ions oxonium et hydroxyde et d'autre part les segments donnant l'évolution de la conductance comme l'équivalence ;
- justifier le repérage expérimental de l'équivalence.

Rechercher et expérimenter

1. Pourquoi réaliser un dosage ?

Réponses aux questions

I. 1. L'analyse gravimétrique est un mode de dosage basé sur la mesure de la masse d'un solide formé.

L'alcalinité est la propriété de ce qui est alcalin, c'est-à-dire de ce qui a des propriétés basiques.

La dureté d'une eau mesure sa teneur en ions calcium et magnésium.

Un laiton est un alliage de cuivre et de zinc.

Un bronze est un alliage de cuivre et d'étain.

2. Un dosage est rapide à réaliser et précis.

II. 1. Précipitation du chlorure d'argent quand on met en présence des ions argent Ag^+ et des ions chlorure Cl^- selon l'équation : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{s})$.

2. Un dosage par étalonnage n'est pas basé sur une réaction chimique. Dans le T.P. du chapitre 5, une courbe d'étalonnage, établie par mesure de la conductance de solutions de chlorure de sodium de concentrations différentes, permet de déterminer la concentration en ions chlorure d'un sérum physiologique

3. Dans le T.P. du chapitre 3, une analyse gravimétrique est réalisée.

2. Comment réaliser un dosage ?

2.1 Dosage colorimétrique du diiode

L'étude préliminaire permet de montrer l'intérêt d'utiliser de l'empois d'amidon pour bien repérer la disparition du diiode. En effet, la disparition progressive de la couleur jaune orangé des molécules de diiode en solution ne permet pas de bien repérer l'instant où cette coloration disparaît totalement. On peut également utiliser du thiodène à la place de l'empois d'amidon.

La coloration bleue observée lorsqu'on ajoute de l'empois d'amidon dans une solution de diiode est due à la formation d'un complexe entre la molécule de diiode et l'amidon. Celui-ci est un polymère du glucose constitué de deux types de chaînes : l'amylose, à chaîne linéaire, et l'amylopectine, à chaîne ramifiée. Ces chaînes s'enroulent en hélice et les molécules de diiode pénètrent à l'intérieur de ces hélices. On peut observer une coloration marron au lieu de la coloration bleu-noir attendue : cela dépend de la longueur des chaînes de polymère.

Il faut demander aux élèves de faire deux dosages : un dosage rapide pour lequel ils notent le volume équivalent obtenu V_E puis un dosage précis où ils versent la solution contenue dans la burette jusqu'à $V_E - 2,0$ mL puis ils ajoutent goutte à goutte la solution et notent le volume obtenu lors de la décoloration de la solution, volume qui doit être en accord avec la mesure précédente et avec lequel ils vont travailler.

2.2 Dosage conductimétrique

Pour la précision des mesures réalisées, il est préférable de réaliser deux dilutions successives plutôt qu'une seule plus importante : on peut donc réaliser une dilution d'un facteur 25 (par exemple avec une pipette jaugée de 10 mL et une fiole jaugée de 250 mL) puis un facteur de dilution de 20 (par exemple avec une pipette jaugée de 10 mL et une fiole jaugée de 200 mL). Les solutions auront été diluées à l'avance pour disposer de plus de temps pour le reste du T.P.

Il est toujours nécessaire d'avoir une solution dans le bécher plus diluée que celle utilisée dans la burette. Il nous a semblé plus simple et moins délicat pour les élèves de travailler avec une solution déjà diluée.

Cependant, il faut leur préciser que la fiole jaugée ne permet pas de prélever un volume précis et que si elle est utilisée pour faire un prélèvement, il est nécessaire, après introduction de la solution à doser dans le bécher, de la rincer avec de l'eau distillée et de récupérer les eaux de rinçage dans le bécher, ce qui est demandé dans le T.P.

Le professeur peut également leur faire prélever un volume V donné, plus faible, de solution plus concentrée et d'ajouter un excès connu, mais pas forcément précis (utilisation d'une éprouvette graduée) d'eau distillée. Il devra alors bien insister sur le fait que la quantité d'ions hydroxyde prélevée a été apportée par le volume V qui a été prélevé et que c'est ce volume qui doit être utilisé pour déterminer la concentration des ions hydroxyde dans la solution dosée.

La bouteille de produit déboucheur sera placée sur la paillasse principale de façon à ce que les élèves puissent voir les pictogrammes et aller vérifier le pourcentage trouvé.

L'exercice 19 p. 150 présente les résultats et le traitement d'un tel dosage.

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

1. 1.

Équation	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	→	$\text{Sn}^{4+}(\text{aq})$	+	$2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
Quantités	$n(\text{Sn}^{2+})$		$n(\text{Fe}^{3+})$		$n(\text{Sn}^{4+})$		$n(\text{Fe}^{2+})$
Initiales	$C' \cdot V'$		$C \cdot V_0$		0		0
Finales (mmol)	$C' \cdot V' - x_f$		$C \cdot V_0 - 2 x_f$		x_f		$2 x_f$
a)	0		0,05		0,10		0,20
b)	0		0		0,125		0,25
c)	0,025		0		0,125		0,25

2. Réactif limitant : a) $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$; b) $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$; c) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$.

3. Il correspond à un mélange stœchiométrique.

2. 1., 3. et 5. correct.

2. Lors d'un dosage, le réactif titrant est le réactif est celui dont la quantité utilisée est connue avec précision.

4. À l'équivalence, les quantités apportées de réactif titrant et de réactif titré sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage.

3. 1. L'équivalence peut être repérée par la disparition de la coloration due au diiode.

2.

Équation	$\text{I}_2(\text{aq})$	+	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	→	$2 \text{I}^-(\text{aq})$	+	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$
Quantités	$n(\text{I}_2)$		$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$		$n(\text{I}^-)$		$n(\text{S}_4\text{O}_6^{2-})$
Initiales	$C \cdot V$		$C' \cdot V'_E$		0		0
Finales	$C \cdot V - x_E = 0$		$C' \cdot V'_E - 2 x_E = 0$				

$$x_E = C \cdot V = C' \cdot V'_E / 2$$

3. $n_0(\text{I}_2) = C' \cdot V'_E / 2 = 0,41 \text{ mmol}$ et $C = n_0(\text{I}_2) / V = 4,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. 1. $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

2. L'équivalence se repère à l'intersection des portions de droites obtenues : $V_{BE} = 12,0 \text{ mL}$.

3.

Équation	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	+	$\text{HO}^-(\text{aq})$	→	$2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
Quantités	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$		$n(\text{HO}^-)$		
Initiales	$C_A \cdot V_A$		$C_B \cdot V_{BE}$		
Finales	$C_A \cdot V_A - x_E = 0$		$C_B \cdot V_{BE} - x_E = 0$		

$$x_E = C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE} \quad \text{d'où } C_A = C_B \cdot V_{BE} / V_A = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Exercices

1. 1.

Équation	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 \text{Ce}^{4+}(\text{aq})$	→	$\text{Sn}^{4+}(\text{aq})$	+	$2 \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$
Quantités initiales	$C_1 \cdot V_1$		$C_2 \cdot V_2$		0		0
Finales (mmol)	$C_1 \cdot V_1 - x_f$		$C_2 \cdot V_2 - 2 x_f$		x_f		$2 x_f$

2. Lorsque les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques : $x_E = C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_{2E} / 2$

Soit $V_{2E} = 50 \text{ mL}$.

3. a. $V_2 < V_{2E}$: Ce^{4+} limitant ; b. $V_2 > V_{2E}$: Sn^{2+} limitant.

2. 1.

Équation	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$	+	$6 \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+	$14 \text{H}^+(\text{aq})$	→	$2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	+	$6 \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	+	$7 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
Quantités initiales	$C_2 \cdot V_2$		$C_1 \cdot V_1$		B		0		0		G
Finales $V < V_E$	$C_2 \cdot V_2 - x_f$		$C_1 \cdot V_1 - 6 x_f$		B						G

2. À l'équivalence : $x_E = C_2 \cdot V_{2E} = C_1 \cdot V_1 / 6$ d'où $V_{2E} = C_1 \cdot V_1 / 6 C_2 = 10,0 \text{ mL}$.

3. a. Avant l'équivalence : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ limitant ; b. après l'équivalence : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ limitant.

3. a.

Équation	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	+	$\text{HO}^-(\text{aq})$	→	$2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
Quantités	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$		$n(\text{HO}^-)$		grande
Initiales	$C \cdot V$		$C' \cdot V'$		grande
Finales $V < V_E$	0		$C' \cdot V' - x_{f0}$		grande
$V = V_E$	0		0		grande
$V > V_E$	$C \cdot V - x_f$		0		grande

b.

Équation	$2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5 \text{O}_2(\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\ell)$					
Quantités	$n(\text{MnO}_4^-)$	$n(\text{H}_2\text{O}_2)$	G	$n(\text{Mn}^{2+})$	$n(\text{O}_2)$	G
Initiales	$C \cdot V$	$C' \cdot V'$	G	0	0	G
Finales $V < V_E$	0	$C' \cdot V' - 5 x_f$	G	$2 x_f$	$5 x_f$	G
$V = V_E$	0	0	G	$2 x_E$	$5 x_E$	G
$V > V_E$	$C \cdot V - 2 x_f$	0	G	$2 x_E$	$5 x_E$	G

4. 1. $\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-(\text{aq})$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$.



2.

Équation	$\text{I}_2(\text{aq})$	+	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	\rightarrow	$2 \text{I}^-(\text{aq})$	+	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$
Quantités initiales	$C \cdot V$		$C' \cdot V'$		0		0
Finales (mmol)	$C \cdot V - x_f$		$C' \cdot V' - 2 x_f$		$2 x_f$		x_f
a) $V' = 5 \text{ mL}$	0,30		0		0,40		0,20
b) 10,0 mL	0,10		0		0,80		0,40
c) 12,5 mL	0		0		1,0		0,50
d) 15,0 mL	0		0,2		1,0		0,50

3. a. Le réactif limitant est constitué par les ions thiosulfate en a), b) et c) et le diiode en c) et d).

b. Pour $V' = V'_c$, les deux réactifs sont limitants : les proportions du mélange initial sont stoechiométriques.

5. 1. $\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$

2. a.

Équation	$\text{I}_2(\text{aq})$	+	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	\rightarrow	$2 \text{I}^-(\text{aq})$	+	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$
Quantités apportées à l'équivalence E	$C \cdot V$		$C' \cdot V'$		0		0
Quantités finales à E	$C \cdot V - x_f = 0$		$C' \cdot V' - 2 x_f = 0$		$2 x_f$		x_f

b. À l'équivalence : $x_f = C \cdot V = C' \cdot V' / 2$

3. $C = C' \cdot V' / (2 V) = 5,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

6. 1. cf. document *Savoir retenir l'essentiel*.

L'équivalence est repérée par la persistance de la coloration du diiode. Ce repérage est amélioré par l'utilisation d'empois d'amidon.

2.

Équation	$\text{I}_2(\text{aq})$	+	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq})$	\rightarrow	$2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$
Quantités apportées à l'équivalence E	$C' \cdot V'$		$C \cdot V$		
Quantités finales à E	$C' \cdot V'_E - x_f = 0$		$C \cdot V - x_f = 0$		

À l'équivalence : $x_f = C \cdot V = C' \cdot V'_E$.

3. $n(\text{Vit C}) = C \cdot V = C' \cdot V'_E = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

4. $m(\text{Vit C}) = n(\text{Vit C}) \cdot M(\text{Vit C}) = 5,3 \times 10^{-3} \text{ g} \approx 5 \text{ mg}$: les résultats expérimentaux sont en accord avec l'indication portée par l'étiquette.

7. 1. $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

2. a.

Équation	$\text{MnO}_4^-(\text{aq})$	+	$5 \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+	$8 \text{H}^+(\text{aq})$	\rightarrow	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
Quantités apportées à l'équivalence	$n(\text{MnO}_4^-)_E$		$n(\text{Fe}^{2+})$		excès		0
Quantités finales à l'équivalence	$n(\text{MnO}_4^-)_E - x_f = 0$		$n(\text{Fe}^{2+}) - 5 x_f = 0$		excès		x_f
							0
							$5 x_f$
							grande
							grande

b. À l'équivalence : $x_f = n(\text{MnO}_4^-)_E = n(\text{Fe}^{2+}) / 5$.

3. a. Remplir la burette à l'aide de la solution acidifiée de permanganate de potassium. Prélever le volume V de la solution S_0 à l'aide d'une pipette jaugée de 20,0 mL munie d'un pipeteur et l'introduire dans un erlenmeyer contenant un barreau aimanté. Le placer sur un papier blanc sur un agitateur magnétique, agiter et introduire progressivement la solution de permanganate de potassium jusqu'à la persistance de la coloration violette due aux ions permanganate, en réalisant un dosage rapide puis un dosage précis.

b. $n(\text{Fe}^{2+}) = 5 n(\text{MnO}_4^-)_E$ soit $C = 5 C' \cdot V'_E / V = 0,070 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

c. $n_0(\text{Fe}^{2+}) = C \cdot V_0 = 7,0 \text{ mmol}$.

d. $P(\text{Fe}) = m(\text{Fe}^{2+}) / m = n(\text{Fe}^{2+}) \cdot M(\text{Fe}) / m = 3,9$ soit 3,9 %.

8. 1. b. et c. 2. a. 3. a. et c.

9. 1. $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

2. Le réactif limitant avant l'équivalence est l'ion oxonium ; à l'équivalence, les deux réactifs sont limitants et après l'équivalence, c'est l'ion hydroxyde.

Avant l'équivalence, l'addition d'ions oxonium provoque la consommation d'une même quantité d'ions hydroxyde et s'accompagne d'une addition d'ions chlorure en même quantité. Les ions chlorure étant moins conducteurs que les ions hydroxyde, la conductance de la solution diminue. Après l'équivalence, les ions oxonium ajoutés ne sont plus consommés : la conductance augmente du fait de l'augmentation de la concentration d'ions oxonium et d'ions chlorure.

Le volume versé à l'équivalence est donné par l'abscisse du point d'intersection des deux segments de droites obtenus. $V'_E = 10,1 \text{ mL}$.

3. À l'équivalence : $x_E = C' \cdot V'_E = C \cdot V$. D'où $C = C' \cdot V'_E / V = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

10. 1. $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

2. a. 3. b. Le réactif limitant avant l'équivalence est celui contenu dans la burette : l'ion hydroxyde. À l'équivalence, les deux réactifs sont limitants et après l'équivalence, le réactif limitant est celui qui est contenu dans le bécher : l'ion oxonium.

c. Avant l'équivalence, les espèces conductrices présentes dans le bécher sont : les ions bromure Br^- , oxonium H_3O^+ et potassium K^+ . Après l'équivalence, ce sont les ions hydroxyde HO^- , bromure Br^- et potassium K^+ .

3. Lors du dosage, on ajoute à une solution contenant des ions bromure et oxonium, une solution contenant des ions hydroxyde et potassium.

Avant l'équivalence, les ions hydroxyde ajoutés réagissent avec les ions oxonium ; du point de vue de la conductivité du mélange réactionnel, on remplace les ions oxonium par des ions potassium moins conducteurs, la conductance de la solution diminue.

Après l'équivalence, tous les ions oxonium ont réagi avec les ions hydroxyde ajoutés à l'équivalence, on ajoute de plus en plus d'ions potassium et d'ions hydroxyde qui ne sont plus consommés, la conductance de la solution augmente.

4. Le volume équivalent est repéré à l'intersection des deux portions de droites donnant l'évolution de la conductance de la portion de solution entre les deux électrodes en fonction du volume de potasse ajouté.

$V'_E = 12,3 \text{ mL}$.

5. $x_E = C \cdot V = C' \cdot V'_E$ d'où $C = C' \cdot V'_E / V = 6,15 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

11. 1. $\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$.

2. La solution se décolore progressivement car le diiode, seule espèce responsable de la coloration, est consommé. Le repérage de l'équivalence peut être amélioré en utilisant de l'empois d'amidon qui donne une espèce très fortement colorée (bleu-noir) en présence de diiode : la disparition du diiode à l'équivalence s'accompagne de la décoloration brutale de la solution.

3. À l'équivalence: $n(\text{I}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2$ soit $n(\text{I}_2) = C' \cdot V'_E / 2 = 2,6 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

4. La solubilité d'une espèce est égale au quotient de la quantité maximale que l'on peut dissoudre de cette espèce pour obtenir un volume V de solution saturée par le volume V de solution obtenue.

$s = n(\text{I}_2) / V = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

12. 1. Cf. schéma *Savoir retenir l'essentiel*.

2. $2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 10 \text{CO}_2(\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

3. a.

Équation	$2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 10 \text{CO}_2(\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\ell)$					
Quantités apportées à l'équivalence	$n(\text{MnO}_4^-)_E$	$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$	excès	0	0	grande
Quantités finales à l'équivalence	$n(\text{MnO}_4^-)_E - 2 x_E = 0$	$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - 5 x_E = 0$	excès	$2 x_f$	$10 x_f$	grande

b. À l'équivalence : $x_E = n(\text{MnO}_4^-)_E / 2 = n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) / 5$

c. L'équivalence peut être repérée expérimentalement par la persistance de la coloration violette due aux ions permanganate.

d. $n(\text{MnO}_4^-)_E = 2 n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) / 5 = 2C_0 \cdot V_0 / 5 = 0,400 \text{ mmol}$.

e. $C = n(\text{MnO}_4^-)_E / V_E = 2,01 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

13. 1. $2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

2. Pour le dispositif expérimental, cf. schéma *Savoir retenir l'essentiel*.

La solution de permanganate de potassium acidifiée est introduite dans une burette graduée, le volume V de solution de peroxyde d'hydrogène est prélevé à l'aide d'une pipette jaugée de 10,0 mL munie d'une propipette. Le repérage de l'équivalence se fait par la persistance de la coloration violette due aux ions permanganate.

3. À l'équivalence : $n(\text{MnO}_4^-)_E / 2 = n(\text{H}_2\text{O}_2) / 5$

Avec $n(\text{MnO}_4^-)_E = C' \cdot V'_E = 3,5 \text{ mmol}$, il vient : $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 n(\text{MnO}_4^-)_E / (2 V) = 0,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Soit $t = [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot M(\text{H}_2\text{O}_2) = 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ce qui est en accord avec la valeur annoncée.

4. $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{O}_2(\text{g})$

Soit n_0 la quantité de peroxyde d'hydrogène contenue dans $V = 1,00 \text{ L}$ de solution.

$n_0 = [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot V = 0,88 \text{ mol}$.

Soit $n(\text{O}_2)$ la quantité de dioxygène obtenue par décomposition du peroxyde d'hydrogène :

$n(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0 - 2x$ et $n(\text{O}_2) = x$.

Si la décomposition du peroxyde d'hydrogène est totale $x = x_{\text{max}} : n(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0 - 2x = 0$;

soit $x_{\text{max}} = n_0 / 2 = n(\text{O}_2)$.

D'où $V(\text{O}_2) = N = n(\text{O}_2) \cdot R \cdot T / P = n_0 \cdot R \cdot T / (2P) = 9,9 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 9,9 \text{ L}$.

14. 1. $\text{I}_2(\text{aq}) + \text{SO}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq})$.

2. L'empois d'amidon permet de mieux repérer l'équivalence.

3. À l'équivalence : $n(\text{SO}_2) = n(\text{I}_2)_E$

$n(\text{I}_2)_E = C' \cdot V'_E = 4,8 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

D'où la concentration C en dioxyde de soufre du vin étudié : $C = n(\text{SO}_2) / V = n(\text{I}_2)_E / V = 1,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La concentration massique du dioxyde de soufre dans ce vin s'en déduit :

$t = C \cdot M(\text{SO}_2) = 0,12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 1,2 \times 10^2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < 210 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Ce vin est en accord avec la loi.

15. 1. $5 \times (\text{SO}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^-)$

$2 \times (\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 e^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell))$

D'où l'équation de la réaction de dosage :

$2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5 \text{SO}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq})$

Le dioxyde de soufre cède des électrons : c'est le réducteur.

2. À l'équivalence : $n'_E(\text{MnO}_4^-) / 2 = n(\text{SO}_2) / 5$

Soit avec $n'_E(\text{MnO}_4^-) = C' \cdot V'_E$ et $n(\text{SO}_2) = C \cdot V$

$$C = \frac{5 C' \cdot V'_E}{2 V} = \frac{5 \times 5,00 \times 10^{-3} \times 12,5}{2 \times 10,0} = 1,56 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. Puisque le dioxyde de soufre s'est totalement dissous dans l'eau, la quantité de dioxyde de soufre présent dans la solution vaut : $n_{\text{tot}}(\text{SO}_2) = C \cdot V_S = 1,56 \times 10^{-2} \times 0,5000 = 7,81 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

4. La quantité de dioxyde de soufre déterminée est celle provenant de la combustion de la masse $m = 100 \text{ g}$ de combustible. Tous les atomes de soufre présents dans le fioul se retrouvant dans le dioxyde de soufre :

$n_{\text{tot}}(\text{S}) = n_{\text{tot}}(\text{SO}_2) = 7,81 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

La masse $m(\text{S})$ de soufre correspondante vaut : $m(\text{S}) = n_{\text{tot}}(\text{S}) \cdot M_S = 7,81 \times 10^{-3} \times 32,1 = 0,251 \text{ g}$.

Le pourcentage massique en soufre du fioul s'en déduit : $P(\text{S}) = m(\text{S}) / m = 0,25 / 100 = 0,25 \%$.

$P(\text{S}) < 0,3 \%$: le fioul est donc conforme aux normes en vigueur.

16. 1. $\text{AH}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

2. Une burette graduée et son support, un agitateur magnétique et un barreau aimanté, une pipette jaugée de 20,0 mL munie d'un pipeteur ou d'une propipette, un bécher de 250 mL, un générateur basse fréquence, un voltmètre, un ampèremètre, une cellule conductimétrique et des fils électriques.

3. $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

4. On a ajouté de l'eau distillée au prélèvement à doser pour pouvoir négliger la dilution qui se produit lors du dosage et obtenir des segments de droites lors du tracé de la conductance en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé $G = f(V_B)$.

5. a. À l'équivalence du dosage : $n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = n_E(\text{HO}^-)$.

Le volume équivalent V_{BE} est donné par l'abscisse du point d'intersection des segments de droites obtenus pour $G = f(V_B)$: $V_{\text{BE}} = 10,2 \text{ mL}$.

D'où la concentration C en ions oxonium de la solution S : $C = C_B \cdot V_{\text{BE}} / V_0 = 0,255 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

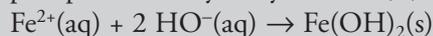
b. $n(\text{AH}) = C \cdot V = 0,255 \text{ mol}$ et $m(\text{AH}) = n(\text{AH}) \cdot M(\text{AH}) = 24,8 \text{ g}$.

Le détartrant est donc constitué essentiellement d'acide sulfamique.

17. 1. La masse à prélever de ce sulfate vaut : $m = t \cdot V_0 = 3,00 \text{ g}$.

On pèse cette masse dans une coupelle de pesée, on l'introduit dans une fiole jaugée de 100,0 mL à l'aide d'un entonnoir à solide. On rince la coupelle et l'entonnoir avec de l'eau distillée en récupérant les eaux de rinçage dans la fiole jaugée. On la remplit aux trois quarts avec de l'eau distillée, on la bouche et on agite pour dissoudre. On complète ensuite avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On bouche et on homogénéise.

2. On peut caractériser la présence d'ions fer(II) dans S en ajoutant une solution d'hydroxyde de sodium : un précipité vert d'hydroxyde de fer(II) apparaît selon l'équation :



3. Pour le dispositif expérimental nécessaire, cf. schéma *Savoir retenir l'essentiel*. On utilise une burette graduée dans laquelle on introduit la solution acidifiée de permanganate de potassium, une pipette jaugée de 10,0 mL munie d'un pipeteur ou d'une propipette pour prélever la solution S et un erlenmeyer dans lequel on introduit le prélèvement. L'équivalence est repérée par la persistance de la coloration violette due aux ions permanganate dans l'erlenmeyer.

4. À l'équivalence : $n(\text{MnO}_4^-)_E = n(\text{Fe}^{2+}) / 5$ d'où $n(\text{Fe}^{2+}) = 5 n(\text{MnO}_4^-)_E = 5 C' \cdot V'_E = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Or $[\text{Fe}^{2+}] = n(\text{Fe}^{2+}) / V = n(\text{Fe}^{2+})_0 / V_0$

La quantité $n(\text{Fe}^{2+})_0$ d'ions Fe^{2+} présents dans V_0 s'en déduit : $n(\text{Fe}^{2+})_0 = n(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_0 / V = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

5. Soit m_0 la masse de sulfate de fer(II) FeSO_4 contenu dans le volume V_0 : $m_0 = n_0 \cdot M(\text{FeSO}_4) = 1,6 \text{ g}$.

Or on a pesé $m = 3,00 \text{ g}$ de sulfate de fer hydraté.

La différence $m - m_0 = 1,7 \text{ g}$ est donc égale à la masse de l'eau d'hydratation contenue dans le solide pesé. La quantité d'eau correspondante s'en déduit : $n(\text{H}_2\text{O}) = (m - m_0) / M(\text{H}_2\text{O}) = 0,076 \text{ mol}$.

Elle correspond à la quantité d'ions Fe^{2+} , et donc de FeSO_4 dans le solide : $n_0(\text{FeSO}_4) = n_0(\text{Fe}^{2+}) = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

D'où $n = n(\text{H}_2\text{O}) / n_0(\text{FeSO}_4) = 7$.

18. I. 1. La formule du précipité qui se forme est : BaSO_4

L'équation de sa réaction de formation s'écrit : $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{BaSO}_4(\text{s})$

2. On peut réaliser un dosage conductimétrique car des espèces ioniques sont mises en jeu par la réaction.

II. 1. On a ajouté de l'eau distillée au prélèvement à doser pour pouvoir négliger la dilution qui se produit lors du dosage et obtenir des segments de droites lors du tracé de la conductance en fonction du volume de solution de sulfate de sodium ajouté.

On utilise une pipette jaugée de 10,0 mL pour prélever la solution car ce volume doit être précis, au dixième de mL, et une éprouvette graduée pour prélever l'eau distillée car ce volume de 50 mL est moins précis, au mL.

2. La réaction de dosage est la réaction de précipitation d'équation : $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{BaSO}_4(\text{s})$

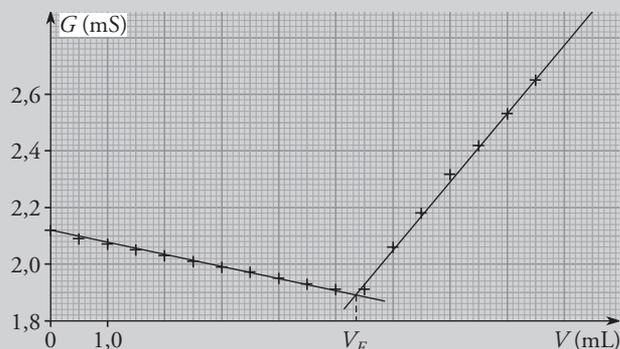
3. a.

Équation	$\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$	+	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	→	$\text{BaSO}_4(\text{s})$
Quantités apportées	$C \cdot V$		$C' \cdot V'$		
Quantités finales	$C \cdot V - x_f$		$C' \cdot V' - x_f$		

Avant l'équivalence, le réactif limitant est celui contenu dans la burette, c'est-à-dire l'ion sulfate. À l'équivalence, les deux réactifs sont limitants (mélange stœchiométrique) et après l'équivalence, le réactif limitant est celui contenu dans le bécher, c'est-à-dire l'ion baryum.

b. Les espèces responsables de la conductance de la solution avant l'équivalence sont les ions baryum, sodium et chlorure. Après l'équivalence, ce sont les ions sodium, sulfate et chlorure.

4. a.



b. Avant l'équivalence, les ions sulfate ajoutés réagissent avec une quantité égale d'ions baryum. Des ions sodium ont été ajoutés en quantité égale au double de la quantité d'ions sulfate ajoutée ($2 \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$). Chaque ion baryum consommé est donc remplacé par deux ions sodium. Or $\lambda(\text{Ba}^{2+}) > 2\lambda(\text{Na}^+)$, la conductance diminue.

Après l'équivalence, on ajoute de ions sulfate qui ne sont plus consommés et des ions sodium : la conductance augmente.

c. Le volume versé à l'équivalence est donné par l'abscisse du point d'intersection des segments de droites obtenus : $V_E = 5,35 \text{ mL}$.

5. À l'équivalence du dosage : $n_0(\text{Ba}^{2+}) = n(\text{SO}_4^{2-})_E$. D'où $C = C' \cdot V'_E / V = 5,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

19. 1. $C_s = n(\text{NaOH}) / V_s = P \cdot m_s / (M(\text{NaOH}) \cdot V_s) = P \cdot \mu_s / M(\text{NaOH}) = P \cdot d \cdot \mu_{\text{eau}} / M(\text{NaOH})$.

Soit $C_s = 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = C_0$.

2. On peut utiliser une solution d'acide chlorhydrique comme réactif titrant. L'équation de la réaction d'un tel dosage s'écrit : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

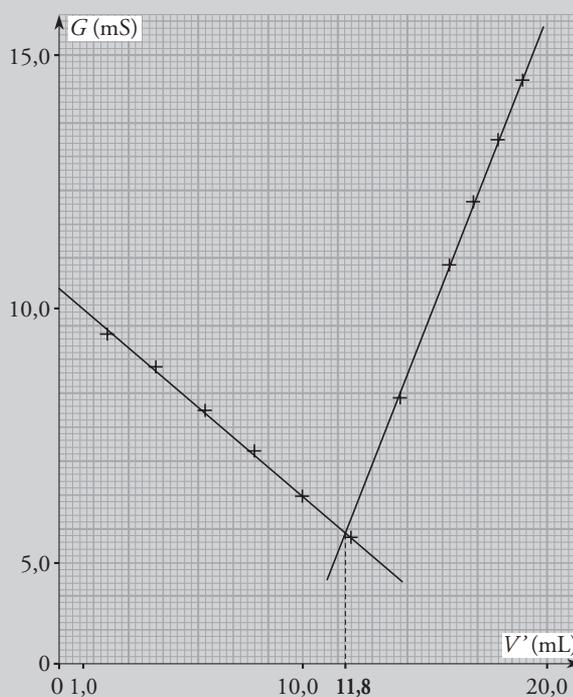
3. Cela permet de travailler dans de bonnes conditions de sécurité et d'obtenir des segments de droites lors du tracé du graphe $G = f(V)$.

4. Pour diluer 500 fois la solution *S* en deux étapes, on peut la diluer 50 fois puis diluer 10 fois la solution obtenue. On prélève, avec précaution, à l'aide d'une pipette jaugée de 2,0 mL munie d'un pipeteur ou d'une propipette, 2,0 mL de la solution commerciale que l'on introduit dans une fiole jaugée de 100,0 mL contenant déjà de l'eau distillée. On agite puis on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. On bouche et on homogénéise. On introduit ensuite ces 100 mL dans une fiole jaugée de 1,0 L, on rince la fiole jaugée de 100 mL et on récupère les eaux de rinçage dans la seconde fiole jaugée. On complète ensuite jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ; on bouche et on homogénéise.

5. a. La conductance G de la solution se déduit des mesures de la tension U aux bornes de la cellule de conductimétrie et de l'intensité du courant la traversant : $G = I / U$:

V (ml)	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0	17,0	18,0	19,0
G (mS)	10,0	9,52	8,76	8,04	7,22	6,27	5,52	8,28	10,8	12,1	13,4	14,5

b.



c. La valeur de V'_E est donnée par l'abscisse du point d'intersection des deux segments de droites obtenus : $V'_E = 11,8 \text{ mL}$.

6. a. À l'équivalence : $n_E(\text{H}_3\text{O}^+) = n_0(\text{HO}^-)$.

b. La concentration C des ions hydroxyde dans la solution diluée s'en déduit : $C = C' \cdot V'_E / V = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. D'où leur concentration dans la solution commerciale : $C_s = 500 C = 5,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx C_0$.

Le résultat est en accord avec les indications portées sur l'étiquette ($(C_s - C_0) / C_0 = 3,3 \times 10^{-2}$ soit 3 % d'erreur).

20. 1. a. $\text{NaOH}(\text{s}) \xrightarrow{\text{eau}} \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$

b. $C = n(\text{NaOH}) / V = m(\text{NaOH}) / (M(\text{NaOH}) \cdot V) = 0,110 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Pour connaître précisément C , on veut doser *S*. Pour cela, on dilue 10 fois la solution *S* : soit *S'* la solution

obtenue. On prélève, à l'aide d'une pipette jaugée de 10,0 mL munie d'un pipeteur ou d'une propipette, 10,0 mL de la solution S et on les introduit dans une fiole jaugée de 100,0 mL, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, on bouche et on homogénéise.

3. a. cf. doc. 11 du cours du chapitre 8.



Le réactif titrant utilisé est une solution d'acide chlorhydrique, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, de concentration $C_A = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c. La valeur de V_E est donnée par l'abscisse du point d'intersection des deux segments de droites obtenus : $V_E = 10,6 \text{ mL}$.

d. À l'équivalence : $n_E(\text{H}_3\text{O}^+) = n_0(\text{HO}^-)$.

La concentration C' de la solution diluée S' s'en déduit : $C' = C_A \cdot V_E / V = 1,06 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

D'où la concentration de la solution S : $C = 10 C' = 0,106 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. a. La quantité d'ions hydroxyde, et d'ions sodium, se conserve lors de la préparation de la solution S_0 :

$n(\text{HO}^-) = C \cdot V'' = C_0 \cdot V_0$. D'où le volume V'' de S à utiliser : $V'' = C_0 \cdot V_0 / C = 94,3 \text{ mL}$.

b. On remplit une burette graduée de 50 mL avec la solution S , on introduit 50,0 mL puis, après avoir rempli à nouveau la burette, 44,3 mL de solution S dans une fiole jaugée de 100,0 mL et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Exercices complémentaires

Énoncés

1. Q.C.M.

Pour chaque question, indiquer la (ou les) bonne(s) réponse(s) :

1. Doser une espèce chimique, c'est :

- a) mesurer sa conductance ; b) déterminer sa masse ; c) déterminer sa concentration molaire.

2. L'équivalence est définie par :

- a) un changement de teinte ; b) un changement de la nature du réactif limitant ; c) le mélange stœchiométrique des réactifs.

3. Le réactif titré est celui :

- a) dont on connaît la concentration molaire ; b) dont on cherche la concentration molaire ; c) qui est placé dans la burette.

4. La composition du mélange contenu dans le bécher ou l'erenmeyer en cours de dosage évolue :

- a) car on ajoute des réactifs ; b) à cause de la réaction chimique qui se produit ; c) car on ajoute des réactifs et que le mélange est le siège d'une transformation chimique.

2. Tableau d'avancement

Le tableau d'avancement ci-dessous décrit l'évolution d'un système au cours d'un dosage. Il comporte certaines erreurs : les repérer et les corriger. La notation B correspond à « beaucoup » et V'_E est le volume versé à l'équivalence ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est contenu dans la burette).

Équation	$\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$			
Quantités	$n(\text{I}_2)$	$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$	$n(\text{I}^-)$	$n(\text{S}_4\text{O}_6^{2-})$
Initiales	$C \cdot V$	$C' \cdot V'$	0	0
Finales $V < V_E$	0	0	$2 C \cdot V$	$C' \cdot V'$
Finales $V = V_E$	0	0	$2 C \cdot V$	$C' \cdot V'_E$
Finales $V > V_E$	0	$C' \cdot V' - 2 C \cdot V$	$C \cdot V$	$C' \cdot V'_E$

3. Évolution d'un système

À $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de dichromate de potassium, $2 \text{K}^+(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$, de concentration $C_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ on ajoute progressivement un volume V de solution de sulfate de fer(II), $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, de concentration $C = 0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, acidifiée à l'acide sulfurique.

1. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction des deux couples mis en jeu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) / \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

2. En déduire l'équation de la réaction. Pourquoi la solution de sulfate de fer(II) doit-elle être acidifiée ?

3. Établir un tableau d'avancement décrivant l'évolution du système pour $V =$:

- a.** 8,2 mL ; **b.** 12,0 mL ; **c.** 14,4 mL ; **d.** 19,5 mL.

Préciser la nature du réactif limitant dans chacun de ces cas.

4. Détermination d'une masse

Dans un erlenmeyer, on introduit un volume $v = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide sulfurique de concentration $C = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ puis une masse m de limaille de fer et un barreau aimanté. On place le tout sur un agitateur magnétique et on agite.

1. Écrire la formule de l'acide sulfurique. Quelle est la composition de la solution d'acide sulfurique ? Déterminer les concentrations molaires volumiques effectives des espèces ioniques présentes en solution.

2. Quelle réaction se produit-il dans l'erenmeyer ? Écrire son équation.

3. Au bout d'un certain temps, toute la limaille de fer a disparu. On veut déterminer la concentration en ions fer(II) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ de la solution obtenue S . Pour cela, on place l'erenmeyer, toujours sur l'agitateur magnétique, sous une burette remplie d'une solution de permanganate de potassium, $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq})$, de concentration $C' = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On ajoute alors progressivement la solution de permanganate de potassium. La persistance de la coloration violette est obtenue pour un volume versé $V'_E = 12,4 \text{ mL}$.

a. Écrire l'équation de la réaction de dosage, sachant qu'il se forme des ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$.

b. Déterminer la concentration molaire des ions fer(II) dans la solution S .

c. En déduire la valeur de la masse m de limaille de fer initialement utilisée.

Donnée : $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5. Étalonnage d'une solution de permanganate de potassium

Les solutions de permanganate de potassium, $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq})$, se dégradent lentement au cours du temps. Il est donc nécessaire de déterminer la concentration en ions permanganate d'une solution qui a été stockée. Pour cela, certains protocoles proposent d'utiliser du trioxyde d'arsenic, à manipuler avec précaution car c'est un poison. Les couples alors mis en jeu sont les couples oxydant réducteur $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq}) / \text{H}_2\text{AsO}_3^-(\text{aq})$ et $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$.

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit. La transformation doit être réalisée en milieu acide. Pourquoi ?

2. Comment va-t-on repérer l'équivalence d'un tel dosage ?

3. Le volume de réactif titrant, de concentration $C = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, vaut $V = 10,0 \text{ mL}$. Le volume de la solution de permanganate de potassium étudiée versé à l'équivalence vaut $V'_E = 13,4 \text{ mL}$. En déduire la concentration de la solution de permanganate de potassium.

6. Dosage d'une eau oxygénée

Lors d'un T.P., les élèves réalisent le dosage d'une solution d'eau oxygénée vendue comme antiseptique local et pour décolorer les cheveux. Pour cela, ils doivent diluer 10 fois la solution commerciale.

1. Décrire le protocole à suivre pour réaliser cette dilution et préparer 50,0 mL de solution diluée S . On précisera la verrerie utilisée et les règles de sécurité à suivre.

2. Les élèves doivent ensuite prélever $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de la solution diluée S , les introduire dans un erlenmeyer avec un barreau aimanté, et 5 mL d'acide sulfurique à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et réaliser le dosage à l'aide d'une solution de permanganate de potassium, $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq})$, de concentration $C = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume V_E versé à l'équivalence vaut $V_E = 17,8 \text{ mL}$.

a. Écrire l'équation de la réaction de dosage, sachant qu'il se forme du dioxygène et des ions manganèse(II) $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$.

b. La solution d'acide sulfurique a été prélevée à l'aide d'une éprouvette graduée. Est-ce justifié ?

c. Déterminer la concentration en eau oxygénée de l'antiseptique.

d. En déduire celle de la solution commerciale.

7. Dosage d'un détartrant pour cafetière

L'acide sulfamique, de formule NSO_3H_3 , est présent dans de nombreux détartrants pour cafetières vendus sous forme de poudre. Un tel détartrant annonce un pourcentage en masse d'acide sulfamique de 45 %. On veut vérifier cette teneur. Pour cela, on réalise un

dosage conductimétrique d'une solution de ce détartrant par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C' = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Décrire le montage expérimental nécessaire à la réalisation d'un tel dosage.

2. On dissout une masse $m = 1,00 \text{ g}$ de ce détartrant dans de l'eau distillée de façon à obtenir 200,0 mL de solution S . On dose la totalité de la solution S par la solution d'hydroxyde de sodium. Le volume versé à l'équivalence vaut $V'_E = 11,3 \text{ mL}$.

a. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

b. Déterminer la quantité d'acide sulfamique présente dans la solution S . En déduire le pourcentage massique du détartrant en acide sulfamique. Conclure.

Donnée : $M(\text{NSO}_3\text{H}_3) = 97,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

8. Dosage d'une solution d'acide nitrique

Pour déterminer la concentration d'une solution S d'acide nitrique, on dose un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de cette solution, auquel on a ajouté environ 100 mL d'eau distillée, à l'aide d'une solution d'hydroxyde de potassium de concentration $C' = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On suit l'évolution de la conductance G lors de l'addition progressive de la solution d'hydroxyde de potassium. Le volume versé à l'équivalence est égal à $V'_E = 12,2 \text{ mL}$.

1. L'hydroxyde de potassium est un solide ionique de formule KOH . Écrire l'équation de la réaction associée à sa dissolution dans l'eau.

2. L'acide nitrique HNO_3 est une espèce chimique polaire soluble dans l'eau. Écrire l'équation de la réaction associée à sa réaction avec l'eau, sachant que cette réaction libère des ions oxonium.

3. Écrire l'équation de la réaction qui a lieu lors du dosage.

4. a. Quel est le réactif limitant avant, à l'équivalence, et après celle-ci ?

b. Tracer, en justifiant les choix faits, l'allure de la courbe donnant l'évolution de la conductance en fonction du volume V' de solution d'hydroxyde de potassium versé.

5. Déterminer la concentration de la solution d'acide nitrique.

Données : $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\lambda(\text{K}^+) = 7,35 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\lambda(\text{HO}^-) = 19,9 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;

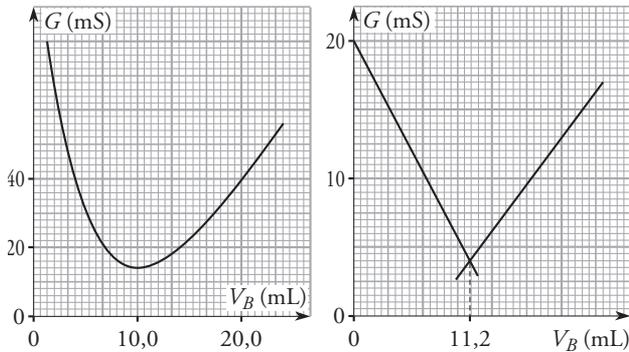
$\lambda(\text{NO}_3^-) = 7,14 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;

9. Dosage conductimétrique

Julien et Clémence veulent doser une solution S d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de potassium, ou potasse, de concentration connue $C_B = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour cela, ils réalisent tous deux un montage conductimétrique.

Julien prélève $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de la solution S de concentration inconnue C_A , les introduit dans un bécher puis introduit progressivement à la burette la potasse tout en agitant et mesure la conductance après chaque ajout. La courbe, donnant l'évolution

de la conductance de la solution avec le volume de potasse ajouté, qu'il a obtenu est représentée ci-dessous en a) :



Devant l'allure de la courbe, Clémence prélève 20,0 mL de la solution S, les introduit dans un bécher et leur ajoute 200 mL d'eau distillée ; soit S' la solution diluée obtenue. Elle la dose avec la potasse dont il dispose et obtient la courbe représentée en b).

- Quelle est la composition d'une solution d'acide chlorhydrique ?
- Comment Clémence peut-elle repérer l'équivalence ? Déterminer la concentration de S.
- La courbe obtenue par Julien est-elle exploitable en l'état ? En déduire la nature des précautions qui doivent être prises lors de la réalisation d'un dosage conductimétrique.

10. Combustion du soufre

On pèse une masse de soufre en fleur (soufre en poudre fine) $m = 2,0$ g. On l'enflamme puis on l'introduit dans un flacon contenant un volume $V = 1,0$ L de dioxygène et un volume $V_0 = 50$ mL d'eau distillée. Lorsque la combustion est terminée, on agite bien l'ensemble pour favoriser la dissolution du dioxyde de soufre formé.

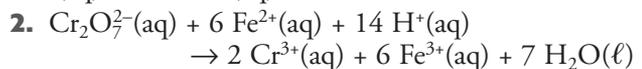
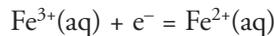
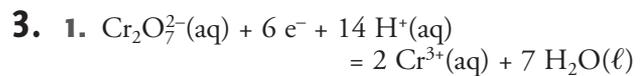
- Déterminer la composition finale en quantités de matière du système après la combustion.
 - En déduire la concentration maximale C_0 en dioxyde de soufre de la solution ainsi obtenue.
 - Afin de déterminer la concentration réelle de la solution obtenue, on en prélève un volume $V_p = 10,0$ mL que l'on dose par une solution de permanganate de potassium, $K^+(aq) + MnO_4^-(aq)$, de concentration $C' = 0,20$ mol \cdot L $^{-1}$. Le volume de réactif titrant versé à l'équivalence vaut $V'_E = 13,0$ mL.
 - Faire un schéma annoté du dispositif expérimental à utiliser. Comment est prélevé l'échantillon à doser de la solution de dioxyde de soufre ?
 - Comment est repérée l'équivalence dans ce dosage ? Comment réalise-t-on un dosage à la goutte près ?
 - Quelles sont les principales causes d'erreurs dans un tel dosage ?
 - Déterminer la concentration réelle C de la solution en dioxyde de soufre. Comparer à la valeur C_0 et commenter.
- Donnée :** volume molaire des gaz $V_m = 25$ L \cdot mol $^{-1}$.

Corrigés

1. 1. c) ; 2. b), c) ; 3. b) ; 4. c).

2.

Équation	$I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2 I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$			
Quantités	$n(I_2)$	$n(S_2O_3^{2-})$	$n(I^-)$	$n(S_4O_6^{2-})$
Initiales	$C \cdot V$	$C' \cdot V'$	0	0
Finales $V < V_E$	$C \cdot V - C' \cdot V' / 2$	0	$C' \cdot V'$	$C' \cdot V' / 2$
Finales $V = V_E$	0	0	$2 C \cdot V$	$C' \cdot V'_E / 2$
Finales $V > V_E$	0	$C' \cdot V' - 2 C \cdot V$	$2 C \cdot V$	$C' \cdot V'_E / 2$



La transformation s'accompagne de la consommation d'une grande quantité de protons hydratés.

- a. $n_{ia}(Fe^{2+}) = C \cdot V = 4,1 \times 10^{-4}$ mol,
 $n_i(Cr_2O_7^{2-}) = C' \cdot V' = 1,0 \times 10^{-4}$ mol ;
soit $x_a = C \cdot V / 6 = 6,8 \times 10^{-5}$ mol.

Fe^{2+} est le réactif limitant ;

d'où $n_{fa}(Fe^{2+}) = 0$ mol ;

$n_{fa}(Cr_2O_7^{2-}) = C' \cdot V' - x_a = 3,2 \times 10^{-5}$ mol ;

$n_{fa}(Fe^{3+}) = 6 x_a = 4,1 \times 10^{-4}$ mol ;

$n_{fa}(Cr^{3+}) = 2 x_a = 1,4 \times 10^{-4}$ mol.

b. $n_{ib}(Fe^{2+}) = C \cdot V = 6,0 \times 10^{-4}$ mol,

$n_i(Cr_2O_7^{2-}) = C' \cdot V' = 1,0 \times 10^{-4}$ mol ;

soit $x_b = C \cdot V / 6 = 1,0 \times 10^{-4}$ mol.

Fe^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}$ sont les réactifs limitants ;

d'où $n_{fb}(Fe^{2+}) = 0$ mol ; $n_{fb}(Cr_2O_7^{2-}) = 0$ mol ;

$n_{fb}(Fe^{3+}) = 6 x_b = 7,2 \times 10^{-4}$ mol ;

$n_{fb}(Cr^{3+}) = 2 x_b = 2,0 \times 10^{-4}$ mol.

c. $n_{ic}(Fe^{2+}) = C \cdot V = 7,0 \times 10^{-4}$ mol,

$n_i(Cr_2O_7^{2-}) = C' \cdot V' = 1,0 \times 10^{-4}$ mol ;

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

$Cr_2O_7^{2-}$ est le réactif limitant ;

d'où $n_{fc}(Fe^{2+}) = 1,2 \times 10^{-4}$ mol ; $n_{fc}(Cr_2O_7^{2-}) = 0$ mol ;

$n_{fc}(Fe^{3+}) = 6 x_c = 6,0 \times 10^{-4}$ mol ;

$n_{fc}(Cr^{3+}) = 2 x_c = 2,0 \times 10^{-4}$ mol.

d. $n_{id}(Fe^{2+}) = C \cdot V = 9,75 \times 10^{-4}$ mol,

$n_i(Cr_2O_7^{2-}) = C' \cdot V' = 1,0 \times 10^{-4}$ mol ;

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

$Cr_2O_7^{2-}$ est le réactif limitant ;

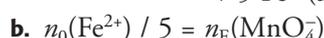
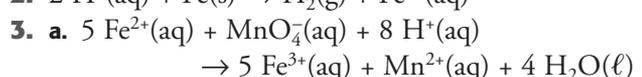
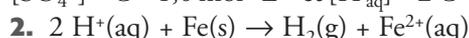
d'où $n_{fd}(Fe^{2+}) = 3,75 \times 10^{-4}$ mol ; $n_{fd}(Cr_2O_7^{2-}) = 0$ mol ;

$n_{fd}(Fe^{3+}) = 6 x_d = 6,0 \times 10^{-4}$ mol ;

$n_{fd}(Cr^{3+}) = 2 x_d = 2,0 \times 10^{-4}$ mol.



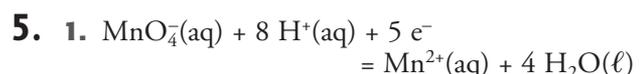
$[SO_4^{2-}] = C = 1,0$ mol \cdot L $^{-1}$ et $[H^+]_{aq} = 2 C = 2,0$ mol \cdot L $^{-1}$.

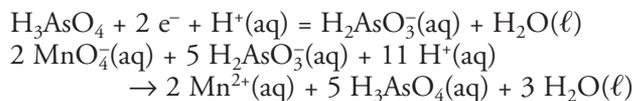


$[Fe^{2+}] = 5 C' \cdot V'_E / V = 1,2 \times 10^{-2}$ mol \cdot L $^{-1}$.

c. $n(Fe^{2+}) = [Fe^{2+}] \cdot V = 6,2 \times 10^{-4}$ mol ;

$m = n(Fe^{2+}) \cdot M = 3,5 \times 10^{-2}$ g.





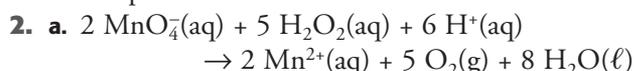
La transformation nécessite la consommation d'une grande quantité de protons hydratés.

2. L'équivalence est repérée par la persistance de la coloration violette.

3. $n_{\text{E}}(\text{MnO}_4^-) / 2 = n_0(\text{H}_2\text{AsO}_3^-) / 5$
 soit $C' \cdot V_{\text{E}}' / 2 = C \cdot V / 5$;
 d'où $C' = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

6. 1. 5,0 mL d'eau oxygénée sont prélevés à la pipette jaugée et introduits dans une fiole jaugée de 50,0 mL, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, on bouche et on homogénéise.

Blouse de protection et lunette de sécurité

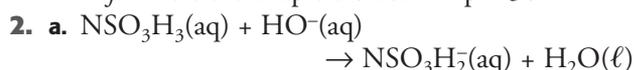


b. Le volume n'a pas besoin d'être connu avec précision.

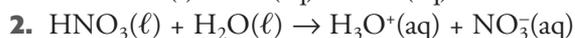
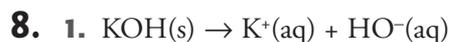
c. $n_0(\text{H}_2\text{O}_2) / 5 = n(\text{MnO}_4^-) / 2$
 soit $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 C \cdot V_{\text{E}}' / (2 V_0) = 8,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

d. La solution commerciale est dix fois plus concentrée, $C = 0,89 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

7. 1. cf. livre élève chapitre 8 *doc. 11* p. 138.



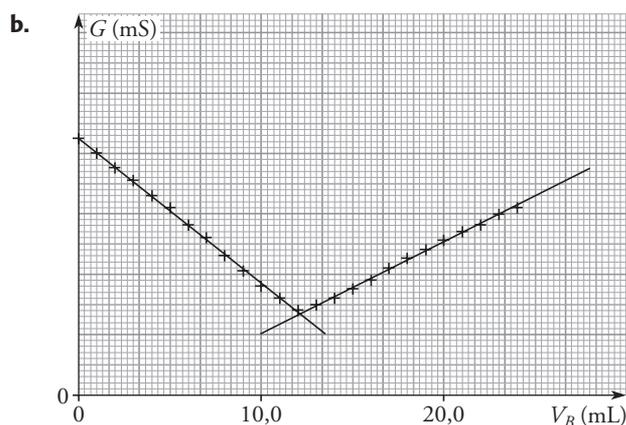
b. À l'équivalence $n_0(\text{NSO}_3\text{H}_3) = n_{\text{E}}(\text{HO}^-)$;
 d'où $n_0(\text{NSO}_3\text{H}_3) = C' \cdot V_{\text{E}}' = 4,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
 $m = n_0(\text{NSO}_3\text{H}_3) \cdot M = 0,44 \text{ g}$ est la masse d'acide sulfamique contenue dans 1,00 g de poudre de détartrant. Celui-ci comporte donc 44 % en masse d'acide sulfamique. Le résultat obtenu est en accord avec les indications portées sur l'étiquette (écart relatif de l'ordre de 2 %).



3. La réaction qui a lieu lors du dosage a pour équation : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

4. a. Le réactif limitant avant l'équivalence est l'ion hydroxyde $\text{HO}^-(\text{aq})$.

À l'équivalence, les deux réactifs sont limitants et après l'équivalence, l'ion oxonium est le réactif limitant.



Vu les volumes mis en jeu : on ajoute jusqu'à environ 20 mL aux 120 mL initialement contenus dans le bécher, la dilution est négligeable et on obtient des portions de droites.

Avant l'équivalence, les ions hydroxyde ajoutés réagissent avec les ions oxonium, du point de vue de la conductivité du mélange réactionnel, on remplace les ions oxonium par des ions potassium moins conducteurs, la conductance de la solution diminue.

Après l'équivalence, tous les ions oxonium ont réagi avec les ions hydroxyde ajoutés à l'équivalence, on ajoute de plus en plus d'ions potassium et d'ions hydroxyde qui ne sont plus consommés, la conductance de la solution augmente.

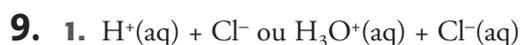
Le volume équivalent est repéré à l'intersection des deux portions de droites donnant l'évolution de la conductance en fonction du volume V' d'hydroxyde de potassium ajouté.

c.

Équation	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$	
Quantités apportées	$C \cdot V$	$C' \cdot V'$
Quantités finales	$C \cdot V_0 - x_f$	$C' \cdot V' - x_f$

À l'équivalence : $C \cdot V_0 - x_f = C' \cdot V' - x_f = 0$.

D'où $C = C' \cdot V' / V_0 = 6,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



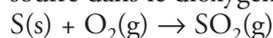
2. L'équivalence est repérée par l'intersection des deux portions de droites, donnant l'évolution de la conductance en fonction du volume de potasse ajouté, que Clémence a obtenu. $V_{\text{BE}} = 11,2 \text{ mL}$.

$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = n_{\text{E}}(\text{HO}^-)$

d'où $C_{\text{A}} = C_{\text{B}} \cdot V_{\text{BE}} / V_{\text{A}} = 0,11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. La courbe de Julien n'est pas utilisable en l'état puisqu'elle ne présente pas des portions de droites. Lors d'un dosage conductimétrique, il faut pouvoir négliger la dilution du mélange réactionnel correspondant à l'addition du réactif ajouté à la burette, c'est-à-dire qu'il faut pouvoir négliger le volume ajouté de réactif contenu dans la burette devant le volume du mélange réactionnel contenu dans le bécher.

10. 1. L'équation de la réaction de combustion du soufre dans le dioxygène s'écrit :



Les quantités initiales de réactifs sont égales à :

$n_0(\text{S}) = m / M(\text{S}) = 62,3 \text{ mmol}$;

$n_0(\text{O}_2) = V / V_{\text{m}} = 40 \text{ mmol}$.

Le dioxygène est le réactif limitant : $n_{\text{f}}(\text{O}_2) = 0 \text{ mmol}$;
 $n_{\text{f}}(\text{S}) = 22 \text{ mmol}$; $n_{\text{f}}(\text{SO}_2) = 40 \text{ mmol}$.

La concentration maximale C_0 en dioxyde de soufre de la solution ainsi obtenue s'en déduit :

$C_0 = n_{\text{f}}(\text{SO}_2) / V_0 = 0,80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. a. Voir schéma du *Savoir retenir l'essentiel* du chapitre 8 du livre élève p. 142. La solution de permanganate de potassium est introduite dans la burette.

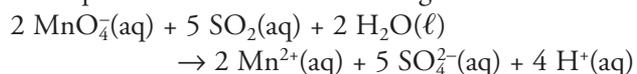
L'échantillon à doser de la solution de dioxyde de soufre est prélevé à l'aide d'une pipette jaugée de 10,0 mL munie d'un pipeteur ou d'une propipette.

b. L'équivalence de ce dosage est repérée par la persistance de la teinte violette due aux ions permanganate. On réalise un dosage rapide pendant lequel on fait une détermination rapide du volume V' auquel persiste la coloration violette puis on recommence en introdui-

sant la solution de permanganate de potassium jusqu'à $V' - 2$ mL en agitant puis on ajoute goutte à goutte en continuant à agiter la solution en arrêtant l'introduction à la première goutte pour laquelle la coloration persiste.

c. Les principales causes d'erreurs dans un tel dosage sont les erreurs faites lors des mesures des volumes et celle due la sensibilité de l'œil à l'apparition de la teinte violette.

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



À l'équivalence du dosage, les deux réactifs sont limitants :

$$n(\text{MnO}_4^-) = C' \cdot V'_E - 2x_E = 0 \text{ et } n(\text{SO}_2) = C \cdot V_p - 5x_E = 0.$$

D'où l'avancement de la réaction à l'équivalence :

$$x_E = C' \cdot V'_E / 2 = C \cdot V_p / 5.$$

La concentration réelle C de la solution en dioxyde de soufre s'en déduit :

$$C = 5 C' \cdot V'_E / (2 V_p) = 0,65 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$C < C_0$ car tout le dioxyde de soufre formé ne s'est pas dissous dans l'eau.

Ouvrages

- Tout ouvrage du Supérieur traitant des réactions acido-basiques et des réactions d'oxydoréduction, par exemple A. DURUPHY et coll., *Chimie 1 et 2, 1^{re} année*, PCSI, H-Prépa, Hachette, 2003 (Chimie 1 pour la présentation générale de la conductimétrie en annexe et Chimie 2 pour les différents dosages).
- Document d'accompagnement du nouveau programme de la classe de Première S, GE Physique Chimie.

Revue

- « La mesure en chimie », *Bulletin de l'Union de Physiciens*, n° 829, décembre 2000.
- « La chimie au lycée », *Actualité chimique*, octobre 2000.
- « Quelques variantes pour le dosage de la vitamine C », *Bulletin de l'Union de Physiciens*, n° 805, juin 1998.

Sites Internet

- <http://www.educnet.education.fr/phy/igen/erreurs.htm>
- <http://radiometer-analytical.com>

La chimie organique

chapitre

9

chimie

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

A. La chimie organique : de sa naissance à son omniprésence dans le quotidien

Contenus

1. Qu'est-ce que la chimie organique ?

- Cerner le champ de la chimie organique.
- Ressources naturelles : photosynthèse, synthèses biochimiques et hydrocarbures fossiles.

2. Le carbone élément de base de la chimie organique

Comment l'atome de carbone établit-il des liaisons avec d'autres atomes ?

3. Quelques dates dans l'histoire de la chimie organique

4. L'omniprésence de la chimie organique

Connaissances et savoir-faire exigibles

- Savoir que les molécules de la chimie organique sont constituées principalement des éléments C et H.
- À l'aide des règles du « duet » et de l'octet, décrire les liaisons que peut établir un atome de carbone avec ses atomes voisins.

Exemples d'activités

- Travail documentaire :
 - composition des espèces chimiques organiques (importance quantitative des éléments C et H principalement)
 - histoire de la chimie organique sous l'angle des découvertes et des hommes ;
 - mise en évidence de la multitude et de la diversité des molécules en chimie organique (nombre de molécules, nombre d'espèces synthétisées chaque année, etc.)
 - importance économique de la chimie organique.

Matériel

Cours

> Activité 2

- Une coupelle.
- Un entonnoir en verre.
- Des tubes à dégagement (voir montage).
- 2 flacons de 250 mL munis d'un bouchon troué.
- Un support vertical + noix et pince.
- Une trompe à vide.
- Des allumettes.
- Sulfate de cuivre anhydre.
- Eau de chaux.
- Éthanol, polyéthylène, polystyrène, copeaux de bois, papiers.

Rechercher et expérimenter

2. Comment établir la structure d'une molécule ?

- Une burette de 25,0 mL.
- Un bécher de 100 mL.
- Une pipette jaugée de 10,0 mL + propipette ou pipeteur.
- Une fiole jaugée de 250,0 mL + bouchon.
- Une balance (précision min. 0,01 g).
- Une spatule.
- Un verre de pesée.
- Un conductimètre avec sa cellule conductimétrique **ou** : une cellule conductimétrique, un voltmètre, un ampèremètre et un GBF.
- Un agitateur magnétique + barreau aimanté.
- Acide méthanoïque (formique).
- Soude à $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Eau distillée.

Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

A. Quelle différence peut-on faire entre organique et minéral ?

Cette activité a un double aspect : historique et structural. Elle vise à montrer les différentes découvertes

liées à la chimie organique mais veut également montrer la présence de l'élément carbone dans toutes les molécules organiques. Il est possible de conduire une activité similaire à l'aide de modèles moléculaires convenablement choisis (méthane, butane, éthanol, acide formique, chloroforme...).

Réponses aux questions

1. Vers 1610, Jean-Baptiste Van HELMONT isole le méthane (gaz des marais). En 1804, il est analysé par DALTON.

- En 1820, GARDEN isole la naphthaline (naphthalène) à partir des goudrons de houille. Ce composé se présente sous la forme d'un solide blanc, d'odeur caractéristique. Il est utilisé comme pesticide, antimite mais surtout comme produit de départ dans la synthèse de composés organiques (anhydride phtalique, solvants, colorants...).

- Le bêta-carotène est une pro-vitamine A, c'est-à-dire qu'il est transformé en vitamine A dans l'intestin. Il contribue à donner leur couleur à certains aliments (carottes, abricot, mangue) et a des propriétés anti-oxydantes. Il a été découvert par WACHENRODER en 1881.

- En 1874, F. TIEMANN réussit la synthèse de la vanilline. Jusqu'alors extrait des gousses de vanille, ce principe odorant est très employé en parfumerie et dans l'art culinaire.

- Au IV^e siècle avant J.-C., HIPPOCRATE prescrivait des décoctions d'écorce de saule pour combattre les fièvres. Le principe actif est l'acide salicylique. En 1853 le chimiste GERHARDT prépare le dérivé acétylé de l'acide salicylique. Ce dérivé est mieux toléré par l'organisme. On peut le considérer comme le premier médicament préparé par synthèse. La société Bayer commercialise l'acide acétylsalicylique en 1899 sous le nom d'aspirine.

- En 1805, F. SERTÜRNER isole la morphine du jus de pavot : il montre qu'une plante peut contenir un (ou plusieurs) principe(s) actif(s) puissant(s). C'est un alcaloïde psychoactif utilisé en thérapeutique comme analgésique, mais dont l'usage abusif entraîne une dépendance. Sa synthèse totale est effectuée par GATES en 1953 et par GINSBURG en 1954.

- En 1820, la caféine est isolée par RUNGE. Ses propriétés sont connues en Occident depuis 1582. On la retrouve dans le thé, le café... Elle possède une action stimulante, des propriétés diurétiques... Elle n'entraîne pas de dépendance. Elle est employée comme traitement de l'asthme et également comme produit dopant par certains sportifs. Elle est synthétisée par Emile FISCHER en 1895.

2. La chimie minérale s'occupe des corps simples et des corps composés à partir de tous les éléments sauf le carbone (quelques exceptions d'origine historique : le carbone comme corps simple, quelques composés comme CO, CO₂, les carbonates, les cyanures... que nous n'évoquons pas dans cette activité). Les composés minéraux sont moins nombreux que les composés organiques (aucun élément ne peut former des chaînes comme peut le faire le carbone) mais ils sont plus variés. Ils ne contiennent souvent qu'un petit nombre d'atomes mais renferment beaucoup d'éléments.

B. Comment mettre en évidence quelques atomes présents dans les composés organiques ?

Le but de l'activité est de déterminer la composition de certains composés organiques. On insiste sur le fait que les éléments se conservent lors d'une réaction chimique (pré-requis du collège et de Seconde).

Un guide d'équipement (revu par les services de sécurité du Ministère) a été adressé par le recteur à tous les chefs d'établissement de l'Académie de Grenoble. Élaboré sous le couvert des IPR de Sciences Physiques, il fait le point des consignes de sécurité pour l'enseignement de la chimie et souligne que « *le gaz est d'un emploi particulièrement bien adapté et parfois même indispensable pour certaines expériences de chimie. L'installation d'une arrivée de gaz sur la paillasse du professeur et sur les paillasses des élèves est donc recommandée* ». Il est donc possible, contrairement à ce qu'exigent certains chefs d'établissements, d'utiliser le bec Bunsen dans les établissements. En revanche, les bouteilles de gaz comprimé (type camping-gaz) sont prohibées.

On enflamme différents composés (bois, papier, éthanol, polyéthylène, essence de térébenthine...) afin de récupérer les produits de la combustion. Certaines de ces manipulations doivent se faire éventuellement sous hotte. L'eau de chaux se trouble (présence de dioxyde de carbone CO₂), des fumées noires se dégagent dans certains cas (présence de carbone C), un résidu noir est présent en fin de réaction (carbone C). Les composés organiques contiennent du carbone.

Le sulfate de cuivre anhydre devient bleu : de l'eau s'est formée. L'élément hydrogène est contenu dans la substance organique.

Prolongement de l'activité

Pour aller plus loin, on peut montrer qu'en brûlant du fer (pré-requis de Quatrième et de Troisième) ou du verre, aucun produit de la réaction ne trahit la présence de carbone. On peut également réaliser une pyrolyse du sucre (c'est une décomposition par la chaleur qui permet de déterminer la composition du sucre). Le résidu est noir : le sucre contient vraisemblablement l'élément carbone. Si l'expérience est réalisée avec un tube à essai ou si l'on surmonte le creuset d'un verre à pied, on constate que de l'eau se forme sur les parois du verre : l'élément hydrogène est donc présent dans le composé organique. On ne peut rien affirmer sur l'oxygène qui peut très bien provenir de l'air. Il est également possible de réaliser la déshydratation du sucre qui est nettement plus spectaculaire. Pour cela, on introduit dans un bécher du sucre cristallisé (préférable au sucre en poudre car plus poreux) que l'on recouvre d'acide sulfurique concentré. Une substance carbonée remplit alors progressivement le bécher et conclut ainsi à la présence de carbone dans le composé. La réaction est très exothermique ; elle peut être lente à démarrer mais elle devient ensuite assez vive et s'accompagne souvent d'un dégagement du dioxyde de soufre dû à la réduction de l'ion sulfate par le carbone. Il est préférable de la faire sous une hotte.

Réponses aux questions

1. Elle permet de faire circuler les gaz à l'intérieur des flacons.
2. Le sulfate de cuivre anhydre bleuit en présence d'eau ; l'eau de chaux se trouble en présence de dioxyde de carbone.
3. Le carbone et l'hydrogène sont présents dans les combustibles ; en revanche, on ne peut rien affirmer de la présence de l'oxygène qui peut venir du dioxygène de l'air.

Cours

Le TP de la page 169 peut être fait après le cours.

1. Qu'est-ce que la chimie organique ?

Après avoir effectué l'activité préparatoire A pour une première approche de la chimie organique puis s'être appuyé sur les résultats de l'activité B pour moderniser la définition, le professeur peut éventuellement proposer, en complément d'activité préparatoire, les exercices 1 et 2 page 174 (qui traitent des origines de la chimie organique) mais également les exercices complémentaires 7, 8 et 12.

La présentation des ressources de la chimie organique permet d'insister sur leur origine *biologique* (on peut préférer cette appellation à celle de *naturelle* employée dans le cours car la chimie minérale (métaux, ciment, engrais...) est aussi d'origine naturelle). Le professeur peut présenter des échantillons de pétrole, principale matière première de la chimie organique.

2. Comment se lie l'atome de carbone ?

Présenter aux élèves les modèles moléculaires du méthane, du butane, de l'éthylène, de l'acétylène afin de faire émerger :

- la tétravalence du carbone ;
- l'existence d'atomes de carbone tétragonal, trigonal et digonal.

Montrer alors que ces propriétés découlent de la structure électronique du carbone.

Redonner les définitions vues en Seconde.

L'exercice 3 page 174 est un exercice historique qui permet d'illustrer les tâtonnements des chimistes de l'époque ; il montre que ces notions ne sont pas apparues soudainement mais qu'elles ont nécessité un long travail de maturation. L'exercice 4 permet de réinvestir les notions vues sur les composés à 2 atomes de carbone à des composés à 3 atomes de carbone.

La géométrie des molécules a été volontairement abordée dans ce chapitre conformément aux commentaires du programme. En revanche, même si le programme ne mentionne les formules développées et semi-développées qu'en partie B., il est souhaitable d'en parler dès à présent afin d'alléger les chapitres suivants. L'isomérie (essentiellement vue sous l'angle de la différence de propriétés) est abordée dans l'exercice 7, qui, bien qu'élémentaire, montre une illustration de l'isomérie dans la vie courante.

Enfin, ce paragraphe est l'occasion de montrer comment établir la formule d'un composé organique à partir de ses pourcentages massiques ; le professeur insistera sur la

nécessité de disposer par ailleurs de sa masse molaire. Les exercices 5 et 6 page 174 répondent à ces objectifs.

3. Quelles sont les grandes dates de la chimie organique ?

Inviter les élèves à faire cette recherche historique à l'aide des repères donnés dans le cours et des références bibliographiques fournies dans le livre du professeur. De tout temps, l'homme s'est servi de la chimie dont il ignorait pourtant l'existence. En tant que science expérimentale, elle était avant tout très pratique et a eu très tôt pour but de maîtriser la nature. La conquête et l'utilisation du feu est certainement la plus vieille découverte chimique. La chimie organique quant à elle, a commencé dans les ateliers des artisans (teinturiers, parfumeurs, apothicaires...). On se souviendra que du IV^e au XVI^e siècle (Moyen-Âge), l'Alchimie est la science de l'avant-chimie. Elle se développe non seulement à Alexandrie mais également dans d'autres civilisations, de l'Inde à la Chine et jusque dans les pays d'Europe.

4. Quelle est l'importance de la chimie dans notre vie quotidienne ?

Ce paragraphe a un double objectif :

- donner l'importance économique de la chimie organique, conformément au programme.
- décrire l'omniprésence de la chimie organique en décrivant les secteurs d'activités (les applications dans la vie courante découlent de la lecture du camembert).

La chimie organique ne peut être dissociée de la chimie au sens large ; c'est pour cette raison que nous l'avons replacée parmi les grands secteurs d'activités. La dimension européenne a été volontairement préférée au niveau français pour des raisons évidentes. Si toutefois, le professeur souhaite parler de la chimie française, on peut noter qu'elle se situe au cinquième rang dans le monde après les États-Unis, le Japon, l'Allemagne et récemment la Chine. La France est le troisième exportateur mondial de produits chimiques avec 60 % de ventes réalisées à l'étranger. En 2003, le chiffre d'affaires de l'industrie chimique française a été de 86,7 milliards d'euros.

Rechercher et expérimenter

Le but de cette activité est de montrer aux élèves que pour synthétiser une molécule, il est indispensable de déterminer sa structure moléculaire. La première partie illustre le rôle de l'élucidation de structure ainsi que celui de la synthèse organique dans l'obtention de molécules *analogues*. Il constitue également une initiation au chapitre suivant puisqu'il illustre l'importance du squelette carboné, des groupes caractéristiques (même s'ils ne sont pas cités) et leur rôle sur les propriétés.

1. Pourquoi synthétiser de nouvelles molécules ?

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

1. *Couche d'ozone* : l'ozone est un gaz légèrement bleuté, dont la molécule se compose de trois atomes d'oxygène (O₃). La couche d'ozone est située dans la partie haute de l'atmosphère terrestre et filtre les rayons UV.

Agent frigorigère : espèce qui sert à produire du froid (réfrigérant).

Rancissement : vieillissement par altération (rancir = aigrir).

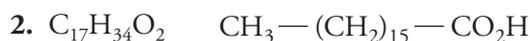
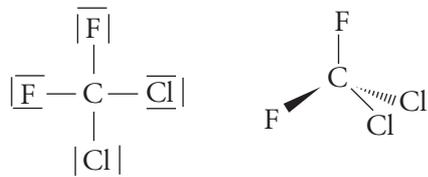
À des fins thérapeutiques : pour soigner.

2. Une hémisynthèse est une synthèse réalisée à partir d'une substance naturelle qui est transformée chimiquement.

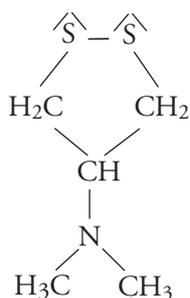
3. Élucider une structure revient à retrouver l'enchaînement des atomes dans une molécule.

II. Exploitation du texte

1. a. b.



3. a.



b. L'atome d'azote vérifie la règle de l'octet : 3 doublets liants et un doublet non-liant. Il est pyramidal.

2. Comment établir la structure d'une molécule ?

La séance de travaux pratiques a pour objectif de :

- réaliser une pesée
- réaliser un titrage
- utiliser la masse molaire pour identifier un composé
- faire une recherche documentaire dans une base de données Internet.

2.1. Détermination de la masse molaire moléculaire

1) Reprendre le schéma page 138 *activité 4* du livre de Première S.

2) $V_E = 11,5 \text{ mL}$

3) $C_xH_yO_2 + OH^- \rightarrow C_xH_yO^- + H_2O$

4)

	$C_xH_yO_2$	$+ OH^-$	$\rightarrow C_xH_yO^- + H_2O$	
0	n	$n_{\text{versé}}$	0	excès
x	$n - 2x$	$n_{\text{versé}} - x$	x	excès
$x_{\text{max}} = x_E$	$n - x_{\text{max}} =$ $n - x_E = 0$	$n_{\text{versé}} - x_{\text{max}} =$ $n_{\text{versé}} - x_E = 0$	$x_{\text{max}} = x_E$	excès

Nitrogen Dioxide	NO_2	Monomethyl Hydrazine	CH_6N_2	Dimethylammonium ion	$C_2H_8N^+$
Methyl Ether	C_2H_6O	Phosphethene	CH_3P	Polyvinyl fluoride	C_2H_3F
Potassium-46	K	Ethyl Alcohol	C_2H_6O	Methylenediamine	CH_6N_2
Nitrites	NO_2^-	Formic acid	CH_2O_2	Cyclopropane-1,1, 2,2-d4	$C_3H_2D_4$
Boron monochloride	BCl	Vinyl fluoride	C_2H_3F	Formamide-1-d1	CH_2DNO
$CH_3CD_2CH_3$	$C_3H_6D_2$	Thioformaldehyde	CH_2S		
Nitrosamines	$H_2N_2O_2$	Methylsilane	CH_2Si		

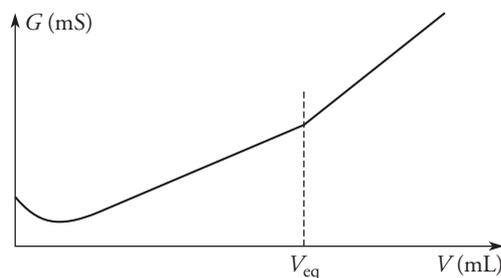
5) $n = n_{\text{versé}} = C \times V_E$ d'où $C_1 \times V_1 = C \times V_E$

$$\text{soit } C = \frac{C_1 \times V_1}{V_E} = \frac{5,00 \times 10^{-2} \times 10,0 \times 10^{-3}}{11,5 \times 10^{-3}} = 4,35 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$6) C = \frac{n_{\text{initial}}}{V_{\text{initial}}} = \frac{\frac{m_{\text{pesé}}}{M}}{V_{\text{initial}}} \text{ d'où}$$

$$M = \frac{m_{\text{pesé}}}{C \times V_{\text{initial}}} = \frac{0,50}{4,35 \times 10^{-2} \times 0,250} = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Remarque : la soude est versée dans la burette et l'acide dans le bécher (et pas l'inverse) afin d'obtenir un point équivalent plus net (en effet, une erreur de 0,5 mL sur la lecture du volume versé à l'équivalence entraîne une erreur de près de 2 % sur la masse molaire). Dans cette configuration, on ne peut toutefois pas s'affranchir de la variation de conductivité initiale due à la dissociation partielle de l'acide et donc au dosage initial des ions H_3O^+ par la soude :



2.2. Détermination de la formule de l'acide carboxylique

L'acide formique a été préféré à l'acide acétique (ou benzoïque) car le site www.chemfinder.com propose uniquement en accès gratuit 25 composés répondant à la même masse molaire. Pour obtenir l'ensemble des formules, il est nécessaire de payer (acide acétique ($60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : 47 résultats ; acide benzoïque ($122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : 224 résultats).

$$7) M(RCO_2H) = M(R) + M(C) + 2 \times M(O) + M(H) = M(R) + 45$$

Comme $M(RCO_2H) = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ donc $M(R) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; R est donc l'hydrogène ; le composé est donc l'acide de formule HCO_2H (c'est l'acide formique).

8) La méthode n'est pas valable pour des valeurs de masse molaire supérieures à celle trouvée ici.

9) Le résultat de la recherche donne les noms suivants :

10) L'acide formique a pour formule brute : CH_2O_2 .

Prolongements possibles : on peut vérifier la formule du composé (acide benzoïque uniquement) en déterminant sa température de fusion sur un banc Kofler ou à l'aide d'un tube de Thiele.

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

1. 1. Désormais, il s'agit de la chimie des composés du carbone.

2. C'est la théorie de la force vitale qui avait encore des partisans au début du XIX^e siècle malgré les synthèses d'espèces organiques. Elle affirmait que les chimistes ne pouvaient pas reproduire des espèces organiques.

3. Wöhler a synthétisé l'urée, première espèce d'origine naturelle (provenant de l'urine des animaux), alors qu'il était couramment admis qu'il était impossible d'imiter ce que la nature produisait.

2. 1. On trouve l'élément carbone.

2. Par combustion : il y a dégagement de dioxyde de carbone ou formation d'un résidu noir en fin d'expérience.

3. Les quatre principaux éléments que l'on rencontre dans un composé organique sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote.

4. $P_a(\text{C}) = n_{\text{C}} / (n_{\text{C}} + n_{\text{H}} + n_{\text{O}}) = 3/12 = 0,25$ soit 25 %.
 $P_m(\text{C}) = 3 M_{\text{C}} / (3 M_{\text{C}} + 8 M_{\text{H}} + M_{\text{O}}) = 3 M_{\text{C}} / M_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}}$
 $= 36/60 = 0,60$ soit 60 %.

5.

$$x = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} = \frac{P_m(\text{C}) \cdot M(\text{A})}{M(\text{C})} \text{ et}$$

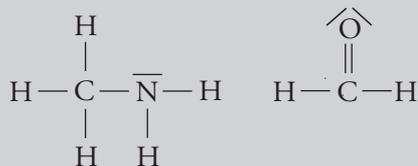
$$y = \frac{m(\text{H})}{M(\text{H})} = \frac{P_m(\text{H}) \cdot M(\text{A})}{M(\text{H})}$$

$$x = \frac{0,818 \times 44,0}{12,0} = 3 \text{ et } y = \frac{0,182 \times 44,0}{1,00} = 8.$$

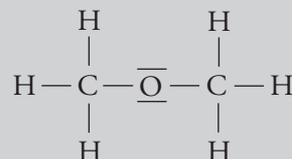
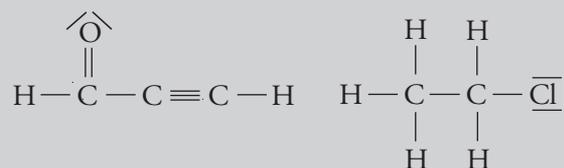
C'est le propane : C_3H_8 .

6. 1. Les atomes ont tendance à acquérir au cours d'une transformation, lorsque cela est possible, une structure électronique externe en octet constituée de quatre doublets. Pour les atomes dont le numéro atomique est voisin de celui de l'hélium, la structure électronique stable est un duet constitué d'un doublet d'électrons.

2.



3.



7. Voir les définitions données au paragraphe 2.1. page 164.

8. 1. isomères. **2.** isomères. **3.** identiques.

Exercices

1. 1. a. On pensait que des lois particulières régissaient les composés organiques.

b. C'est la théorie de « la force vitale ».

2. Jöns Jacobson BERZELIUS (1779-1848), chimiste suédois, est connu pour ses apports immenses à la théorie atomique. Expérimentateur hors pair, il détermina la plupart des masses atomiques.

2. 1. Pour les composés organiques on n'observe pas des températures de changement d'état très hautes. Les réactions ne peuvent se pratiquer qu'en contrôlant la température.

2. Les réactions s'effectuaient souvent à très haute température (fusion, calcination...) et donc excluaient l'étude des composés organiques.

3. (voir exercice résolu)

1. a. Le carbone s'entoure de 4 liaisons.

b. Quatre traits entourent l'atome de carbone.

2. a. $\text{H} : K^1 ; \text{C} : K^2 L^4$

b. Le méthylène ne peut pas exister puisque l'hydrogène ne donne lieu qu'à une seule liaison :

$\text{H}=\text{C}=\text{H}$ ne peut donc pas exister. De même, la molécule $\text{H}-\overline{\text{C}}-\text{H}$ ne convient pas (le carbone ne serait pas tétravalent).

3.

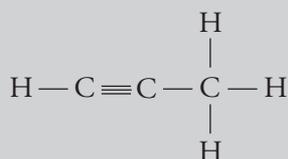
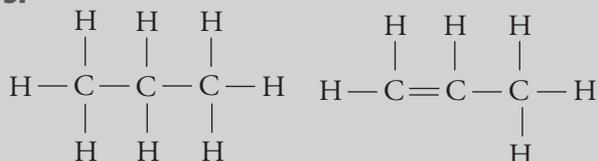


4. (voir exercice résolu)

1. Espèce uniquement constituée de carbone et d'hydrogène.

2. $\text{H} : K^1 ; \text{C} : K^2 L^4$

3.

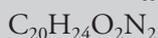


4. a. Tous tétraonaux.

b. 2 trigonaux et 1 tétraonal.

c. 2 digonaux et 1 tétraonal.

5. (voir *Difficultés du chapitre*)



6. (voir *Difficultés du chapitre*)

1. $P_m(\text{C}) = (0,372 \times 12,0) / (44,0 \times 0,182) = 0,557$
soit 55,7 %.

$P_m(\text{H}) = 0,070$ soit 7,0 %.

$P_m(\text{O}) = 100 - P_m(\text{C}) - P_m(\text{H}) = 37,3$ %.

2. La formule brute de A est donc $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$

7. Elles sont isomères et les isomères diffèrent par leurs propriétés chimiques.

8. 1. *Antalgique* : qui calme la douleur. *Antipyrétique* : qui abaisse la température (fébrifuge).

2. $K^2 L^8 M^6$; il satisfait à la règle de l'octet.

3. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ et $M = 262 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$n = 1,15 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

4. Molécule voir ci-dessous.

Les atomes de la triple liaison sont digonaux ; ceux du cycle et de $\text{C}=\text{O}$ sont trigonaux ; les autres sont tétraonaux.

9. 1. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{S}$: la molécule possède des atomes de carbone, d'hydrogène, de soufre, d'azote et de chlore.

2. $M = 318,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. On peut la qualifier d'organique car elle contient l'élément carbone.

4. H : K^1

C : $K^2 L^4$

N : $K^2 L^5$

S : $K^2 L^8 M^6$

Cl : $K^2 L^8 M^7$

Tous les atomes vérifient la règle de l'octet (l'hydrogène vérifie, bien sûr, la règle du duet).

10. (voir *Difficultés du chapitre*)

1. Substance ayant un goût sucré.

2. $n(\text{H}_2\text{O}) = 9,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$;

$n(\text{H}) = 18,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ d'où 18 H dans l'aspartame.

3. $M(\text{asp}) = 294 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$

11. 1. a. Elle signifie que dans la molécule de benzène, la masse totale de carbone est 12 fois plus grande que la masse d'hydrogène.

b. Si on attribuait la masse atomique 12 au carbone et 1 à l'hydrogène, alors :

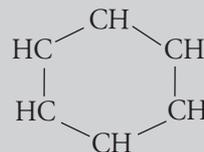
pour CH : $12/1 = 12$;

pour C_3H_3 : $(12 \times 3)/(1 \times 3) = 12$;

pour C_6H_6 : $(12 \times 6)/(1 \times 6) = 12$.

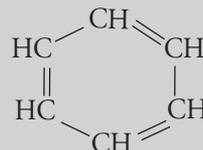
2. $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$

3. a.



b. Les atomes de carbone ne sont pas tétraonaux.

c.



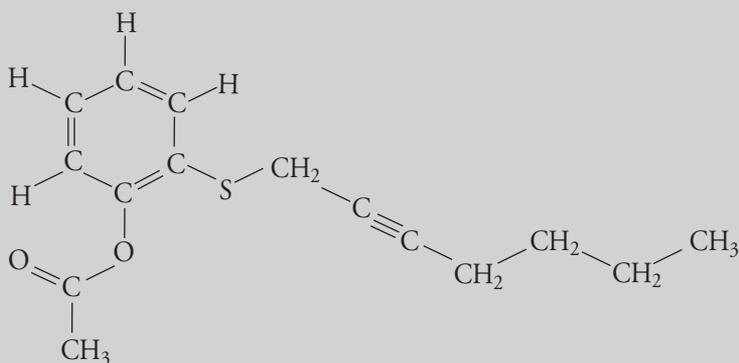
12.

1. *Olfactif* : relatif à l'odorat, à la perception des odeurs.

2. a. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$: les 2 molécules ont la même formule brute.

b. Ce sont des isomères.

8. 4.



c. Les isomères n'ont ni les mêmes propriétés physiques, ni les mêmes propriétés chimiques.

3. a. Il y a des liaisons simples et des liaisons doubles.

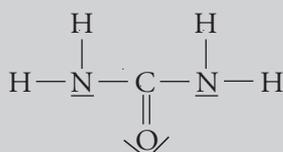
b. (1) est tétraédrique et (2) est trigonal plan.

$$4. m = (192 \times 40 \times 10^6 \times 2 \times 10^4) / (6,02 \times 10^{23}) = 2,6 \times 10^{-10} \text{ g.}$$

13. 1. Soumettre un corps à l'action d'une haute température.

2. Ils sont isomères.

3.



4. L'urée est la première substance d'origine animale que l'homme a synthétisée.

5. La masse d'urée contenue dans les urines est comprise entre 20 et 30 g par litre et par jour pour un volume de 1 à 2 litres.

14. 1. On peut envisager de chauffer fortement un petit morceau d'ambre ; il se formera de l'eau et un dépôt de carbone.

2. L'ambre flottera dans la solution de chlorure de sodium alors que la citrine coulera.

3. Si on agite un petit morceau d'ambre dans de l'éthanol, sa taille va diminuer suite à sa partielle dissolution.

4. Mesure de l'indice de réfraction.

5. À l'aide de l'ambre frotté avec de la laine, électriser par contact une petite boule de sureau ou de polystyrène suspendue à un fil. Approcher alors une tige de verre frottée à un drap ; la boule suspendue est attirée. C'est l'électron qui tire son nom de l'ambre.

6. L'ambre synthétique ne flotte pas dans la solution de chlorure de sodium.

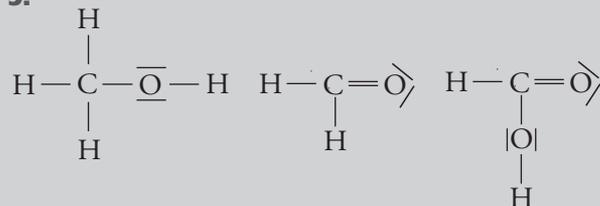
15. (6 points)

1. Inflammable et nocif.

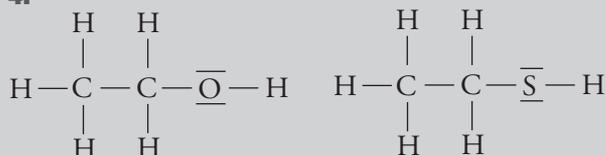
2. H : K^1 ; O : $K^2 L^6$;

C : $K^2 L^4$; S : $K^2 L^8 M^6$

3.



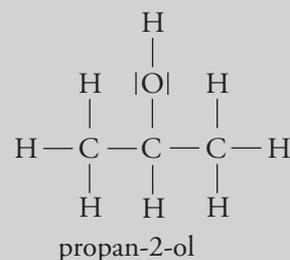
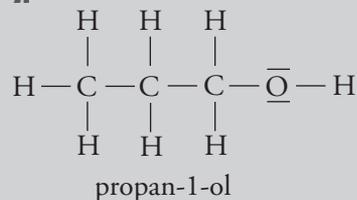
4.



5. L'atome de carbone est tétraédrique dans le méthanol et trigonal dans le méthanal.

6. Le mercaptan a une odeur forte et désagréable. Thio : soufre.

7.



8. a. Méthanal / méthanol
et acide méthanoïque / méthanal

b. $\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CH}_4\text{O}$

et $\text{CH}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

Exercices complémentaires

Énoncés

1. Substances organiques

Le tableau ci-dessous donne les formules de l'*isooctane* qui assure aux essences un bon indice d'octane, de l'*acide caprique* présent dans le lait de chèvre, du *paracétamol* présent dans les comprimés de Doliprane® ou d'Effergan® et prescrit pour ses propriétés antalgique et antipyrétique et de la *nicotine* constituant du tabac.

Isooctane *Acide caprique* *Paracétamol* *Nicotine*

1. Déterminer la formule brute de chacune de ces substances.

2. En déduire le pourcentage atomique de chacun des éléments qui les constituent. Conclure.

2. Minéral ou organique

On dispose de trois solides blancs en poudres très fines : du chlorure de sodium, du sucre ou saccharose et de la farine qu'il est interdit de goûter.

1. Décrire des manipulations permettant de mettre en évidence la nature organique ou minérale de ces poudres.

2. Décrire une expérience donnant le même résultat avec :

a. le chlorure de sodium et le sucre ;

b. le sucre et la farine.

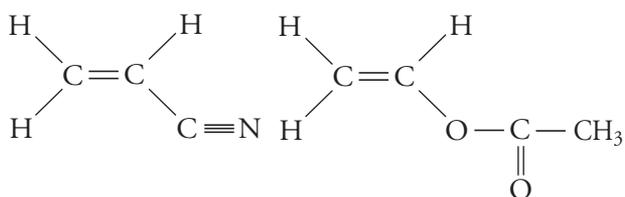
3. Décrire des expériences permettant de distinguer :

a. le chlorure de sodium et le sucre ;

b. le sucre et la farine.

3. Tétravalence du carbone

L'Acrylan est un polymère présent dans de nombreux textiles. Il est synthétisé à partir d'un mélange de deux monomères : l'acrylonitrile et l'acétate de vinyle :



Acrylonitrile

Acétate de vinyle

1. Écrire la formule électronique de l'hydrogène ($Z(\text{H}) = 1$), du carbone ($Z(\text{C}) = 6$), de l'azote ($Z(\text{N}) = 7$) et de l'oxygène ($Z(\text{O}) = 8$).
2. En déduire que dans les deux monomères ci-dessus tous les éléments respectent la règle de l'octet ou du duet et que tous les atomes de carbone sont tétravalents.
3. Repérer les atomes de carbone tétragonaux, trigonaux et digonaux.
4. Proposer deux isomères de l'acétate de vinyle.

4. Formule de la papavérine

La papavérine est un antispasmodique naturel extrait du pavot ; sa formule brute est de la forme $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_r$. Sa composition centésimale atomique est la suivante : C : 43,48 % ; H : 45,65 % ; O : 8,70 % ; N : 2,17 %.

1. Déterminer les rapports x/t ; y/t et z/t .
2. La papavérine a pour masse molaire $M = 339,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; en déduire sa formule brute.
3. On réalise la combustion complète de $m_1 = 0,226 \text{ g}$ de papavérine ; quelles masses de dioxyde de carbone, d'eau et de diazote obtient-on ?

5. Formule du géranol

Le géranol est l'un des constituants de l'essence de rose. C'est un alcool qui n'est constitué que de carbone, d'oxygène et d'hydrogène et qui ne comporte qu'un seul atome d'oxygène.

Sa composition en masse est la suivante : C : 77,9 % ; O : 10,4 % ; H : 11,7 %.

1. Déterminer la masse molaire du citral.
2. En déduire sa formule brute.
3. Un alcool ayant le même nombre d'atomes n de carbone que le géranol et dont tous les atomes de carbone seraient tétragonaux aurait pour formule $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$. Le citral possède N liaisons $\text{C}=\text{C}$; déterminer N et le nombre d'atomes de carbone trigonaux du géranol.

6. Formule de la vanille

Afin de déterminer la formule brute $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ de la vanille on réalise la combustion d'une masse

$m_1 = 0,456 \text{ g}$ de vanille ; on recueille une masse $m_2 = 1,056 \text{ g}$ de dioxyde de carbone et une masse $m_3 = 0,216 \text{ g}$ d'eau.

1. Déterminer la composition massique de A en ses éléments constitutifs.
2. En déduire les valeurs rapports x/z et y/z puis écrire la formule de la vanille sous la forme $(\text{C}_u\text{H}_v\text{O}_w)_n$ où u , v , w et n sont des entiers.

3. La masse molaire de la vanille étant inférieure à $200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, en déduire sa formule brute.

7. Un peu d'histoire

Le texte suivant revient sur quelques étapes de l'histoire de la chimie organique ; le lire puis répondre aux questions qui le suivent.

En 1828 WÖHLER synthétisa par hasard l'urée et reconnut l'identité du produit obtenu avec la substance naturelle ; en fait dès 1811, l'Anglais John DAVY avait déjà synthétisé l'urée mais sans l'identifier. Il synthétisa tout d'abord un gaz, le phosgène Cl_2CO à partir du monoxyde de carbone et du dichlore qu'il fit ensuite réagir avec de l'ammoniac obtenant ainsi de l'urée et du chlorure d'hydrogène.

Le Suédois SCHEELE isola, à partir de ressources naturelles, tout une série d'acides carboxyliques tels que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide butyrique.

Le méthane ou gaz des marais et l'éthylène ou gaz oléifiant étaient connus avant 1800, d'autres hydrocarbures furent ensuite synthétisés et identifiés.

Le Suédois BERZÉLIUS développa la notion d'isomérisation afin de distinguer des substances de composition élémentaire identique ; il introduisit aussi le terme de polymérie, qu'il appliqua aux substances contenant les mêmes éléments dans les mêmes proportions mais ayant des masses molaires multiples les uns des autres.

1. Que signifie : « identifier » une substance chimique ?
2. À l'aide des formules électroniques du chlore ($Z = 17$), de l'oxygène ($Z = 8$) et du carbone ($Z = 6$) proposer une formule de LEWIS pour le phosgène dans lequel le carbone est trigonal. Rechercher dans un dictionnaire ou une encyclopédie les utilisations actuelles et passées de ce gaz.
3. a. Rechercher dans le cours la formule de l'urée puis écrire les équations des deux réactions effectuées par John DAVY.
b. En déduire les masses minimales de dichlore, de monoxyde de carbone et d'ammoniac nécessaires à la production de $m = 1,20 \text{ g}$ d'urée.
4. En analysant le nom des trois acides cités et en vous aidant éventuellement d'un dictionnaire, proposer une origine naturelle pour chacun des acides carboxyliques cités.
5. L'acide formique a pour formule HCO_2H :
a. proposer une formule de LEWIS pour cet acide ;
b. donner la formule de sa base conjuguée ;
c. écrire l'équation de sa réaction avec la base ammoniac.
6. a. Pourquoi appelle-t-on le méthane gaz des marais ?
b. Dans les mines de charbon, il peut être à l'origine des coups de grisou ; rechercher dans un dictionnaire ce que cela signifie.
7. Chercher dans un dictionnaire ce que sont les oléfines ; justifier alors le qualificatif d'oléifiant donné à l'éthylène.
8. Donner la formule développée de trois isomères de formule $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

9. Que peut-on, avec BERZÉLIUS, dire de :
- l'acétylène C_2H_2 et du benzène C_6H_6 ?
 - l'éthylène C_2H_4 et du cyclobutane C_4H_8 ?

8. La chimie minérale, végétale et animale

Nicolas LÉMERY (1645-1715), apothicaire et chimiste français, était très connu et apprécié pour son cours public de chimie donné à Paris durant plusieurs années. Dans son très célèbre « *Cours de chymie* » en 1675, il classa la chimie en minérale, végétale et animale. Il montra que la séparation des règnes (minéral, végétal et animal) se retrouvait dans les composés chimiques. Ainsi, selon lui, « *tout ce qui se trouve pétrifié dans la terre est appelé minéral* ». Réédité plusieurs fois, son ouvrage a fait l'objet d'une nouvelle édition revue, corrigée et complétée dans laquelle on peut lire : « **les minéraux sont des corps inanimés et sans vie qui n'ont rien d'organisés** ». En revanche, chez l'animal, « **les humeurs circulent dans son corps par le moyen des esprits qui les poussent** ».

- Quelle classification Nicolas LEMERY propose-t-il pour la chimie ? Est-elle en accord avec la classification contemporaine ?
- À partir de la définition : « **les minéraux sont des corps inanimés et sans vie qui n'ont rien d'organisés** », proposer une origine à l'expression « chimie organique ».
- Quelle théorie se profile-t-il derrière la phrase : « **les humeurs circulent dans son corps par le moyen des esprits qui les poussent** » ?

9. Un peu d'histoire

Relier les grands événements listés dans la première colonne aux dates proposées dans la deuxième. Voir tableau ci-dessous.

10. La découverte de l'isomérisation

Au XIX^e siècle, les théories sur la constitution des molécules étaient peu avancées. Friedrich WÖHLER (1800-1882) prépare l'acide cyanique à partir du cyanate d'argent. Peu de temps après, en 1823, Justus LIEBIG (1803-1873) réalise l'analyse élémentaire de l'acide ful-

minique qui le conduit aux mêmes valeurs obtenues auparavant par WÖHLER. LIEBIG conteste alors les résultats de WÖHLER car dans la pensée de l'époque, *la composition détermine les propriétés de manière univoque*. Or, les deux composés ayant des propriétés différentes, ils ne peuvent pas avoir la même composition... Pourtant, BERZÉLIUS donne une solution au problème en affirmant que la différence est due à des assemblages de liaisons différents entre les atomes. Il reconnaît alors l'existence d'espèces chimiques ayant la même composition mais des propriétés différentes. Il donne même le nom d'« isomérisation » pour désigner la relation qui unit ces molécules. Ce terme est désormais couramment employé en chimie structurale.

- Quel a été l'un des principaux apports de F. WÖHLER à la chimie ?
- Que signifie la phrase en italique dans le texte : *la composition détermine les propriétés de manière univoque* ?
- Les acides cyanique et fulminique ont respectivement pour formule NCOH et CNOH : pourquoi ces molécules sont-elles isomères l'une de l'autre ?

11. Le siècle de l'expérience

Le XVII^e siècle est le siècle d'une profonde mutation. L'expérimentation se développe et en 1648, l'enseignement de la chimie devient officiel en France. La chimie organique est un domaine inconnu même si de nombreux chimistes découvrent de nouveaux corps organiques. En l'absence de nomenclature systématique, les chimistes donnent des noms originaux à ces composés. J.-B. Van HELMONT (1577-1644), médecin et chimiste flamand, veut rompre avec l'alchimie. Il invente le mot « gaz » et isole le « gaz des marais ». En Irlande, Robert BOYLE (1627-1691) sépare les premiers hydrocarbures. Joachim BECHER (1635-1682) s'intéresse aux mines de charbon. Il conseille même d'utiliser « le gaz de houille » pour l'éclairage. Pourtant, aucune connaissance de la structure des espèces qu'on fabrique n'existe de sorte que les découvertes s'accumulent mais ne s'organisent pas. Les chimistes ne possèdent pas les clés nécessaires à l'étude de la chimie organique.

- Pourquoi la chimie organique est-elle un domaine inconnu au XVII^e siècle ?

Tableau 9.

L'expérimentation se développe. Nicolas LEMERY distingue la chimie minérale, animale et végétale.	•	• – 300 (Antiquité)
La synthèse des premiers colorants marque le début de l'ère industrielle.	•	• 1828
Le charbon est utilisé comme pigment noir dans les peintures rupestres.	•	• 1500 (Renaissance)
Les grandes synthèses se poursuivent pendant qu'August KÉKULÉ confirme la tétravalence du carbone.	•	• XVIII ^e siècle
Les alchimistes arabes fabriquent différents remèdes.	•	• 700 (Moyen-Âge)
PARACELSE, médecin et alchimiste suisse, s'oriente vers la thérapeutique et l'alchimie s'épuise.	•	• – 400 000 (Préhistoire)
Le savon est utilisé par les Celtes et les Romains.	•	• 2 ^e moitié du XIX ^e siècle et XX ^e siècle
Friedrich WÖHLER synthétise l'urée.	•	• milieu du XIX ^e siècle
La chimie analytique prend son essor. Henry CAVENDISH isole l'hydrogène et Joseph PRIESTLEY, l'oxygène.	•	• XVII ^e siècle

- 2. a.** Le « gaz des marais » est appelé aujourd'hui méthane et a pour formule CH_4 . Justifier le nom d'hydrocarbure donné à ce composé.
- b.** Pourquoi le nomme-t-on « gaz des marais » ?
- c.** À quel matériel de laboratoire Joachim BECHER a-t-il laissé son nom ?
- 3.** Le « gaz de houille » est composé de dihydrogène, de monoxyde de carbone et d'un mélange d'hydrocarbures C_xH_y , en proportion variable suivant la qualité des houilles utilisées.
- a.** Rechercher dans un dictionnaire ou une encyclopédie ce qu'est la houille.
- b.** Identifier les composés organiques présents dans le « gaz de houille ».
- 4.** Pourquoi les chimistes ne possèdent-ils pas les clés nécessaires à l'étude de la chimie organique ?

12. Carbon compounds

In order to understand the definition of organic chemistry, August KEKULÉ (1829-1896) wrote:

"we must come to the conclusion that the chemical compounds of the vegetable and animal kingdom contain the same elements as those of inanimate nature. We know that in both cases, the same laws of combination hold good, and hence that no differences exist between organic and inorganic compound, (...) in the number and the mode of grouping of their atoms. We, therefore, design organic chemistry as the chemistry of the carbon compounds (...). In the first place, we have to remember that hydrogen is found in all organics bodies in addition to carbon; in most others oxygen occurs; and in many nitrogen is also contained".

A treatise on chemistry. Volume III,
The chemistry of the hydrocarbons and their derivatives
or Organic chemistry.
Part I / H. E. Roscoe and C. Schorlemmer

- 1.** Les composés organiques et inorganiques peuvent-ils renfermer les mêmes éléments ?
- 2.** Quelle nouvelle définition, KEKULÉ a-t-il donnée de la chimie organique ?
- 3.** De quels autres éléments les composés organiques peuvent-ils être formés ?

Corrigés

1. 1. Isooctane : C_8H_{18} ; Acide caprique : $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$; Paracétamol : $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$; Nicotine $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$

2.

Espèce	isooctane	acide caprique	paracétamol	nicotine
% C	30,8	31,3	40,0	38,5
% H	69,2	62,5	45,0	53,8
% O	0,0	6,2	10,0	0,0
% N	0,0	0,0	5,0	7,7

La somme des pourcentages atomiques des éléments carbone et hydrogène dépasse 90 % dans ces quatre espèces organiques.

- 2. 1.** Chauffés, la farine et le sucre donnent un dégagement de vapeur d'eau et un dépôt brun-noir de carbone ce qui n'est pas le cas du chlorure de sodium.
- 2. a.** Le chlorure de sodium et le sucre sont tous les deux solubles dans l'eau.

b. Le sucre et la farine donnent tous les deux un dépôt de carbone par chauffage.

3. a. Voir la réponse à la question 1 ; d'autre part le chlorure de sodium est un électrolyte, ce qui n'est pas le cas du sucre. Une solution de chlorure de sodium donne un précipité blanc par addition de quelques gouttes de nitrate d'argent, pas celle de sucre.

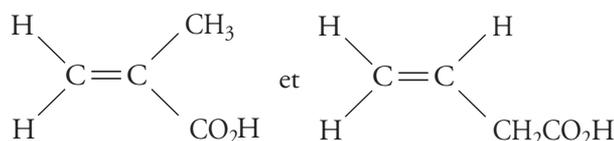
b. Le sucre est soluble dans l'eau, pas la farine ; le sucre réagit avec la liqueur de Fehling et non la farine.

3. 1. H : K^1 ; C : $K^2 L^4$; N : $K^2 L^5$; O : $K^2 L^6$

2. Chaque atome d'hydrogène participe à une liaison ($2 e^-$) et satisfait à la règle du duet. Les autres atomes satisfont à la règle de l'octet : les atomes d'oxygène participent à deux liaisons ($2 \times 2 e^-$) et portent deux doublets non liants ($2 \times 2 e^-$) alors que l'atome d'azote participe à trois liaisons ($3 \times 2 e^-$) et porte un doublet ($2 e^-$) alors que tous les atomes de carbone participent à quatre liaisons ($4 \times 2 e^-$) et sont tétravalents.

3. L'atome de carbone tétragonal est celui du groupe méthyle $-\text{CH}_3$; les atomes de carbone trigonaux sont ceux des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ et l'atome de carbone digonal est celui du groupe $\text{C}\equiv\text{N}$.

4.



sont deux isomères de l'acétate de vinyle.

4. 1. $x/t = 20$; $y/t = 21$ et $z/t = 4$.

2. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$

3. $n(\text{CO}_2) = 20$ $n(\text{pap.})$ et $m(\text{CO}_2) = 0,587$ g.

$n(\text{H}_2\text{O}) = 10,5$ $n(\text{pap.})$ et $m(\text{H}_2\text{O}) = 0,126$ g.

$n(\text{N}_2) = 0,5$ $m(\text{pap.})$ et $m(\text{N}_2) = 0,009$ g.

5. 1. $M(\text{citral}) = M(\text{O}) / P_a(\text{O}) = 154$ g \cdot mol $^{-1}$.

2. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$

3. $N = 2$ le géranol possède quatre atomes de carbone trigonaux.

6. 1. $P_m(\text{C}) = (m_2 \cdot M_{\text{C}}) / (m_1 \cdot M_{\text{CO}_2}) = 63,2$ % ;

$P_m(\text{H}) = (2 \cdot m_3 \cdot M_{\text{H}}) / (m_1 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}) = 5,3$ % et

$P_m(\text{O}) = 31,5$ %.

2. $x/z = (P_m(\text{C}) \cdot M_{\text{O}}) / P_m(\text{O}) \cdot M_{\text{C}} = 2,67$ soit $8/3$

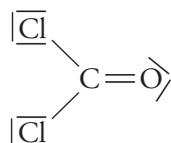
et $y/z = (P_m(\text{H}) \cdot M_{\text{O}}) / P_m(\text{O}) \cdot M_{\text{H}} = 2,68$ soit $8/3$.

La formule brute de la vanille est de la forme $(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3)_n$.

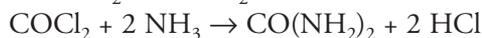
3. Vu la valeur de M , $n = 1$ et la formule brute cherchée est : $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$

7. 1. Identifier une substance c'est déterminer la nature des éléments qui la constitue et leur composition c'est-à-dire la formule brute de la substance puis si possible la formule développée.

2. 1. Cl : $K^2 L^8 M^7$; O : $K^2 L^6$; C : $K^2 L^4$



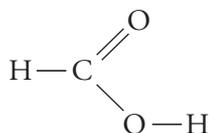
Le phosgène a été utilisé comme arme chimique durant la Première Guerre mondiale ; il est aujourd'hui utilisé dans la synthèse de certains polymères (polycarbonates).



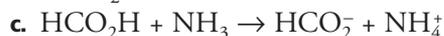
b. $n(\text{urée}) = 0,020 \text{ mol}$ d'où $m(\text{Cl}_2) = 1,42 \text{ g}$;
 $m(\text{CO}) = 0,56 \text{ g}$; $m(\text{NH}_3) = 0,68 \text{ g}$.

4. L'acide formique peut être extrait des fourmis, l'acide acétique du vinaigre et l'acide butyrique de produits lactés (beurre, ...).

5. a.



b. HCO_2^-



6. a. Le méthane peut être produit par la fermentation des herbes poussant dans les marais.

b. Dans les mines de charbon, le méthane peut exploser violemment en présence de dioxygène : c'est le coup de grisou.

7. *Oléfines* est le nom donné à des hydrocarbures présentant des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$; l'éthylène de formule $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ est le plus simple d'entre eux.

8. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$; $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ et $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ sont trois isomères de formule $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

9. L'acétylène C_2H_2 et le benzène C_6H_6 d'une part et l'éthylène C_2H_4 et le cyclobutane C_4H_8 sont selon BERZÉLIUS des *polimères*.

8. 1. Il classe la chimie en « minéral, animal et végétal ». Elle n'est pas en accord.

2. La chimie organique est la chimie des êtres organisés.

3. La théorie de la force vitale se profile.

9.

- 400 000 (Préhistoire) : le charbon est utilisé comme pigment noir dans les peintures rupestres.

- - 300 (Antiquité) : le savon est utilisé par les Celtes et les Romains.

- 700 (Moyen-Âge) : les alchimistes arabes fabriquent différents remèdes.

- 1500 (Renaissance) : PARACELSE s'oriente vers la thérapeutique et l'alchimie s'épuise.

- XVII^e siècle : l'expérimentation se développe. Nicolas LEMERY distingue la chimie minérale, animale et végétale.

- XVIII^e siècle : la chimie analytique prend son essor. Henry CAVENDISH isole l'hydrogène et Joseph PRIESTLEY, l'oxygène.

- 1828 : Friedrich WÖHLER synthétise l'urée.

- Milieu du XIX^e siècle : les grandes synthèses se poursuivent pendant qu'August KÉKULÉ confirme la tétravalence du carbone.

- 2^e moitié du XIX^e siècle et XX^e siècle : la synthèse des premiers colorants marque le début de l'ère industrielle.

10. 1. La synthèse de l'urée marque la naissance de la chimie organique moderne.

2. Elle signifie que les atomes présents dans une molécule et leur nombre dictent ses propriétés chimiques.

3. Elles ont la même formule brute : elles présentent des formules de LEWIS différentes :



11. 1. Elle est inconnue parce qu'elle n'est née qu'après 1828.

2. a. CH_4 est formé de carbone et d'hydrogène d'où le nom « d'hydrocarbure ».

b. Le gaz des marais, qui contient du méthane, est le produit de la dégradation anaérobie des plantes palustres qui se sont déposées au fond des zones humides.

c. Il a donné son nom au bécher, récipient en verre.

3. a. *Houille* : combustible fossile noir plus ou moins brillant renfermant entre 85 et 92 % de carbone.

b. Les « hydrocarbures » C_xH_y sont des composés organiques.

4. Ils ignorent l'existence de certains éléments comme l'hydrogène par exemple et surtout la théorie atomique n'est pas admise.

12. 1. Oui.

2. C'est la chimie des composés du carbone.

3. Hydrogène, oxygène et azote.

Bibliographie

Ouvrages

- *Histoire de la chimie*, G. LOCKEMEANN, Dunod, 1962.

- *Histoire de la chimie*, C. A. REICHEN, La Rencontre, 1964.

- *Histoire de la Chimie*, J. CUEILLERON, Que sais-je ? P.U.F., 1969.

- *Histoire de la Chimie*, B. VIDAL, Que sais-je ? P.U.F., 1998.

- *Histoires de physique et de chimie*, J. JANDALY, CRDP Rouen, 1998.

- *De l'alchimie à la chimie*, O. LAFONT, L'esprit des sciences Ellipses, 2000.

- *Histoire de la Chimie*, B. WOJTKOBIAK, Tec et Doc, 1987.

- *Histoire de la chimie*, A. GAID, Scientifica, 1993.

- *Histoire de la Chimie*, B. BENSUADE-VINCENT, I. STENGERS, La Découverte, 1993.

- *La chimie*, G. RICHARDS, Belin, 1987.

- *La chimie nouvelle*, P. LAZLO, Dominos Flammarion, 1994.

- *Les industries de la chimie*, G. GAILLARD, E. BORENFREUND, Belin, 1992.

- *Quid 2000*, D. et M. FRÉMY, Robert Laffont, 2000.

Revues

- « Fibres textiles », *Pour la Science*, n° 266. Décembre, 1999.

Logiciels et cédéroms

- *Histoire de la Chimie Organique*, Jeulin.
- *Mendeleïev, Base de données de Chimie*, Hachette Éducation.

Sites Internet

- <http://www.multimania.com/histoirechimie/>
- <http://www.ping.be/~ping6998/ch-org1.htm>
- <http://www.sfc.fr/Donnees/acc.htm>
- <http://www.uic.fr>
- <http://www.industrie.gouv.fr>
- <http://www.chm.ulaval.ca/gchimistes/gchimistesset.html>
- http://www.chimie.scola.ac-paris.fr/site_de_chimie/hist_chi/Hist_sommaire.htm
- <http://www.inrs.fr/actualites/benzene/indexbenz.html>
- http://www.cefic.org/factsandfigures/level02/profile_index.html
- <http://histoirechimie.free.fr/>
- http://encyclopedie.sytes.net/encyclopedia.php?title=Chimie_organique
- http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/couleurs/lang_fards.html
- <http://www.bnf.fr/>
- <http://w3.umh.ac.be/lignetempschimie/>
- http://membres.lycos.fr/xjarnot/Chimistes/Nobel_1901.html
- <http://www.textesrares.com/indnoms.html>

Le squelette carboné des molécules organiques

chapitre

10

chimie

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

B. Apprendre à lire une formule chimique

Contenus

1. Introduction

Une molécule organique comporte un squelette carboné et éventuellement des groupes caractéristiques.

2. Le squelette carboné

a. La diversité des chaînes carbonées

– Chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée.

– Formule brute, formule semi-développée plane. Approche de l'écriture topologique, isomérisation, mise en évidence sur quelques exemples de l'isomérisation *Z* et *E*.

– Influence de la chaîne carbonée sur les propriétés physiques : température d'ébullition, densité, solubilité (les exemples sont pris sur des chaînes saturées).

– Application à la distillation fractionnée.

Connaissances et savoir-faire exigibles

- Reconnaître une chaîne carbonée saturée linéaire ou non.
- Donner le nom des alcanes (en se limitant aux alcanes comportant une chaîne de six atomes de carbone au plus).
- Reconnaître la présence d'une liaison double sur une chaîne carbonée (alcènes et dérivés éthyléniques).
- Donner les formules brutes et semi-développées d'une molécule simple.
- Prévoir les isomères de constitution d'une molécule à partir de sa formule brute (en se limitant aux alcanes comportant une chaîne de six atomes de carbone au plus).

Exemples d'activités

Expériences visant à montrer l'importance du squelette carboné, du groupe caractéristique et leur rôle respectif sur les propriétés physiques et chimiques : tests de solubilité, tests de caractérisation.

- Travail documentaire de sensibilisation aux différentes représentations de molécules (y compris des molécules biologiques en lien avec le programme de SVT) faisant apparaître différents types de squelette et faisant émerger la notion de groupe caractéristique.

- Éléments de nomenclature, isomérisation (en se limitant aux alcanes comportant une chaîne de six atomes de carbone au plus et aux molécules de type $\text{CHA}=\text{CHB}$), modèles moléculaires et logiciels de simulations.

Matériel

Cours

> Activité 1

– Boîte de modèles moléculaires pour le professeur.

> Activité 2

– Trois tubes à essai avec un bouchon et dans leur support.

– Eau distillée.

– Éthanol, butan-1-ol, hexan-1-ol.

– Quatre pipettes graduées de 5 ou 10 mL.

> Activité 4

– Montage pour distillation fractionnée.

– Éprouvette graduée de 50 mL.

– Pentane ; heptane.

Rechercher et expérimenter

2. Comment mettre en évidence un composé organique ?

– Tubes à essai dans leur portoir.

– Quelques bouchons pour tube à essai.

– Agitateur en verre.

– Mortier et son pilon.

– Dispositif de filtration simple.

– Solution aqueuse de dibrome.

– Solution de permanganate de potassium à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acidifiée à l'acide sulfurique concentré (on peut préparer la solution en dissolvant la quantité nécessaire de permanganate de potassium dans une solution d'acide sulfurique à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

– 2,4-dinitrophénylhydrazine.

– Cyclohexane ; cyclohexène ; 2-méthylbut-2-ène.

– Éthanol ; butan-1-ol.

- Propanone ; butanal ; cyclohexanone.
- Essence de térébenthine ; huile alimentaire ; huile essentielle de citron.
- Fruits de conifères.
- Vin blanc ; cidre ; bière.
- Essence d'amande amère.

Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

A. Constitution d'une molécule organique

Le document de cette activité pourra être repris par photocopie sur transparent afin d'en faciliter l'emploi.

Réponses aux questions

1. Toutes ces molécules présentent un enchaînement d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des atomes de carbone ou des hétéro-atomes (d'oxygène, d'azote, d'halogène, ...).
2. Les molécules des deux premières lignes sont celles d'hydrocarbures, c'est-à-dire qu'elles sont uniquement constituées des éléments carbone et hydrogène.
3. Dans la première ligne, les liaisons carbone-carbone des molécules sont toutes simples, contrairement à celles de la seconde ligne.

Cours

Il est recommandé de faire le TP de la page 187 avant de faire le cours.

Les formules des molécules utilisées en manipulation ou présentes dans le tableau de la page 179 sont toutes rassemblées dans les pages 4 et 5 des rabats.

1. Quelle est la structure d'une molécule organique ?

Construire ce premier paragraphe en s'appuyant sur les molécules vues en TP et sur celles présentées dans l'activité préparatoire A ; on pourra aussi construire les modèles moléculaires de celles-ci. On pourra aussi utiliser des logiciels de représentation de modèles moléculaires (voir Bibliographie).

2. Quels types de chaînes carbonées rencontre-t-on dans une molécule organique ?

À l'aide des molécules présentées dans l'activité préparatoire A définir les chaînes linéaires, ramifiées, cycliques, saturées ou insaturées.

La représentation de molécules organiques volumineuses se fait aujourd'hui le plus souvent en utilisant

l'écriture *topologique* ; il est donc vivement souhaitable que les élèves soient capables de déchiffrer rapidement cette écriture d'où l'intérêt de l'aborder très tôt.

Le paragraphe 2.2 en présente les principales règles qu'illustrent les *documents* 1 et 2.

Inciter les élèves à compter régulièrement le nombre d'atomes de carbone dans leurs écritures.

Un retour sur la notion d'isomères permet de définir trois types d'isomérisation : l'isomérisation de *chaîne*, l'isomérisation de *position* et l'isomérisation de *fonction*. En ce qui concerne l'isomérisation de position, bien indiquer que ce peut être la position d'un groupe caractéristique ou la position d'une liaison multiple (C=C ou C≡C) qu'il faut considérer.

3. Quels hydrocarbures sont saturés ?

À partir des modèles moléculaires proposés ou des représentations de l'activité préparatoire A, faire découvrir la formule générale des alcanes.

À l'aide de quelques exemples introduire progressivement la nomenclature de ces composés ; le programme est très limitatif à ce propos.

Si l'on souhaite utiliser des alcanes ayant plus de six atomes dans leur chaîne principale il suffit d'en donner la formule et le nom (voir chapitre 11).

Les cyclanes sont considérés en Première S comme des hydrocarbures saturés cycliques ; on les retrouvera dans les réactions de reformage catalytique.

4. Quels hydrocarbures sont insaturés ?

Le programme distingue les alcènes, hydrocarbures insaturés non cycliques de formule générale C_nH_{2n} des dérivés éthyléniques considérés comme des espèces possédant une liaison C=C.

La construction par les élèves, à partir du propène, d'alcènes de formule brute C₄H₁₀ permettra sans aucun doute d'obtenir les modèles du but-1-ène et des but-2-ènes *Z* et *E* permettant ainsi de découvrir un nouveau type d'isomères : les stéréo-isomères. On limitera les exemples de composés *Z-E* à ceux de formule brute HAC=CBH même si dans certaines molécules naturelles d'autres stéréo-isomérisations *Z-E* plus complexes apparaissent.

5. Quelle est l'influence de la chaîne carbonée sur les propriétés physiques ?

Les données du tableau du *document* 10 ou celles ci-après relatives aux alcools (*doc. 1*) permettront d'étudier l'influence de la longueur de la chaîne sur la densité des composés d'une même famille à chaîne linéaire. Bien insister sur le caractère linéaire des chaînes afin de faire des comparaisons : la présence de ramifications ou des isomérisations de position des fonctions modifiant la densité (*doc. 2*).

Alcool	C ₂ H ₅ -OH	C ₃ H ₇ -OH	C ₄ H ₉ -OH	C ₅ H ₁₁ -OH	C ₆ H ₁₃ -OH	C ₇ H ₁₅ -OH
Densité	0,789	0,804	0,810	0,817	0,820	0,824

Doc. 1 Densité par rapport à l'eau des alcools saturés linéaires de formules C_{n-1}H_{2n-1}CH₂-OH

Alcool	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -OH	CH ₃ -CH ₂ -CH(OH)-CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -OH	(CH ₃) ₃ C-OH
Densité	0,810	0,808	0,802	0,789

Doc. 2 Densité par rapport à l'eau des alcools isomères de formule brute C₄H₁₀O

Les expériences réalisées dans l'activité 2 permettent d'établir une relation entre solubilité et longueur de chaîne.

Les courbes du document 12 ont été construites avec les données suivantes (doc. 3). Voir tableau ci-dessous.

Faire éventuellement tracer les graphes aux élèves puis faire retrouver les alcanes gazeux, liquides ou solides à 25 °C sous 1 013 hPa.

La distillation fractionnée sera présentée par une manipulation réalisée devant les élèves. Le pentane et l'heptane pourront être choisis vu leur température d'ébullition. On n'utilisera surtout pas l'hexane très toxique. Bien montrer que le produit obtenu distille à 36 °C : c'est du pentane.

Le programme est très discret sur la distillation des pétroles ; il nous a paru cependant nécessaire de lui consacrer un paragraphe et de signaler les différents produits obtenus par le biais du document 14. Certains d'entre eux constituent les matières premières des réactions étudiées au chapitre 11 (reformage, craquage, ...).

Différents documents audiovisuels peuvent être utilisés pour rendre cette partie concrète et intéressante ; nous en indiquons quelques-uns dans la bibliographie.

Rechercher et expérimenter

1. Quelles essences végétales parfument les jardins ?

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

1. Les terpènes possèdent des liaisons C=C et sont donc insaturés ; facilement vaporisables, ils sont volatils ; odorants, leur présence est facile à détecter.

2. Les composés des documents 2 et 3 possèdent tous des liaisons C=C et éventuellement des groupes caractéristiques : ce sont des dérivés éthyléniques.

II. Exploitation du texte

1. C₁₀H₁₆ ; ils sont isomères.

2. C₁₀H₁₈O ; ce sont des isomères.

3. Groupe des alcools $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array} OH$

groupe des aldéhydes $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C \\ | \\ H \end{array}$

groupe des cétones $\begin{array}{c} C \\ \diagdown \\ C=O \\ / \\ C \end{array}$

4. Les ionones diffèrent par la position d'une double liaison du cycle.

5. Stéréo-isomères E.

2. Comment mettre en évidence un composé organique ?

Les formules des espèces sont à rechercher dans les pages 4 et 5 des rabats du livre élève ; il est indispensable que les élèves en disposent afin de comprendre les manipulations réalisées.

Ce TP, support des paragraphes 1 et 2 du cours, fera l'objet de la part des élèves d'un compte rendu très soigné (en particulier au niveau de l'écriture des formules semi-développées des molécules) afin de bien dégager le lien existant entre structure et réaction observée.

Il permet de mettre en évidence le groupe C=C, le groupe alcool (ici primaire), le groupe carbonyle et de mettre en évidence ces groupes dans des substances courantes ou extraites d'espèces naturelles.

À l'aide des formules fournies et des documents proposés au paragraphe 1 et dans l'exercice 17, les réponses aux questions posées sont immédiates.

Alcane	$\theta_{\text{fus}}(^{\circ}\text{C})$	$\theta_{\text{éb}}(^{\circ}\text{C})$	Alcane	$\theta_{\text{fus}}(^{\circ}\text{C})$	$\theta_{\text{éb}}(^{\circ}\text{C})$	Alcane	$\theta_{\text{fus}}(^{\circ}\text{C})$	$\theta_{\text{éb}}(^{\circ}\text{C})$
CH ₄	- 182,6	- 161,7	C ₈ H ₁₈	- 56,8	125,6	C ₁₅ H ₃₂	10,0	268,0
C ₂ H ₆	- 172,0	- 88,6	C ₉ H ₂₀	- 53,7	150,7	C ₁₆ H ₃₄	18,1	280,0
C ₃ H ₈	- 187,1	- 42,2	C ₁₀ H ₂₂	- 29,7	174,0	C ₁₇ H ₃₆	22,0	303,0
C ₄ H ₁₀	- 135,0	- 0,5	C ₁₁ H ₂₄	- 25,6	195,8	C ₁₈ H ₃₈	28,0	308,0
C ₅ H ₁₂	- 129,7	36,0	C ₁₂ H ₂₆	- 9,6	216,3	C ₁₉ H ₄₀	32,0	330,0
C ₆ H ₁₄	- 94,0	68,7	C ₁₃ H ₂₈	- 6,0	230,0	C ₂₀ H ₄₂	36,4	334,0
C ₇ H ₁₆	- 90,5	98,4	C ₁₄ H ₃₀	5,5	251,0	C ₂₁ H ₄₄	40,5	357,0

Doc. 3 Température de fusion et d'ébullition des alcanes sous 1 013 hPa des alcanes linéaires.

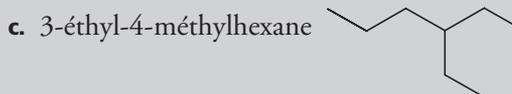
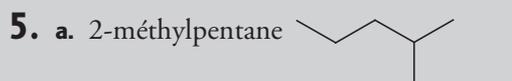
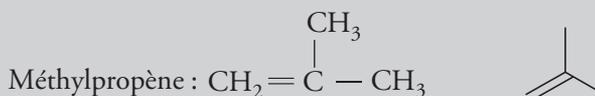
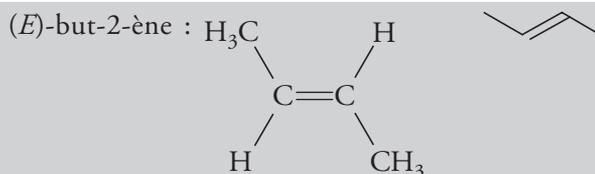
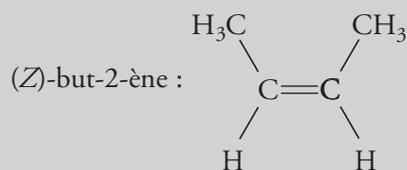
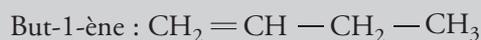
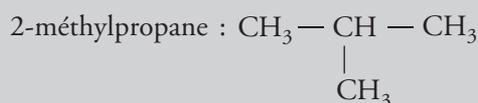
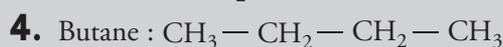
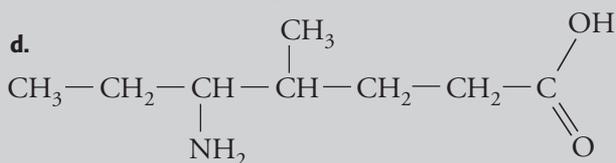
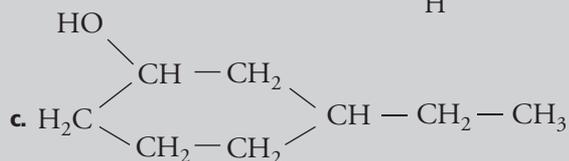
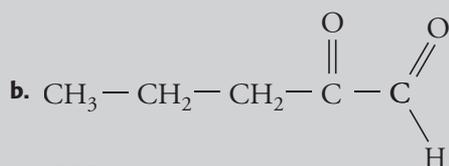
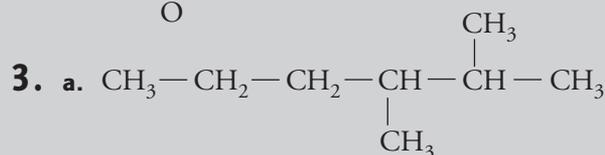
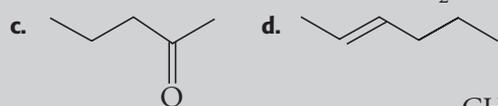
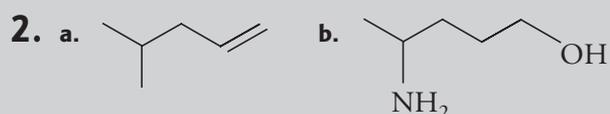
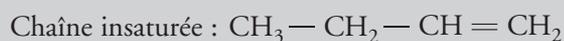
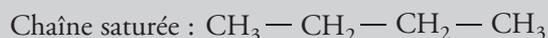
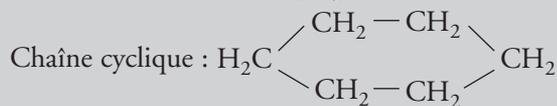
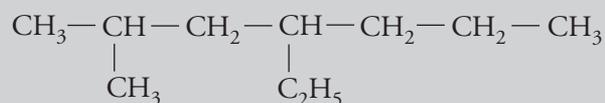
Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

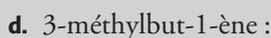
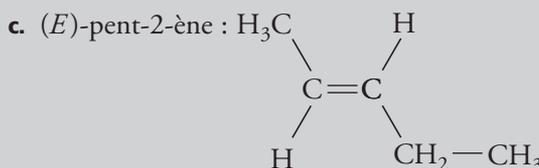
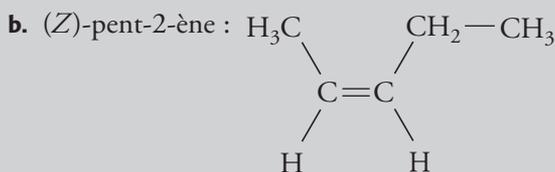
1. Chaîne linéaire :



Chaîne ramifiée :



6. 1.



2. Ces quatre alcènes sont des isomères de formule C_5H_{10} .

7. Isomères de chaîne : A et E ; B et E ; C et E.

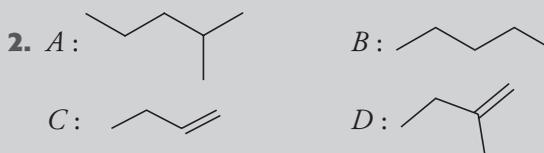
Isomères de position : A et B ; A et C.

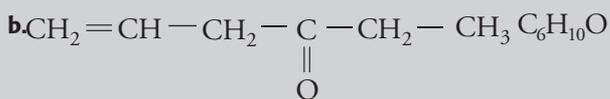
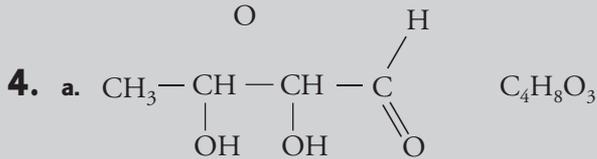
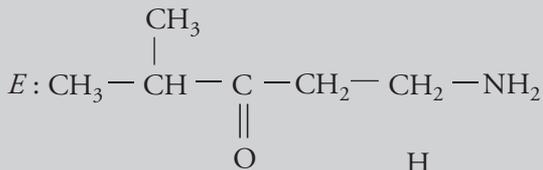
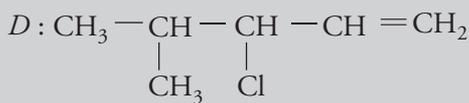
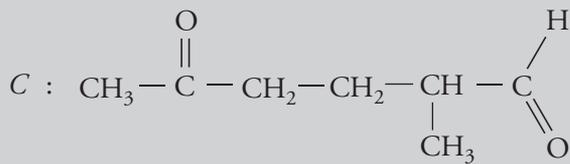
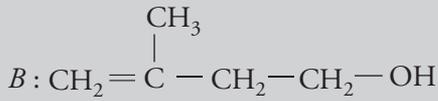
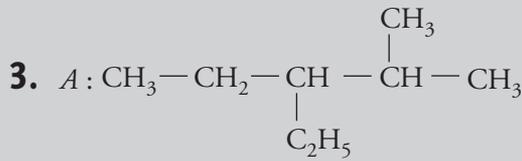
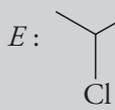
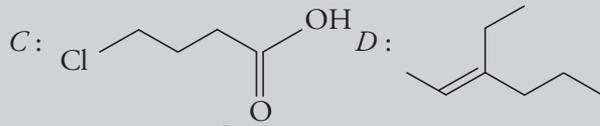
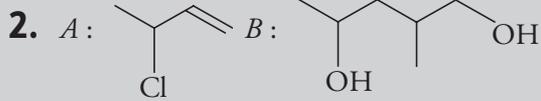
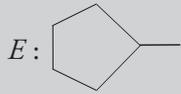
Isomères de fonction : D et A ; D et B ; D et C ; D et E.

Couple de stéréoisomères : B et C.

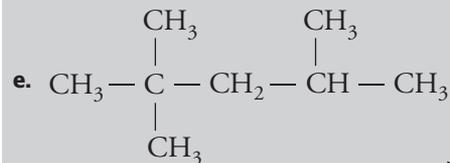
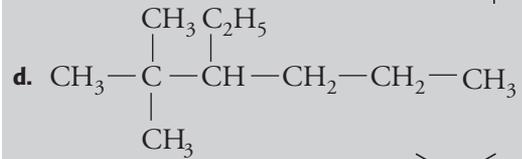
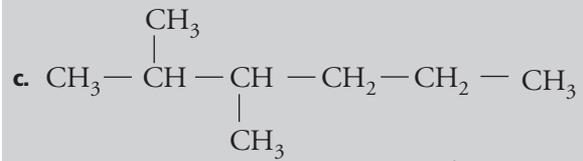
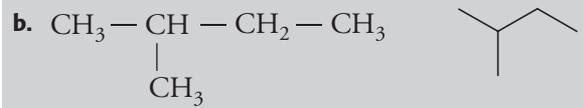
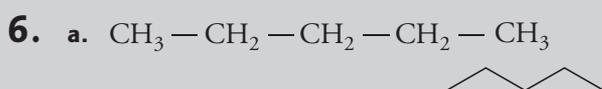
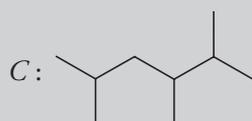
Exercices

1. 1. Linéaires : B et C. Ramifiées : A, D et E. Saturées : A, B, E. Insaturées : C et D. Cyclique : E.

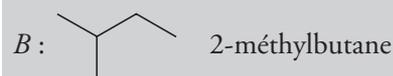
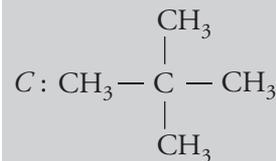
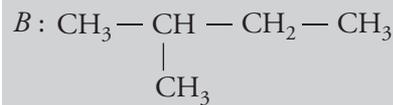
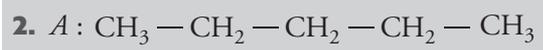




5. 1. A : 3-éthyl-2-méthylpentane B : 2,2-diméthylpropane C : 2,3,5-triméthylhexane.

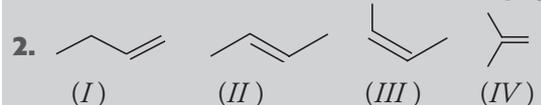


7. 1. C_5H_{12}

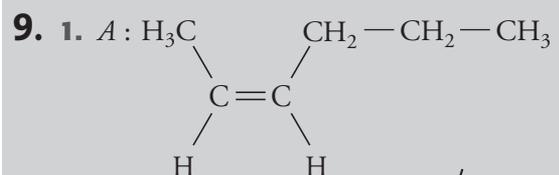


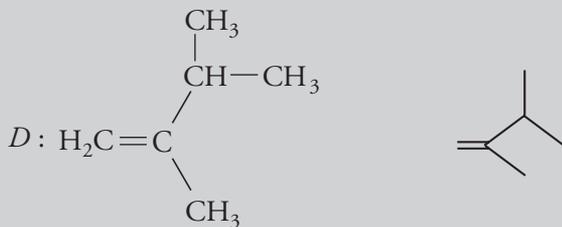
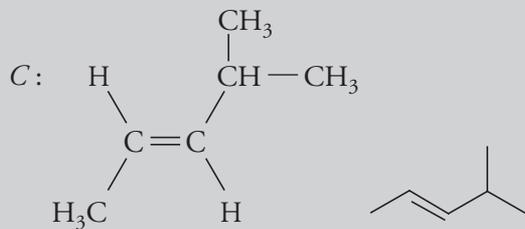
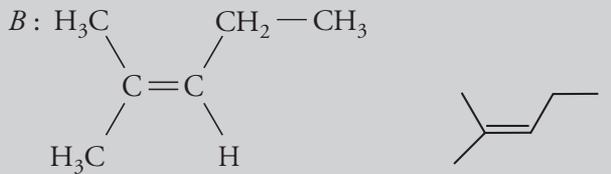
4. Isomérisie de chaîne. 5. A : pentane.

8. 1. A est un alcène de formule brute C_4H_8



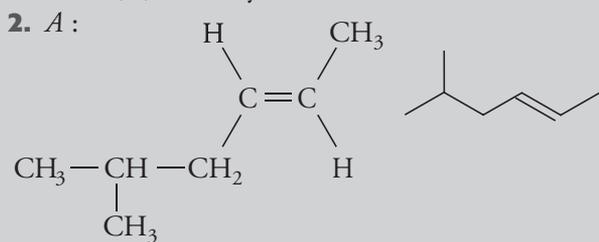
3. A est le 2-méthylpropène (formule IV).



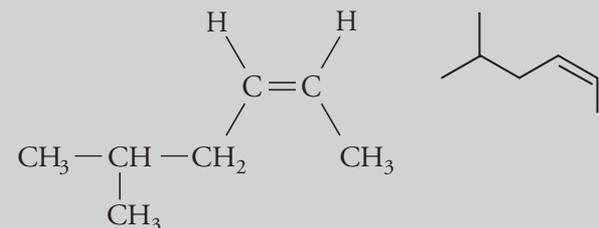


2. Ces quatre alcènes sont des isomères de formule C_6H_{12}

10. 1. (E)-5-méthylhex-2-ène.



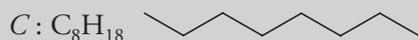
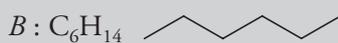
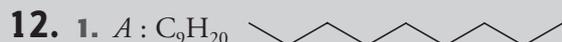
Stéréo-isomère de A :



11. 1. Les alcanes sont moins denses que l'eau et non miscibles à celle-ci.

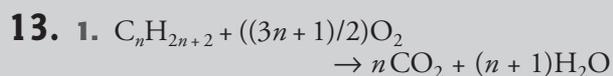
2. L'éthanol a une chaîne carbonée nettement plus courte que celle de l'hexan-1-ol.

3. Non car sa chaîne carbonée est plus courte que celle de l'hexane.

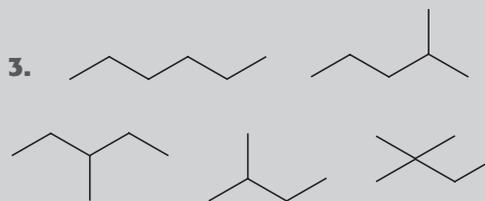


2. A: 150,7°C; B: 68,7°C; C: 125,6°C; D: 36,1°C.

3. A: 0,703; B: 0,665; C: 0,684; D: 0,626.



2. $n(\text{CO}_2) = 0,30 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,35 \text{ mol}$
d'où $n = 6$.



A : hexane 

14. 1. $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

2. $P_a = n / (3n + 2)$ d'où $n = 2 P_a / (1 - 3 P_a)$.

3. Pour A, $n = 29$ soit $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$

Pour B, $n = 31$ soit $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$

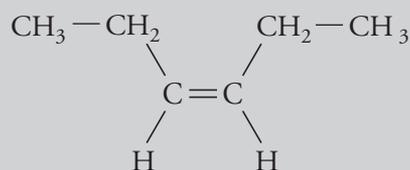
4. L'insolubilité des alcanes dans l'eau explique ce ruissellement (la rosée ne mouille pas ces feuilles cirées).

15. 1. $n(\text{Br}_2) = m(\text{Br}_2) / M(\text{Br}_2) = 0,0150 \text{ mol}$.

2. $M(A) = m(A) / n(A) = m(A) / n(\text{Br}_2) = 112 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

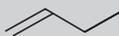
A : C_8H_{16}

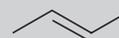
3. A et le (Z)-hex-3-ène :



16. 1. $d = m(V_{\text{gaz}}) / m(V_{\text{air}}) = M(\text{gaz}) / m(V_m(\text{air}))$
 $= M(\text{gaz}) / \mu(\text{air}) \cdot V_m$

2. $M(A) = \mu(\text{air}) \cdot d \cdot V_m = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; C_4H_8

3. but-1-ène : 

(E)-but-2-ène : 

(Z)-but-2-ène : 

2-méthylpropène : 

17. 1. Acide stéarique : $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{H}$; acide oléique : $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{H}$; acide linoléique : $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{H}$

L'addition de dihydrogène permet de passer de l'acide oléique à l'acide stéarique.

2. Les acides gras saturés ne possèdent qu'un seul atome de carbone trigonal, celui du groupe CO_2H , tous les autres étant tétraonaux.

En revanche les acides gras insaturés possèdent au moins trois atomes de carbone trigonaux, celui du groupe CO_2H et ceux appartenant à une (ou plusieurs) doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$.

3. Il suffit de réaliser un test à l'aide d'une solution aqueuse de dibrome (voir TP § 2.1 page 187) si l'huile est peu colorée ou le test au permanganate de potassium (voir Exercice 18) si l'huile est colorée.

4. Les liaisons $\text{C}=\text{C}$ sont Z.

5. Acide oléique « trans » :



6. L'hydrogénation d'acides gras insaturés fournit des acides gras saturés dont le texte indique qu'ils sont beaucoup moins fluides d'où la mention portée sur l'étiquette.

7. Il est nécessaire de connaître la composition des huiles alimentaires afin d'avoir une alimentation équilibrée limitant les risques d'excès de cholestérol.

18. 1. a. Il suffit de vérifier que le limonène, les pinènes, l'acide oléique et le carotène sont solubles dans le cyclohexane.

b. Ajouter une goutte de l'un de ces composés dans un tube à essai contenant environ 1 mL de cyclohexane, agiter et observer si le tube contient une seule phase ou non.

2. Découper des zestes de citron en petits morceaux, les introduire dans un mortier, ajouter 2 ou 3 mL de cyclohexane puis broyer les morceaux. Laisser reposer quelques minutes puis filtrer le mélange obtenu : le filtrat est constitué d'une solution de limonène (entre autres) dans le cyclohexane.

3. Il suffit de réaliser une chromatographie sur couche mince (C.C.M.) : déposer sur une plaque à chromatographie, en *A*, une goutte de solution de limonène pur dans le cyclohexane et en *B* une goutte de l'extrait obtenu.

Après élution, la révélation sous UV ou avec du diode montre que l'extrait contient du limonène (deux taches à la même hauteur : celle issue du dépôt *A* et une de celles données par le dépôt *B*).

4. Pour les pinènes, ajouter une ou deux gouttes de la solution contenant l'extrait à une solution aqueuse de dibrome, celle-ci se décolore après agitation.

Pour les extraits de limonène et d'huile alimentaire ajouter une ou deux gouttes de la solution contenant l'extrait à une solution aqueuse diluée et légèrement basique de permanganate de potassium, celle-ci vire du violet au vert après agitation.

5. Comme le montrent les formules, toutes les espèces testées contiennent au moins une liaison C=C.

19. 1. (I) : C₁₁H₂₄ ; (II) : C₁₃H₂₈ ; (III) : C₁₁H₁₆ ; (IV) : C₁₁H₁₆ ; (V) : C₁₈H₃₂O₂

2. (I) et (II) : linéaire saturée.

(III) : cyclique avec ramification linéaire ; insaturée.

(IV) : cyclique avec ramifications linéaires ; insaturée.

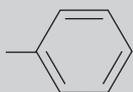
(V) : linéaire insaturée.

3. (I) et (II) sont des alcanes.

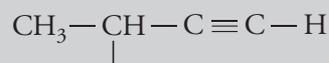
4. (III) décolore rapidement une solution aqueuse de dibrome ce qui n'est pas le cas de (I).

5. (III) : *Z* ; (IV) : de gauche à droite *Z* puis *E* ; (V) de gauche à droite *Z* puis *E*.

20. 1. Deux chaînes l'une cyclique et insaturée :



L'autre linéaire et insaturée :



2. C₁₁H₁₀O₂NCl ; M = 223,5 g · mol⁻¹.

3. a. H : K₁ ; C : K²L⁴ ; N : K²L⁵ ; O : K²L⁶ ; Cl : K²L⁶M⁷.

b. H : 1 liaison ; C : 4 liaisons ; N : 3 liaisons et 1 doublet non liant ; les règles du duet et de l'octet sont respectées.

4. a. Voir cours page 164 § 2.1.

b. Oui ; tétragonal : —CH(CH₃)—

Trigonal : les atomes de carbone du cycle benzénique ; digonal : —C≡C—H

5. a. t = 0,50 g · L⁻¹ ;

b. 2,24 mmol · L⁻¹. c. n(H₂O) = 55,5 mol ;

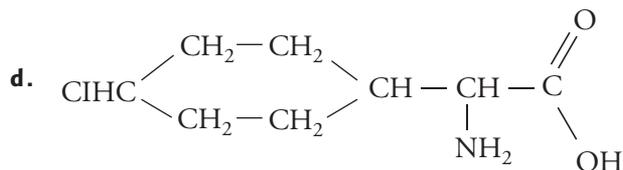
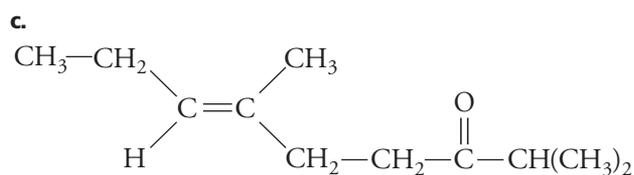
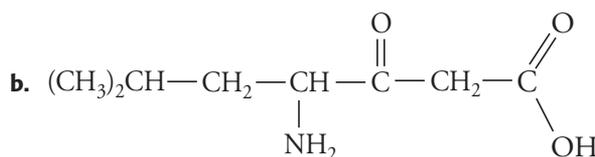
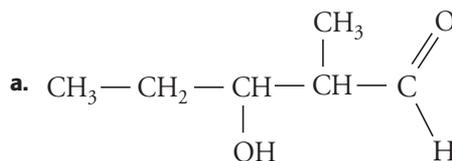
n(herb) = 2,24 × 10⁻³ mol soit 40 ppm.

Exercices complémentaires

Énoncés

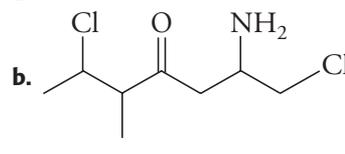
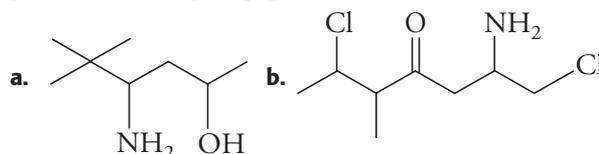
1. De la formule développée à l'écriture topologique

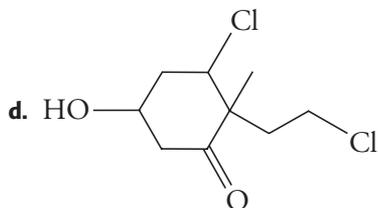
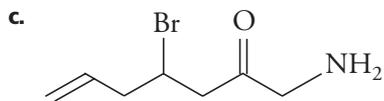
Donner l'écriture topologique des composés ayant la formule semi-développée suivante :



2. De l'écriture topologique à la formule semi-développée

Écrire la formule semi-développée des composés ayant pour écriture topologique





3. Identification d'un alcane

La combustion complète de $n = 0,12$ mol d'un alcane A nécessite $n' = 1,14$ mol de dioxygène.

1. Écrire l'équation de la réaction de combustion complète d'un alcane noté C_pH_{2p+2}
2. En déduire la formule brute de A et les formules possibles pour A .
3. Identifier A sachant que sa chaîne carbonée présente deux ramifications portées par deux atomes de carbone différents.

4. Alcènes et cyclanes

1. Donner la formule semi-développée et l'écriture topologique des composés suivants :
 - a. Cyclopentane
 - b. Méthylcyclobutane
 - c. *Z*-pent-2-ène
 - d. 2-méthylbut-2-ène
 - e. *E*-pent-2-ène
2. Ces cinq composés ont un point en commun, lequel ?
3. Comment distinguer expérimentalement **a.** et **d.** ?

5. De la densité à la formule

1. Donner la formule brute générale des alcènes ayant n atomes de carbone ? En déduire leur masse molaire en fonction de n , soit $M(n)$.
2. Rappeler la définition de la densité d d'un gaz par rapport à l'air.
3. Exprimer la densité, par rapport à l'air, d'un alcène en fonction de n .
4. Un alcène A a une densité par rapport à l'air, $d = 2,42$; en déduire sa formule brute. Représenter les formules topologiques pour A .
5. Sachant que A est un stéréo-isomère *E*, l'identifier.

Données : $V_m(\text{gaz}) = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\mu(\text{air}) = 1,293 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

6. Groupes caractéristiques de produits phytosanitaires ou extraits d'espèces naturelles

Le tableau ci-dessous rappelle les principaux groupes caractéristiques au programme de Première S (voir chapitre 12) :

Soit les composés suivants :

A : substance extraite du pyrèthre, poudre de chrysanthème séché ;

B : grandlure, phéromone émise par le charençon du coton ;

C : primine, substance répulsive extraite d'orties ;

D : aldéhyde cinnamique extrait de l'essence de cannelle ;
 E : *cis*-3-hexénol, liquide incolore extrait de feuilles de géranium, thym, violettes, ...

F : carvone présente dans les graines de carvi et d'aneth ;

G : triforine fongicide utilisé en agriculture ;

H : acide aspartique extrait des asperges ;

I : jasmone naturelle extrait de la fleur de jasmin ou de celle de cerise.

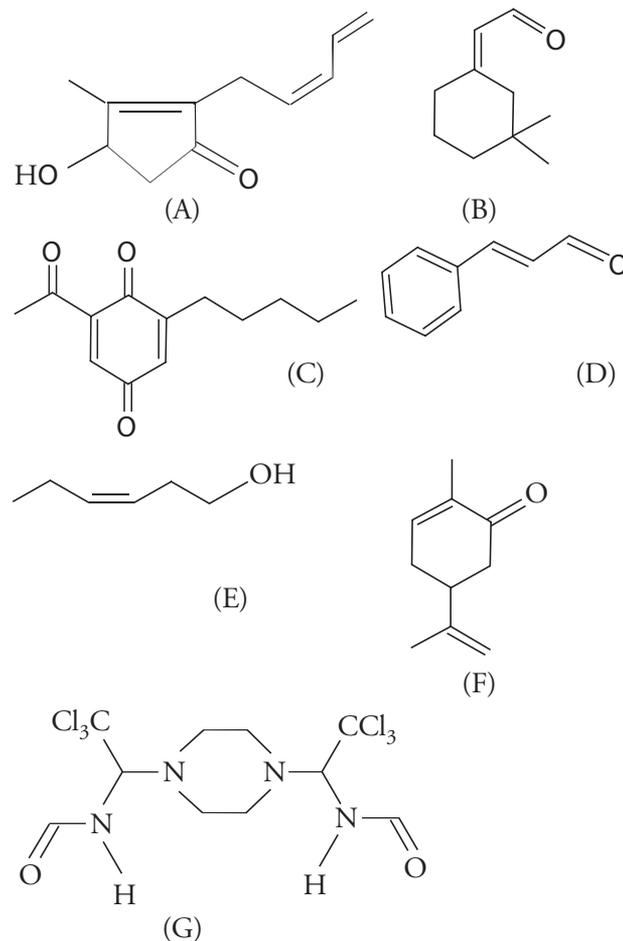
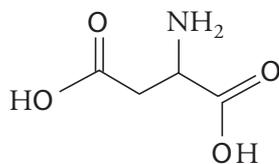


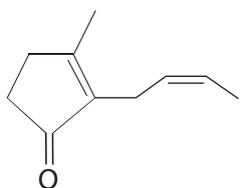
Tableau 6.

Famille	dérivé halogéné (*)	amine	alcool	aldéhyde	cétone	acide carboxylique
Groupe caractéristique	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array} X$	$\begin{array}{c} R \\ \\ C-N \\ \\ R' \end{array}$ R et R' pouvant être H	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array} OH$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ C-C \\ \\ C \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C \\ \\ OH \end{array}$

(*) avec X : F, Cl, Br et I.



(H)



(I)

1. Donner leurs formules brutes.
2. Repérer les composés ayant une chaîne carbonée linéaire, puis ceux dont la chaîne comporte un cycle en indiquant la nature saturée ou non des enchaînements.
3. Repérer les groupes caractéristiques qu'ils présentent.
4. Pour ceux qui présentent la stéréo-isomérie *Z* / *E*, indiquer leur nature *Z* ou *E*.
5. Que peut-on dire de *F* et *I*.

7. Identification d'un hydrocarbure

La combustion complète d'une mole d'un hydrocarbure *A non ramifié* nécessite dix moles de dioxygène et produit sept moles de dioxyde de carbone.

1. Déterminer la formule brute de *A* ; combien *A* possède-t-il d'insaturations (nombre de doubles liaisons ou cycles) ?
2. En déduire les formules possibles pour *A*.
3. Sachant qu'un mélange constitué d'une masse $m = 0,48$ g de *A* et d'une masse $m' = 1,60$ g de dibrome constitue un mélange stœchiométrique et que *A* ne présente pas de stéréo-isomérie ; identifier *A* et le produit obtenu par l'action du dibrome sur *A*.

8. Nombre d'insaturations d'hydrocarbures

À l'université il est généralement admis dans les cours de chimie organique que les alcanes sont les seuls hydrocarbures saturés. Un cycle constitue une insaturation comme une double liaison $C=C$, deux doubles liaisons $C=C$ ou une triple liaison $C\equiv C$ correspondent à deux insaturations.

En remarquant que le carbone est tétravalent et l'hydrogène monovalent il est possible d'établir que le nombre d'insaturations N_i de tout hydrocarbure de formule C_xH_y vaut :

$$N_i = x + 1 - y/2.$$

N_i est bien sûr un nombre entier positif ou nul.

1. Rappeler le sens des mots tétravalent et monovalent.
2. a. Rechercher dans les pages de rabat 4 et 5 les formules brutes du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, de l'acétylène, du benzène.
- b. Vérifier que la formule donnant N_i est correcte lorsqu'elle est appliquée à ces cinq hydrocarbures.
3. Déterminer le nombre d'insaturations des hydrocarbures de formules :
 - a. C_4H_8 ; b. C_6H_8 ; c. C_5H_{12} ; d. C_6H_{10} ; e. C_6H_6 ; f. $C_{12}H_{18}$; g. C_7H_8 .
4. À l'aide de la formule ci-dessus donnant N_i , repérer parmi les formules suivantes d'hydrocarbures celles qui sont nécessairement fausses :

- a. C_3H_8 ; b. C_6H_{16} ; c. C_5H_{10} ; d. C_4H_9 ; e. C_6H_{10} ; f. $C_{12}H_{23}$; g. $C_{10}H_8$.

5. a. Dessiner la formule topologique du benzène ; en déduire le nombre d'insaturations qu'il comporte.

b. Les hydrocarbures suivants peuvent-ils présenter un cycle benzénique :

- α) C_8H_{10} ; β) C_6H_8 ; γ) $C_{12}H_{18}$; δ) C_8H_8 .

6. En utilisant la formule des insaturations et en respectant les règles du duet et de l'octet proposer deux formules semi-développées possibles pour chacune des formules suivantes :

- a. C_4H_6 ; b. C_7H_8 ; c. C_5H_{10} ; d. C_4H_8 ; e. C_8H_{10} ; f. C_5H_8 .

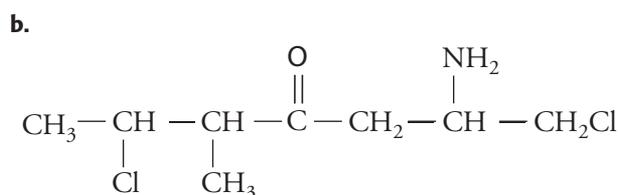
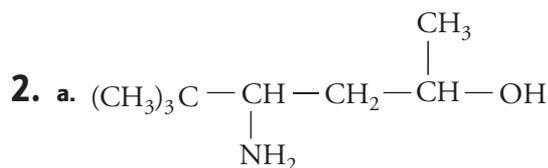
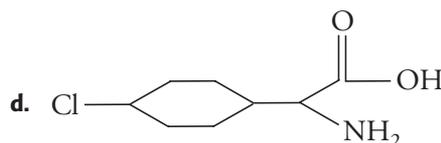
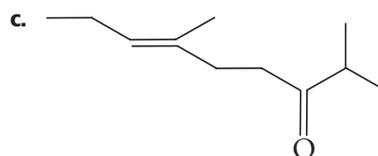
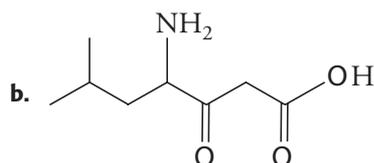
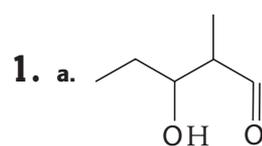
7. Un composé monocyclique **A** a pour masse molaire $M_A = 106$ g · mol⁻¹.

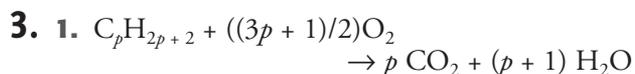
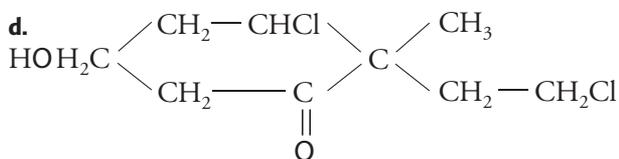
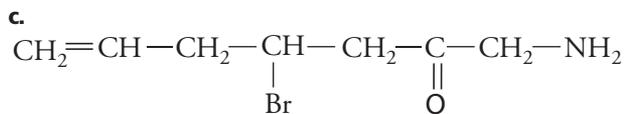
a. **A** peut-il avoir sept, huit ou neuf atomes de carbone ? Si oui donner dans chaque cas la formule de l'hydrocarbure correspondant.

b. Montrer, à l'aide de la formule des insaturations qu'une seule formule brute est possible.

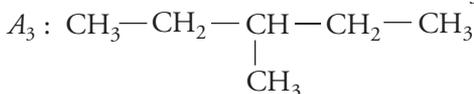
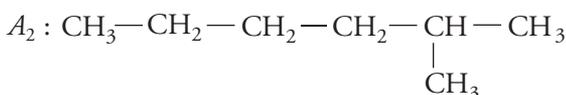
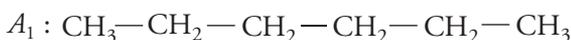
c. Proposer alors trois formules développées possibles pour **A**.

Corrigés



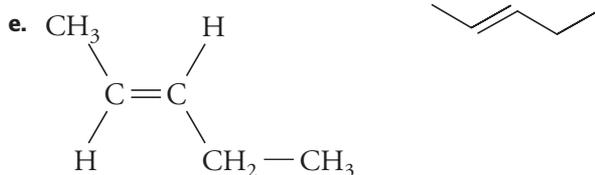
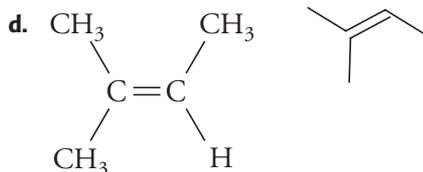
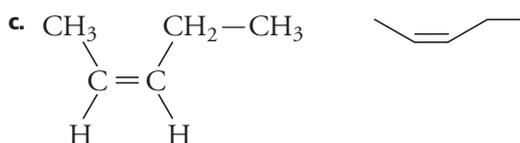
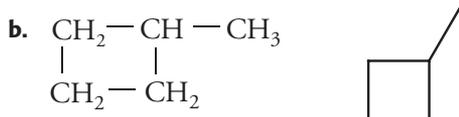
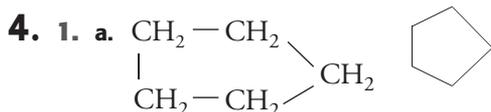
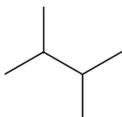


A a pour formule brute C_6H_{14} ; ses formules développées possibles sont :



3. A_5 est l'alcane recherché ; c'est le 2,3-diméthylbutane

de formule topologique :



2. Ces cinq composés sont des isomères de formule C_5H_{10}

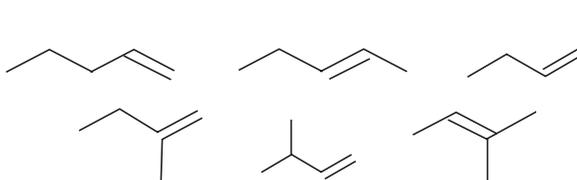
3. Le composé d. décolore très rapidement une solution aqueuse de dibrome contrairement au composé a.

5. 1. C_nH_{2n} ; $M(n) = 14n$

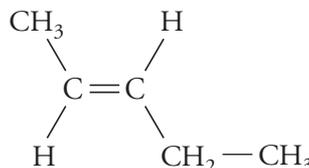
2. La densité d'un gaz par rapport à l'air est égale au quotient de la masse d'un volume V de gaz par la masse du même volume V d'air mesurée dans les mêmes conditions de température et de pression.

3. $d = M(\text{alcène}) / (V_m(\text{gaz}) \cdot \mu(\text{air}))$
 $= 14 \cdot n / (22,4 \times 1,293) = 0,483 n$

4. $n = d / 0,483 = 5$. La formule brute de A est donc C_5H_{10} d'où les formules topologiques possibles pour A :



5. A étant un stéréo-isomère E, il s'agit du (E)-pent-2-ène :



6. 1. A : $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$; B : $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$; C : $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$; D : $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$; E : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$; F : $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$

G : $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_6\text{N}_4$; H : $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$; I : $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$.

A, B, C, D, F et I ont des chaînes carbonées cycliques ; seule celle de B est saturée.

E et H ont une chaîne carbonée linéaire ; celle de E est insaturée.

2. Groupes caractéristiques :

A : alcool ; cétone. B : aldéhyde. C : cétones.

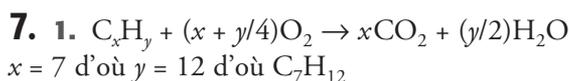
D : aldéhyde. E : alcool. F : cétone.

G : aldéhyde ; amines ; dérivés chlorés. H : acides carboxyliques ; amine. I : cétone.

3. A possède une double liaison Z ; D possède une double liaison E ; E possède une double liaison Z ; I possède une double liaison Z.

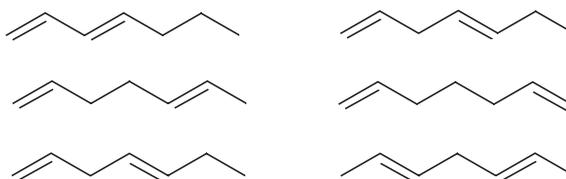
B possède une double liaison Z mais sa détermination n'est pas au programme de Première S car elle nécessite l'application des règles de Cahn Ingold et Prelog.

4. F et I sont des isomères.



Par rapport à l'alcane de formule C_7H_{16} A possède deux insaturations (deux doubles liaisons ou un cycle et une double liaison).

2. A peut être linéaire et présenter deux doubles liaisons :

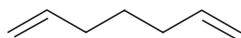


A peut aussi être cyclique et être le cyclohexène :



3. $n(A) = 5,0 \text{ mmol}$; $n(\text{Br}_2) = 10,0 \text{ mol}$.

Deux moles de dibrome réagissent avec une mole de A ; l'hydrocarbure recherché possède deux double liaisons ; ne présentant pas de stéréo-isomérie Z/E il s'agit de :



L'action du dibrome donne :



8. 1. *Tétravalent* : qui peut participer à quatre liaisons.

Monovalent : qui ne peut participer qu'à une seule liaison.

2. a. Méthane : CH_4 ; éthane : C_2H_6 ; éthylène : C_2H_4 ; acétylène : C_2H_2 ; benzène : C_6H_6 .

b. Pour les deux premiers $N_i = 1 + 1 - 4/2 = 2 + 1 - 6/2 = 0$

Pour l'éthylène : $N_i = 2 + 1 - 4/2 = 1$ (une =)

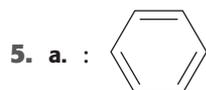
Pour l'acétylène : $N_i = 2 + 1 - 2/2 = 2$ (une \equiv)

Pour le benzène : $N_i = 6 + 1 - 6/2 = 4$ (un cycle et trois =)

3. a. : 1 ; b. : 3 ; c. : 0 ; d. : 2 ; e. : 4 ; f. : 4 ; g. : 4.

4. a. : correcte ($N_i = 0$) ; b. : fausse ($N_i = -1$) ;

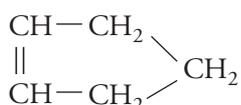
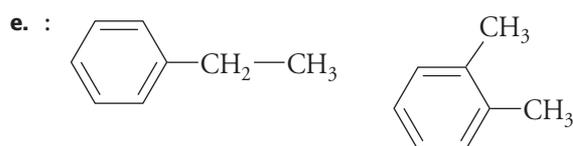
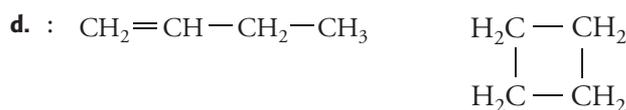
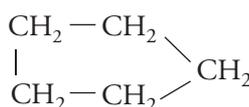
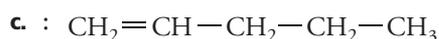
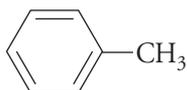
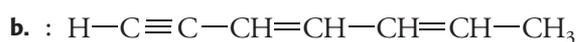
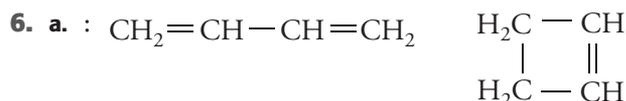
c. : correcte ($N_i = 1$) ; d. : fausse ($N_i = 0,5$) ; e. : correcte ($N_i = 2$) ; f. : fausse ($N_i = 1,5$) ; g. : correcte ($N_i = 7$).



Le benzène présente un cycle et trois doubles liaisons : il possède quatre insaturations.

b. $N_i(\alpha) = 4$; $N_i(\beta) = 3$; $N_i(\gamma) = 4$; $N_i(\delta) = 5$.

α , γ et δ ont un $N_i \geq 4$, ils peuvent posséder un cycle.

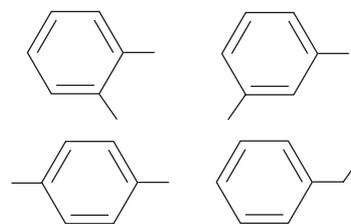


6. a. et b. Si sept atomes de carbone C_7H_{22} d'où $N_i = -3$; impossible.

Si huit atomes de carbone C_8H_{10} d'où $N_i = 4$; possible.

A ne peut avoir neuf atomes de carbone sinon sa masse molaire serait supérieure à $108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c. Quelques formules possibles pour A :



Bibliographie

Ouvrages

- *Guide illustré du pétrole*, A. RESTLE, Belin, 1986.
- *Cette roche nommée pétrole*, R. LEYGONIE et coll., Belin, 1983.

Reuves

- « Le conformère éclipsé de l'éthane n'existe pas », A. HOCQUET, *Bulletin de l'Union des Physiciens* n° 852, mars 2003.

Logiciels et cédérom

- *Mendeleïev ; base de données de chimie*. Cédérom, Hachette Éducation.
- *Nomenclature 3 +, Langage et informatique et Jeulin* (entre autres).
- *Stéréochimie 4, Langage et informatique et Jeulin* (entre autres).
- *Rotmolec*, RANCHET.
- *Chon 3D*, PIERRON.
- *Alcawin*, PIERRON, RANCHET.
- *Oxywin*, PIERRON, RANCHET.
- *Molécule-3D (Atomes et molécules)*, PIERRON.

Sites Internet

- <http://www.inrs.fr>
- <http://mcm.ifrance.com/petrole/formation.htm>
- <http://www.sfc.fr/Données/orga/petr/textpetr.htm#Raffinage>

Modifications du squelette carboné

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

Contenus

2. Le squelette carboné (suite)

b. La modification du squelette carboné. Allonger, raccourcir, ramifier, cycliser ou déshydrogéner à partir de quelques applications industrielles : chimie du pétrole, polyaddition des alcènes et des dérivés éthyléniques.

Connaissances et savoir-faire exigibles

À partir d'un monomère $\text{CH}_2 = \text{CHA}$, écrire le motif du polymère obtenu par polyaddition : $-(\text{CH}_2 - \text{CHA})_n-$

Exemples d'activités

Activités documentaires, utilisation de cédéroms, vidéos et expériences de cours permettant d'illustrer les transformations des pétroles (par reformage, craquage catalytique et vapocraquage) et la polymérisation en spécifiant les produits obtenus (carburants et polymères) ainsi que leurs nombreuses applications.

Matériel

Activités préparatoires

B. De l'éthylène au polyéthylène

– Boîte de modèles moléculaires.

Cours

> Activité 1

– Tube à essai avec un tube à dégagement.
 – Tube à essai contenant de l'eau de brome diluée.
 – Laine de fer (tampon *Jex* du commerce).
 – Dispositif de chauffage : l'idéal est ici le bec BUNSEN ; si son utilisation n'est pas possible utiliser un chauffage électrique mais la réaction est moins spectaculaire et surtout plus lente la température atteinte étant plus faible.

> Activité 2

– Agitateur magnétique chauffant ou plaque chauffante.
 – Support avec noix et pince.
 – Tube à essai de gros diamètre avec un condenseur à air.
 – Bêcher pour bain-marie.
 – Styrène (le styrène commercial est généralement stabilisé par un additif qui sera éliminé en traitant, par exemple, 10 mL de styrène par 50 mL de soude à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; après décantation la phase organique sera séchée sur sulfate de sodium anhydre).
 – Peroxyde de benzoyle (disponible en petit tube ou en petit flacon en supermarché pour bricolage). Le peroxyde de benzoyle est un initiateur c'est-à-dire une substance qui permet à la réaction de démarrer. Ce n'est pas un catalyseur.

Recherche et expérimenter

2. Comment identifier quelques polymères ?

– Morceaux de polyéthylène, polystyrène, polychlorure de vinyle, polyprop(yl)ène, polyméthacrylate de méthyle, néoprène (polymère de motif $-\text{CH}_2 - \text{CCl} = \text{CH} - \text{CH}_2 -$).
 – Trois béchers.
 – Solutions de chlorure de sodium, l'une à $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($d = 1,1$), l'autre saturée ($d = 1,2$).
 – Tubes à essai dans leur portoir.
 – Propanone (acétone de droguerie ou de grandes surfaces).
 – Cyclohexane.
 – Fil de cuivre électrique partiellement dénudé tenu avec une pince en bois.
 – Bec BUNSEN (nécessaire ici pour le test de BELSTEIN des polymères chlorés).

3. Comment recycler un polymère ?

– Tube à essai muni d'un tube à dégagement.
 – Tube à essai plongé dans un bain eau-glace.
 – Petits morceaux de Plexiglas® incolores (polyméthacrylate de méthyle).
 – Dispositif de chauffage.
 – Eau de brome à tenir à disposition.
 – Agitateur magnétique chauffant ou plaque chauffante.
 – Support avec noix et pince.
 – Tube à essai de gros diamètre avec un condenseur à air.

- Bécher pour bain-marie.
- Peroxyde de benzoyle (disponible en petit tube ou en petit flacon en supermarché pour bricolage).

Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

Deux activités préparatoires sont proposées afin de bien fixer les objectifs de ce chapitre.

A. Carburants performants

Les élèves ont sûrement observé l'existence de carburants d'indices d'octane différents. On pourra alors préciser la définition de cet indice sans que celle-ci figure au programme (voir le *Lexique*). À partir des formules semi-développées ou topologiques de l'*isooctane* et de l'heptane on pourra faire apparaître l'importance des ramifications dans les carburants de haut indice et ainsi justifier la nécessité de reformer les alcanes issus de la distillation (chapitre 10).

Certains hydrocarbures ont des qualités antidétonantes supérieures à celle de l'*isooctane*, c'est le cas du benzène. Leur indice d'octane est alors défini par comparaison avec de l'*isooctane* additionné de tétraéthylplomb $Pb(C_2H_5)_4$. L'indice d'octane est alors donné par une relation de la forme :

$$I.O. = 100 + f(T)$$

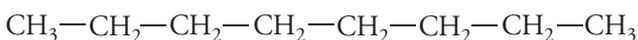
Où T est la quantité de $Pb(C_2H_5)_4$ contenu dans le mélange ayant les mêmes propriétés antidétonantes que l'hydrocarbure étudié.

À propos de l'indice d'octane on pourra se reporter au *BUP* de juin 1988, n° 705, pages 699 à 719.

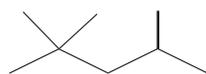
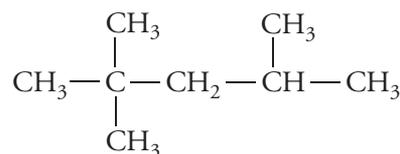
Réponses aux questions

1.

- Octane :



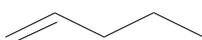
2,2,4-triméthylpentane :



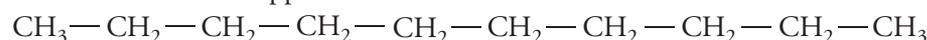
- Décane (voir molécule ci-dessous) (*) :



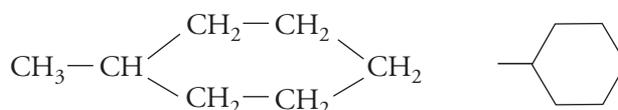
Pent-1-ène : $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$



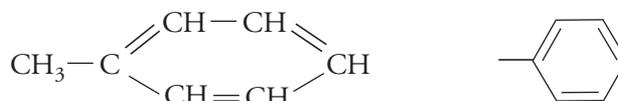
* Formule semi-développée du décane.



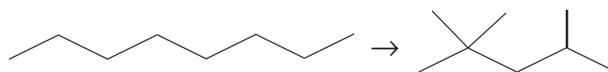
- Méthylcyclohexane :



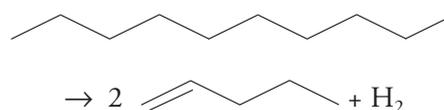
Toluène :



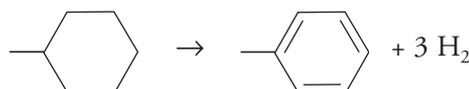
2. On passe de l'octane au 2,2,4-triméthylpentane par isomérisation :



On passe du décane au pent-2-ène en cassant la molécule d'alcane avec formation de dihydrogène :



On passe du méthylcyclohexane au toluène par déshydrogénation :



B. De l'éthylène au polyéthylène

Il est conseillé de présenter le modèle moléculaire de l'éthylène ainsi qu'un fragment de celui du polyéthylène. L'exemple du polyéthylène évite de se poser des questions à propos de la *tacticité* des molécules comme ce serait le cas avec le polystyrène ou le polychlorure de vinyle.

Réponses aux questions

1.

- $CH_3-CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2$
- $CH_3-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2 + CH_4$

2. On passe formellement de l'éthylène au polyéthylène par polyaddition, ainsi :



Cours

1. Comment obtenir des carburants performants ?

Prévoir de présenter aux élèves les modèles moléculaires de l'heptane, du 2,4-diméthylpentane, de l'hexane, du méthylcyclopentane, du benzène afin de bien visualiser les modifications des chaînes carbonées lors du reformage.

Afin d'introduire le craquage catalytique on pourra réaliser le craquage de l'huile de vaseline.

Tiédifier l'huile de vaseline puis chauffer fortement la laine de fer (catalyseur de la réaction) puis chauffer alternativement le réactif et le catalyseur. Les vapeurs formées décolorent alors l'eau de brome mettant ainsi en évidence l'obtention de dérivés éthyléniques ou

d'alcènes. Avec un chauffage électrique bien chauffer le catalyseur.

Faire remarquer aux élèves que l'on obtient un mélange de produits (voir **doc. 5** page 199).

À l'aide de références Internet ou du *Quid* donner quelques chiffres sur les tonnages d'hydrocarbures annuellement traités par reformage ou craquage catalytiques.

2. Comment obtient-on les produits de base de la chimie organique ?

Indiquer aux élèves que la chimie organique industrielle utilise un nombre limité de matières premières qu'elle produit, par craquage catalytique et vapocraquage, à partir d'hydrocarbures extraits du pétrole.

Insister sur le fait qu'en dehors de l'éthane, tous les autres alcanes conduisent à un mélange de produits.

3. Comment synthétise-t-on les polymères ?

Le programme est limité aux polymères de polyaddition mais on signalera aux élèves l'existence de polymères de polycondensation (polyesters, polyamides, polycarbonates) dont certains leur sont très familiers. On signalera qu'une matière plastique est un matériau complexe constitué d'un polymère (mélange de macromolécules ayant des indices de polymérisation éventuellement différents) et de nombreux additifs (colorants, charges, fongicides, ...).

Sur quelques exemples (PS, PVC, PE, PP, ...) on illustrera le passage de la formule du monomère à celle du motif du polymère et inversement.

Prévoir des échantillons des principaux polymères cités dans le **document 12**, page 203.

À propos des logos pour le recyclage, le chiffre 1 est attribué au polyéthylène téréphtalate (PET) et le chiffre 7 est attribué à tout plastique autre que les PE (PEBD, PEHD), le PVC, le PP, le PS et le PET.

Rechercher et expérimenter

1. Comment éliminer les matières plastiques après usage ?

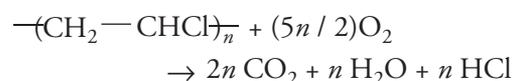
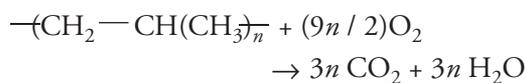
Le texte proposé présente un sujet de société très important : la gestion des déchets en matières plastiques. Les sites Internet proposés permettent de compléter les informations fournies dans ce texte.

I. Compréhension du texte

1. *Incinération* : réduction en cendres.

Charge : substance que l'on ajoute à une matière (pâte à papier, caoutchouc, matière plastique, ...) pour lui donner du corps, de la solidité.

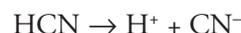
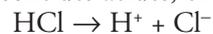
Élastomère : matière plastique qui se déforme réversiblement sous l'action d'une contrainte mécanique.



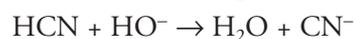
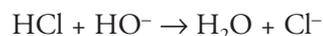
Les combustions dégagent beaucoup de chaleur ce qui permet le séchage des déchets combustibles mais humides ou hydratés.

II. Exploitation du texte

1. HCl et HCN sont des acides, en effet :



Le passage dans une solution d'hydroxyde de sodium permet d'éliminer ces acides :



2. $m(\text{plastiques}) = 60 \times 10^6 \times 77 \times 10^{-3}$
= 4,62 millions de tonnes.

$V(\text{acier}) = m(\text{acier}) / \rho(\text{acier}) = 2,44$ millions de m^3 .

$V(\text{plastiques}) = m(\text{plastiques}) / \rho(\text{plastiques})$
= 4,2 millions de m^3 :

les matériaux plastiques, après usages donnent des déchets encombrants.

2. Comment identifier quelques polymères ?

L'étude de la solubilité des polymères dans quelques solvants sera répartie entre les différents groupes de TP et les résultats seront ensuite rassemblés. Les résultats généralement observés sont les suivants :

Voir tableau ci-dessous.

Remarques

De nombreuses bouteilles d'eau minérale étaient jadis en polychlorure de vinyle ; elle sont aujourd'hui très souvent en polycarbonate ou polypropylène ou en polyéthylène téréphtalate.

La couleur verte observée dans le test des plastiques chlorés ou test de BELSTEIN est due à la formation de dérivés chlorés du cuivre.

Nous déconseillons très vivement les tests de pyrolyse et de combustion décrits dans certains manuels ; en effet la plupart des plastiques étant des mélanges complexes, leur dégradation par chauffage ou combustion peut entraîner des dégagements de gaz toxiques.

Réponses aux questions

1. Voir le tableau 12 du cours.

2. Placer les échantillons dans l'eau, puis pour ceux qui ont coulé dans la solution de densité d_1 , puis pour ceux qui ont à nouveau coulé dans la solution de densité d_2 . On obtient le classement suivant :

$$d_{\text{PP}} \approx d_{\text{PE}} < d_{\text{PS}} < d_{\text{PMMA}} < d_{\text{PVC}}$$

Tableau 2.

Plastiques Solvants	polystyrène	polyéthylène	polychlorure de vinyle	polyméthacrylate de méthyle	polypropylène
propanone	soluble	insoluble	soluble	soluble	insoluble
cyclohexane	soluble	insoluble	insoluble	soluble	insoluble

3. Ne jamais verser de solvant dans un flacon en plastique sans avoir vérifié que le plastique utilisé pour fabriquer ce flacon n'est pas soluble dans ce solvant.

3. Comment recycler un polymère ?

En réalité lors de la dépolymérisation on obtient un mélange de monomère et d'*oligomères* (polymères à chaîne très courte) ; pour vérifier que le liquide recueilli contient le monomère il suffit de réaliser un test d'insaturations avec de l'eau de dibrome ou une solution diluée basique de permanganate de potassium (voir chapitre 10).

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

1. a. (1) : reformage ; b. (2) : vapocraquage ; c. (3) : reformage ; d. (4) : craquage.

2. a. craquage. b. reformage catalytique. c. reformage catalytique.

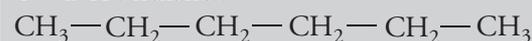
3. a. Alcènes de formule C_5H_{10} : pent-1-ène ; (Z)-pent-2-ène ; (E)-pent-2-ène.

Alcènes de formule C_4H_8 : but-1-ène ; (Z)-but-2-ène ; (E)-but-2-ène.

Alcène de formule C_3H_6 : propène. Alcène de formule C_2H_4 : éthylène.

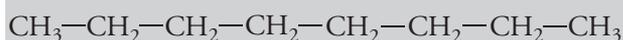
b. $C_5H_{12} \rightarrow C_5H_{10} + H_2$; $C_5H_{12} \rightarrow C_4H_8 + CH_4$; $C_5H_{12} \rightarrow C_3H_6 + C_2H_6$; $C_5H_{12} \rightarrow 2 C_2H_4 + CH_4$; $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$

4. a. A : hexane :



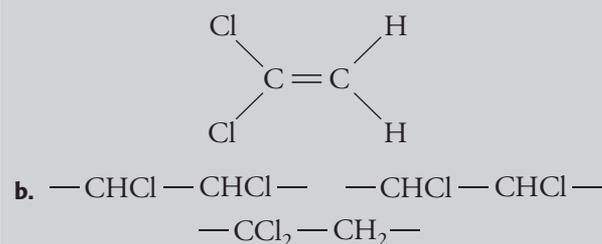
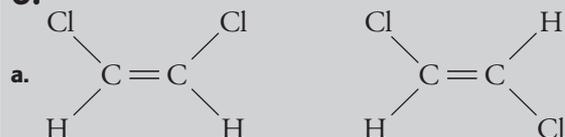
b. méthane : CH_4

c. octane :



5. 1. b. et c. 2. a. et c. 3. c. 4. b.

6.



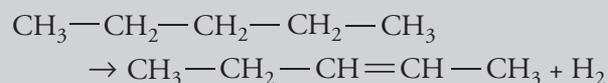
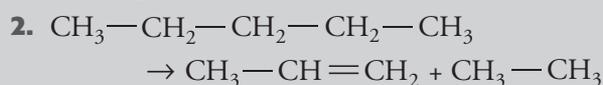
7. $-CF_2-CF_2-$ et $CF_2=CF_2$

Exercices

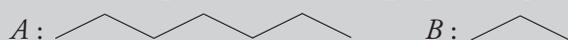
1. 1. A : heptane : C_7H_{16} B : octane : C_8H_{18}
C : octane : C_8H_{18}

2. a. cyclisation ; b. isomérisation ; c. déshydrocyclisation.

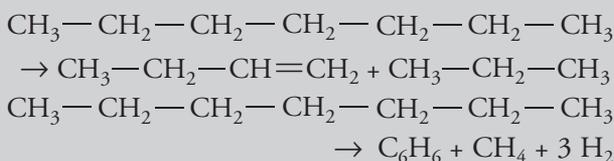
2. 1. A : pentane : C_5H_{12} ; B : éthane : C_2H_6



3. 1. A : heptane : C_7H_{16} ; B : propane : C_3H_8



2.



4. 1. a. I.O. élevé (I.O. (A) < 81).

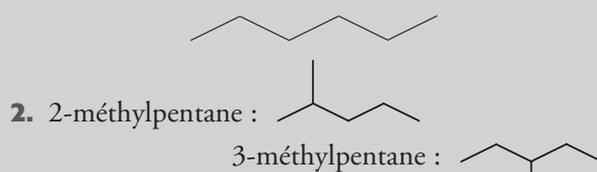
b. hexane : $CH_3-(CH_2)_4-CH_3$



Ces deux isomères auront un indice d'octane supérieur à celui de A.

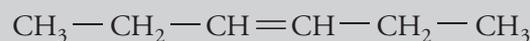
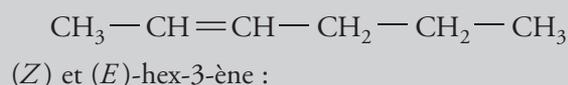
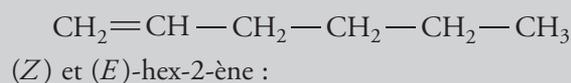
5. 1. $CH_3-C=CH_2$; C_2H_4 ; H_2 ; A : C_6H_{14}

soit $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

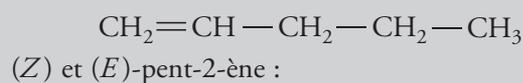


Isomères de chaîne.

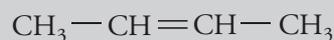
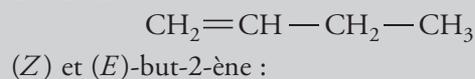
6. Hex-1-ène :



Pent-1-ène :



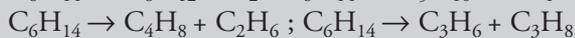
But-1-ène :



Propène :

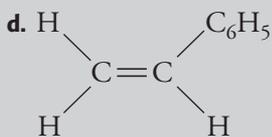
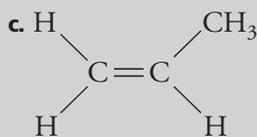
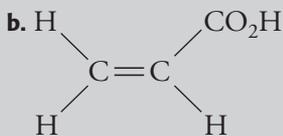
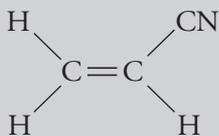


Éthène ou éthylène : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

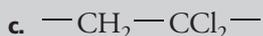
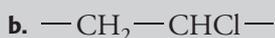
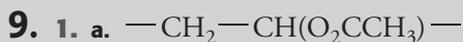
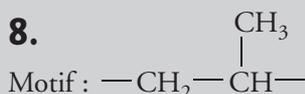


D'autres équations peuvent permettre d'interpréter l'apparition de l'éthène, du propène et des butènes par vapocraquage des alcanes apparus.

7. a.



8.

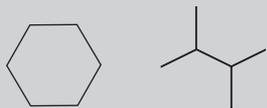
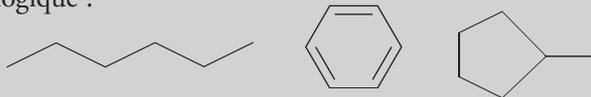


2. Les polymères issus de a. et d. ont même composition atomique ; leurs monomères sont isomères.

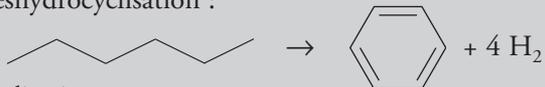
10. 1. $M(P) : 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ éthylène ou éthène.

2. $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$; polyéthylène ; PE.

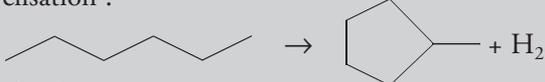
11. 1. Dans l'ordre de l'énoncé et en écriture topologique :



Déshydrocyclisation :



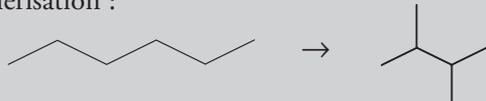
Cyclisation :



Cyclisation :



Isomérisation :



2. $n(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 200 \text{ kmol}$; benzène : $n = 46 \text{ kmol}$; $m = 3,59 \text{ t}$;

méthylcyclopentane : $n = 36 \text{ kmol}$; $m = 3,02 \text{ t}$;

cyclohexane : $n = 44 \text{ kmol}$; $m = 3,70 \text{ t}$;

2,3-diméthylbutane : $n = 74 \text{ kmol}$; $m = 6,36 \text{ t}$;

$n(\text{H}_2) = 264 \text{ kmol}$; $m = 0,528 \text{ t}$;

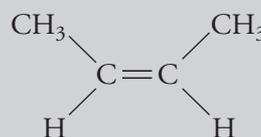
$V(\text{H}_2) = 6,6 \times 10^3 \text{ t}$.

3. Il suffit que leurs températures d'ébullition soient nettement différentes.

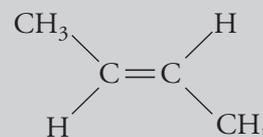
12. 1.

Pent-1-ène : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Z-but-2-ène :



E-but-2-ène :



Propène : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$

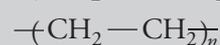
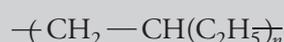
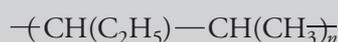
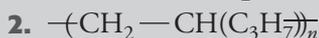
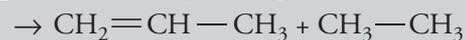
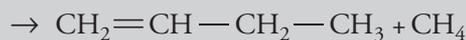
Éthène ou éthylène : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

Propane : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Éthane : CH_3-CH_3

Méthane : CH_4

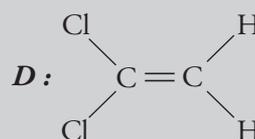
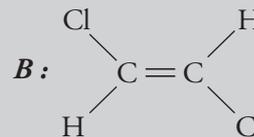
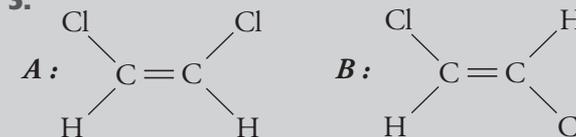
Dihydrogène : H_2



13. 1. Voir Travaux Pratiques § 2.3.

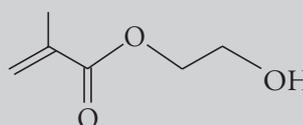
2. $M = 97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$

3.



4. D : $-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-$

14. 1. La formule topologique du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle est :



7. L'hévéa donne par exemple le monomère du caoutchouc.

20. 1. Il s'agit du dichlore Cl₂ et du dihydrogène H₂

2. Éthylène : CH₂=CH₂

Éthane : CH₃-CH₃ ;

propane : CH₃-CH₂-CH₃ ;

butane : CH₃-CH₂-CH₂-CH₃

Chlorure d'hydrogène : HCl

Le dichlorure d'éthylène est le 1,2-dichloroéthane

3. a. CH₃-CH₃ → CH₂=CH₂ + H₂

b. CH₃-CH₂-CH₃ → CH₂=CH₂ + CH₄

c. CH₃-CH₂-CH₂-CH₃
→ CH₃-CH₃ + CH₂=CH₂

Ce sont des réactions de craquage (catalytique ou vapocraquage).

4. a. Lors d'un craquage, toute liaison peut être craquée, aussi, partant d'une molécule à quatre atomes de carbone il est possible de rompre la liaison C-C entre les deux premiers atomes de carbone et ainsi obtenir du propène selon la réaction d'équation :

CH₃-CH₂-CH₂-CH₃
→ CH₃-CH=CH₂ + CH₄

b. Le *propylène* ou propène CH₃-CH=CH₂ est utilisé comme monomère dans la synthèse du polypropylène (PP), d'où sa valeur commerciale.

5. Les bouteilles de dichlore (corrosif et toxique) portent les logos 1 et 5 ; le chlorure de vinyle cancérigène est donc toxique, ses bouteilles présentent le logo 5.

6. a. Dichlorure d'éthylène CH₂Cl-CH₂Cl

b. CH₂=CH₂ + Cl₂ → CH₂Cl-CH₂Cl

CH₂Cl-CH₂Cl → CHCl=CH₂ + HCl

7. -CHCl-CH₂-

M(PVC) = n · M(CHCl=CH₂) = 26,3 kg · mol⁻¹.

b. B → CH₂-CH₂
|
CH₂-CH₂ } CH-C₂H₅ + H₂

c. C →
H H
 \ /
 C = C
 / \
CH₃-C C-CH₂-CH-CH₃ + 4 H₂
 = = |
 \ / CH₃
 C C
 / \
 H H

d. D → CH₃-CH=CH₂ + CH₃-CH₂-CH₃

e. E → CH₃-CH=CH₂ + CH₂=CH₂ + H₂

2. Vapocraquage

On réalise le vapocraquage du pentane de façon telle qu'il ne se forme que des alcènes linéaires, du méthane et du dihydrogène.

1. Écrire la formule topologique de tous les alcènes obtenus ; nommer ces alcènes.

2. Proposer des équations traduisant les réactions produites.

3. Reformage de l'éthylbenzène

1. Le reformage catalytique de l'octane C₈H₁₈ peut donner de l'éthylbenzène de formule :



a. Écrire l'équation de cette réaction.

b. S'agit-il d'une isomérisation ? d'une cyclisation ? d'une déshydrocyclisation ?

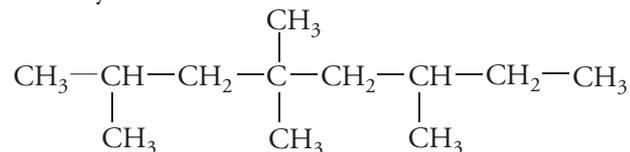
2. L'éthylbenzène peut ensuite donner le styrène, un dérivé éthylénique selon l'équation :

C₆H₅-CH₂-CH₃ → C₆H₅-CH=CH₂ + H₂

Cette réaction est-elle une réaction de reformage catalytique ?

4. Du réactif aux produits

On réalise le craquage catalytique du 4-éthyl-2,4,6-triméthyl-octane :



On obtient un mélange *équimolaire* des produits suivants : éthylène, propène, propane et 2-méthyl-1-butène.

1. Écrire la formule développée et l'écriture topologique des produits.

2. Se forme-t-il du dihydrogène lors de ce craquage ?

5. Raffinage du pétrole

Placer correctement les mots suivants sur le schéma ci-après : distillation fractionnée, vapocraquage, alcènes, reformage catalytique, craquage catalytique, propane, fuel lourd.

Exercices complémentaires

Énoncés

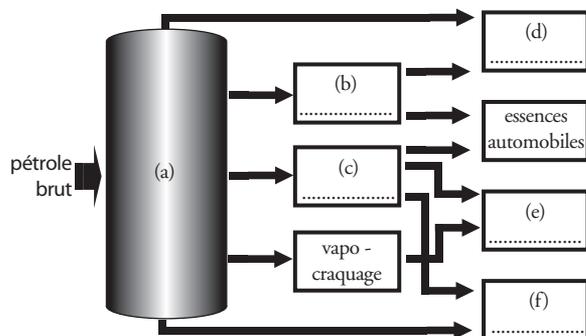
1. Modifications de chaînes carbonées

1. Identifier la formule et le nom des alcanes linéaires réactifs des réactions ci-dessous.

2. Nommer la transformation correspondante.

3. Écrire la formule topologique des réactifs et des produits.

a. A → CH₃-CH-CH₂-CH-CH₃
 | |
 CH₃ CH₃



6. Analyse des produits d'un craquage

On réalise, au laboratoire, le craquage du pentane. Les produits obtenus, tous gazeux sont : le propane, l'éthylène, le cyclopentane et le dihydrogène.

1. Montrer que deux réactions permettent d'expliquer la nature des produits obtenus ; écrire leurs équations.

2. On prélève à 25 °C, sous 101,3 kPa un volume $V = 1\ 000\ \text{mL}$ des produits obtenus et on ajoute progressivement au mélange agité en permanence une solution de dibrome Br_2 de concentration $C = 4,5 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il faut ajouter un volume $V' = 420\ \text{mL}$ pour que cesse la décoloration de la solution de dibrome ajoutée.

a. Déterminer la quantité de gaz prélevé dans le volume V .

b. Sur quelle espèce A réagit le dibrome ? Écrire l'équation de la réaction qui se produit alors. En déduire la quantité de A dans le volume V prélevé.

c. Déterminer alors la composition en quantité de matière, exprimée en pourcentage, du mélange obtenu lors du craquage.

7. Craquage d'une coupe en C_5

On appelle *coupe en C_n* , l'ensemble des hydrocarbures possédant n atomes de carbone ; ils ont des températures d'ébullition très voisines et sont donc récupérés au même étage d'une tour de distillation.

Soit le craquage catalytique des alcanes d'une coupe en C_5 . Le mélange obtenu ne contient que de l'éthylène, un alcène présentant la stéréoisométrie $Z-E$ et deux alcanes.

1. Écrire la formule semi-développée des alcènes obtenus. En déduire la formule et le nom des alcanes alors formés.

2. Écrire les équations des deux réactions qui se sont produites.

3. Le craquage complet d'une masse $m = 740\ \text{kg}$ d'alcanes en C_5 , selon les réactions considérées à la question 2. donne une masse $m' = 70\ \text{kg}$ d'éthylène. En déduire le bilan complet de ce craquage.

8. De la masse molaire à la formule

Un polymère ne contient que les éléments carbone et hydrogène ; sa masse molaire moyenne est $M = 105,0\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ et son degré ou indice moyen de polymérisation est $n = 2,50 \times 10^3$.

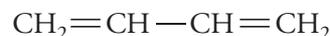
1. Déterminer la masse molaire, la formule puis le nom de son monomère.

2. Écrire la formule du polymère ; en déduire, en s'aidant éventuellement du cours, son nom et son symbole.

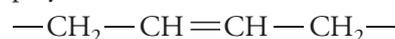
3. Écrire l'équation de la combustion complète du polymère.

9. Caoutchoucs

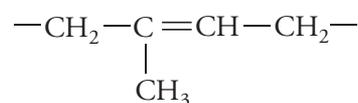
La polymérisation du buta-1,3-diène



donne un polymère de motif :

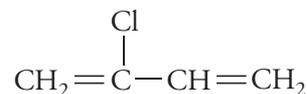


1. Le caoutchouc naturel ou *polyisoprène* est un polymère de polyaddition de motif :



En déduire, par analogie, la formule semi-développée et l'écriture topologique du monomère correspondant.

2. Le *polychloroprène* ou néoprène® est obtenu par polymérisation du chloroprène de formule :



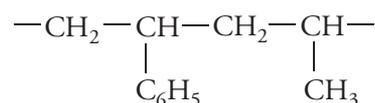
En déduire, par la formule du motif du *polychloroprène*.

3. Le polyisoprène et le polychloroprène sont utilisés dans la confection de vêtements ou de chaussures de pluie. Citer une expérience simple permettant de vérifier qu'un vêtement imperméable contient du polychloroprène.

10. Copolymères

On appelle *copolymère* un polymère obtenu par une polyaddition faisant intervenir deux monomères A et B . Nous admettrons dans cet exercice que les copolymères considérés sont alternés c'est-à-dire de formule $ABABABA\dots$

1. Le motif d'un copolymère est :



Déterminer les deux monomères utilisés pour cette synthèse.

2. On réalise un copolymère avec les monomères suivants : chlorure de vinyle et propène. Retrouver la formule des deux monomères et montrer que l'on peut écrire deux motifs différents pour le copolymère ; les écrire.

11. Le téflon®

Le PTFE, plus connu sous le nom de marque *téflon*®, contient en masse 24 % de carbone et 76 % de fluor ; son monomère ne contient que deux atomes de carbone.

1. Déterminer la formule du monomère ; en déduire celle du PTFE.

2. Que peut signifier le symbole PTFE ?

3. Rechercher des applications courantes de ce polymère.

12. Incinération de polymère

La combustion complète du polychlorure de vinyle (P.V.C.) donne du dioxyde de carbone, de l'eau et du chlorure d'hydrogène.

1. Écrire la formule du motif du P.V.C.
2. Écrire l'équation de la réaction de combustion.
3. Comment mettre en évidence expérimentalement la formation de ces trois produits ?
4. On fait brûler dans un incinérateur 200 bouteilles de P.V.C. pesant chacune 30 g.
 - a. Déterminer la quantité de chacun des produits obtenus.
 - b. Le chlorure d'hydrogène formé est dissous dans de l'eau afin d'obtenir un volume $V = 10,0$ L de solution. Déterminer la concentration de la solution obtenue.
 - c. On dose $V' = 10,0$ mL de cette solution avec une solution de soude à $C = 0,250$ mol · L⁻¹, quel volume de soude est nécessaire pour atteindre l'équivalence ?

13. Brève histoire des carburants

Lire le texte ci-dessous rédigé d'après l'article : « L'apport de la Chimie dans la préparation des carburants » de J.C. GUIBET paru dans *L'actualité chimique* en novembre 1999 et répondre aux questions qui le suivent.

Jusqu'en 1930, la principale source de carburant était la séparation de différentes coupes hydrocarbonées par simple distillation du pétrole. La fin des années 1930 vit l'avènement de deux grands procédés de raffinage : le craquage catalytique et le reformage catalytique. Le premier fut à l'origine de la présence d'*oléfines* dans les essences, le second permit d'accroître la teneur en aromatiques et d'élever l'indice d'octane de ces essences. Malheureusement, ces percées techniques allaient être provisoirement anéanties par le fléau mondial...

Dès 1940, pendant que l'Allemagne développait son procédé de synthèse FISCHER-TROPSCH des essences, à partir de charbon *via* le mélange CO + H₂, la France recourait à de nouvelles sources d'énergie : le charbon de bois utilisé dans les *gazogènes* et l'éthanol d'origine agricole, incorporé dans les essences. L'acétylène C₂H₂ et l'éthanal CH₃CHO ont également été utilisés.

Au début des années 1950, un mélange constitué de 75 % d'essence, de 15 % d'éthanol et 10 % de benzol était commercialisé par la société Antar. Le benzol mélange de benzène C₆H₆, de toluène C₆H₅—CH₃ et de xylènes C₆H₄(CH₃)₂ permettait d'éviter la *démixtion* du mélange éthanol-essence.

De 1955 à 1970, des « supercarburants » à haut indice d'octane sont disponibles ; l'addition de dérivés du plomb tels que le plomb tétraméthyle permet d'atteindre un taux de compression élevé et donc d'excellents rendements.

Au début des années 1970, la réduction de la pollution devient un objectif prioritaire ; les États-Unis, le Canada et le Japon décident d'équiper leurs véhicules de pots d'échappement catalytiques. Ceux-ci doivent éliminer les hydrocarbures imbrûlés, oxyder le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et réduire les oxydes d'azote en diazote présents dans les gaz d'échappement. Comme le fonctionnement d'un pot catalytique est incompatible avec la présence de plomb

dans les carburants ces pays ont mis au point des essences contenant, outre des hydrocarbures ramifiés, des produits oxygénés tels que le méthanol CH₃OH, l'éthanol C₂H₅OH et le méthyltertiobutyléther (MTBE) (CH₃)₃C—O—CH₃. En Europe l'avènement des carburants sans plomb date de la fin des années 1980.

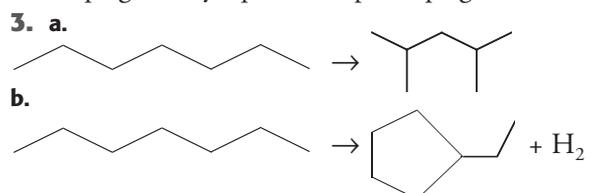
Les essences élaborées par les raffineurs ces quinze dernières années sont toujours aussi performantes, mais elles sont moins polluantes. L'incorporation d'*additifs* spécifiques (antioxydants, détergents, protecteurs de soupapes, démulsifiants, masques d'odeur, ...) contribue à l'efficacité de ces nouveaux carburants et à l'entretien du moteur.

1. Chercher dans un dictionnaire le sens des mots : *oléfines* ; *gazogènes* ; *démixtion* et *additifs*.
2. Que désigne l'auteur de cet article par « coupes hydrocarbonées » ?
3. Dans le procédé de FISHER-TROPSCH le mélange CO + H₂ était obtenu par action de la vapeur d'eau sur le carbone ; l'obtention d'hydrocarbures s'effectue vers 200 °C sous une pression de 10 bars en présence de fer comme catalyseur. La formation d'hydrocarbures par ce procédé, s'accompagne de la formation simultanée, soit d'eau soit de dioxyde de carbone.
 - a. Écrire l'équation d'obtention du mélange CO + H₂ ; en déduire les masses d'eau et de carbone nécessaires à l'obtention d'une tonne de ce mélange.
 - b. Écrire les équations de formation du pentane puis du butène dans le cas où il se forme simultanément :
 - de l'eau
 - du dioxyde de carbone.
 4. Écrire la formule semi-développée du MTBE ; en déduire l'alcène que l'on doit faire réagir avec le méthanol pour le préparer.
 5. Justifier la présence d'oxydes d'azote dans les gaz d'échappement d'un véhicule non équipé d'un « pot catalytique ». Montrer, en écrivant son équation, qu'une réaction entre le monoxyde de carbone et le monoxyde d'azote permet d'éliminer ces deux polluants des gaz d'échappement.
 6. Rechercher pourquoi le gazole utilisé par les véhicules agricoles n'est pas coloré avec le même colorant que celui utilisé par les automobiles.

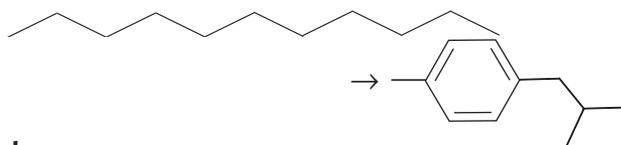
Corrigés

1. 1. A : heptane : CH₃—(CH₂)₅—CH₃ ;
B : heptane : CH₃—(CH₂)₅—CH₃
C : undécane CH₃—(CH₂)₉—CH₃ ;
D : hexane : CH₃—(CH₂)₄—CH₃ ;
E : pentane CH₃—(CH₂)₃—CH₃

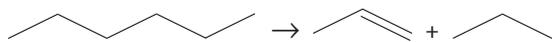
2. a. Reformage catalytique : isomérisation ;
b. reformage catalytique : cyclisation ;
c. reformage catalytique : déshydrocyclisation ;
d. craquage catalytique ; e. vapocraquage.



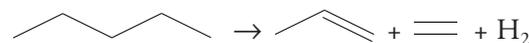
c.



d.



e.



2.

1. Pent-1-ène :

(E)-pent-2-ène :

(Z)-pent-2-ène :

But-1-ène :

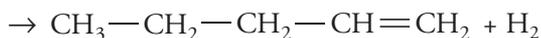
(Z)-but-2-ène :

(E)-but-2-ène :

Propène :

Éthylène ou éthène :

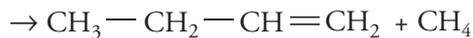
2. $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$



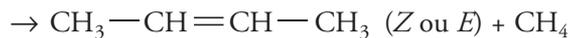
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$



$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$



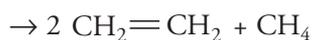
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$



$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$



$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$



3.

1. a. $\text{C}_8\text{H}_{18} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH}_3 + 4 \text{ H}_2$

b. Déshydrocyclisation.

2. Non, c'est une réaction de craquage catalytique ou un vapocraquage suivant les conditions expérimentales.

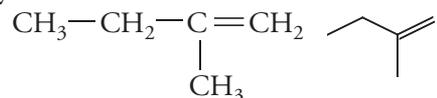
4.

1. Éthylène : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

Propène : $\text{CH}_3\text{—CH}_2=\text{CH}_2$

Propane : $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$

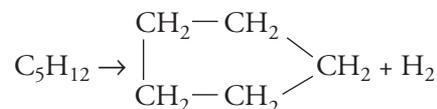
2-méthylbut-1-ène :



2. Non.

5. (a) : distillation fractionnée ; (b) : reformage catalytique ; (c) : craquage catalytique ; (d) : propane ; (e) alcènes ; (f) fuel lourd.

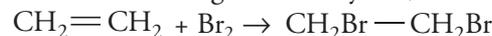
6. 1. $\text{C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$



2. a. À l'aide de l'équation des gaz parfaits :

$$n(\text{gaz}) = PV/RT = 4,09 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

b. Le dibrome réagit avec l'éthylène, noté A par la suite :



$$n(\text{A}) = n(\text{Br}_2) = 1,89 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

c. Vu les réactions :

$$n(\text{propane}) = n(\text{éthylène}) = 1,89 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$n(\text{cyclopentane}) = n(\text{dihydrogène}) =$$

$$1/2 (n(\text{gaz}) - 2 \times n(\text{A})) = 1,55 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Soit propane et éthylène : 46,2 % et cyclopentane et dihydrogène : 3,8 %.

7. 1. a.



b. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$; $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH—CH}_3$

Propane : $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$; méthane : CH_4

2. $\text{C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$

$\text{C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH—CH}_3 + \text{CH}_4$

3. $n(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 1,00 \times 10^4 \text{ mol.}$

$n(\text{éthylène}) = n(\text{propane}) = 2,5 \times 10^3 \text{ mol.}$

$n(\text{méthane}) = n(\text{but-2-ène}) = 7,5 \times 10^3 \text{ mol.}$

8.

1. $M = 42,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH}_2$: propène.

2. $\text{—}(\text{CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3))_n\text{—}$; polyprop(yl)ène : P.P.

3. $\text{—}(\text{CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3))_n\text{—} + (9n/2) \text{ O}_2 \rightarrow 3n \text{ CO}_2 + 3n \text{ H}_2$

9. 1. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{—CH}=\text{CH}_2$



2. $\text{—CH}_2\text{—C}(\text{Cl})=\text{CH—CH}_2\text{—}$



10.

1. Propène : $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH}_2$;

styrène : $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}=\text{CH}_2$

2. Chlorure de vinyle : $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ et propène :

$\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH}_2$

3. Deux motifs :

$\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{Cl})\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{—}$ et



$\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{Cl})\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—}$

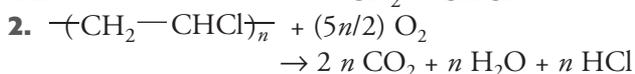


11. 1. C_2F_4 d'où $\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—}$

2. P.T.F.E : polytétrafluoroéthylène.

3. Ce polymère est commercialement connu sous le nom de *téflon*[®] il est utilisé comme revêtement anti-adhésif (poêle *Téfal*[®]).

12. 1. Motif du P.V.C. —CH₂—CHCl—



3. Le dioxyde de carbone donne un précipité blanc de carbonate de calcium CaCO₃ en barbotant dans de l'eau de chaux.

L'eau à l'état liquide fait passer le sulfate de cuivre anhydre blanc au sulfate de cuivre hydraté bleu.

Une solution de chlorure d'hydrogène est acide (pH < 7) et donne un précipité blanc de chlorure d'argent par ajout de nitrate d'argent.

$$4. \text{ a. } m(\text{CO}_2) = 2 \cdot m(\text{P.V.C.}) \cdot n \cdot M(\text{CO}_2) / M(\text{P.V.C.}) = (2 \times 200 \times 30 \times n \times 44) / (n \times 62,5) = 8\,448 \text{ g.}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{P.V.C.}) \cdot n \cdot M(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{P.V.C.}) = (200 \times 30 \times n \times 18) / (n \times 62,5) = 1\,728 \text{ g.}$$

$$m(\text{HCl}) = m(\text{P.V.C.}) \cdot n \cdot M(\text{HCl}) / M(\text{P.V.C.}) = (200 \times 30 \times n \times 36,5) / (n \times 62,5) = 3\,504 \text{ g.}$$

$$m(\text{O}_2) = 5/2 \times m(\text{P.V.C.}) \cdot n \cdot M(\text{O}_2) / M(\text{P.V.C.}) = 2,5 \times (200 \times 30 \times n \times 32) / (n \times 62,5) = 7\,680 \text{ g.}$$

$$\text{ b. } C(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) / V = m(\text{HCl}) / (M(\text{HCl}) \cdot V) = 9,60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{ c. } V(\text{soude}) = V' \cdot C(\text{HCl}) / C = 9,6 \text{ mL.}$$

13. 1. *Oléfines* : alcènes.

Gazogènes : appareils transformant, par oxydation incomplète, le charbon ou le bois en gaz combustible.

Démixtion : séparation d'un mélange initialement homogène en ses constituants et formation un système hétérogène.

Additifs : substances ajoutées à un corps pour lui conférer des propriétés particulières.

2. Coupes hydrocarbonées : mélange d'hydrocarbures ayant des températures d'ébullition voisines.



$$n_f(\text{CO}) = n_f(\text{H}_2) \text{ et}$$

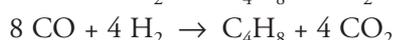
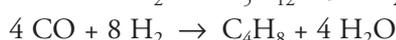
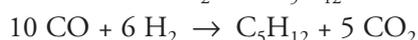
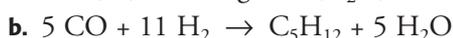
$$n_f(\text{H}_2) \cdot M(\text{H}_2) + n_f(\text{CO}) \cdot M(\text{CO}) = n_f(\text{CO}) \cdot (M(\text{H}_2) + M(\text{CO})) = m$$

$$\text{ soit } n_f(\text{CO}) = n_f(\text{H}_2) = m / (M(\text{H}_2) + M(\text{CO})) = 3,333 \times 10^4 \text{ mol.}$$

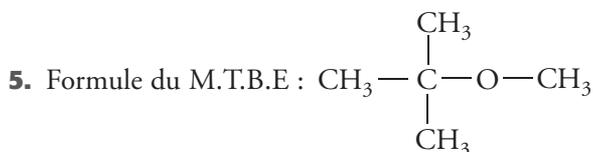
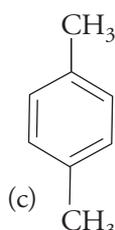
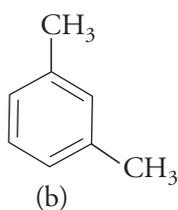
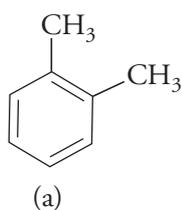
D'après l'équation :

$$n_i(\text{C}) = n_i(\text{H}_2\text{O}) = n_f(\text{CO}) = n_f(\text{H}_2)$$

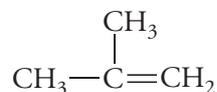
$$\text{ d'où } m(\text{C}) = 400 \text{ kg et } m(\text{H}_2\text{O}) = 600 \text{ kg.}$$



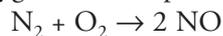
4. Il existe trois isomères du xylène car il existe trois possibilités différentes pour positionner le second groupe méthyle lorsque le premier est fixé : positions 1,2 dite *ortho* (a), positions 1,3 dite *méta* (b) et positions 1,4 dite *para* (c) :



L'alcène qui doit réagir avec le méthanol est le méthylpropène :



6. Les oxydes d'azote résultent de la réaction entre le diazote et le dioxygène de l'air, par exemple :



Pour dépolluer on peut avoir :



7. Les taxes sur les carburants automobiles et agricoles étant différentes on les teinte différemment afin de repérer d'éventuelles fraudes.

Bibliographie

Ouvrages

- *Chimie industrielle*, R. PERRIN et J. P. SCHARFF, Masson, 1990.
- *Écotoxicologie appliquée à l'environnement*, Cultures et Techniques, Nantes, 1994.
- *Les plastiques aujourd'hui et demain*, 1990, SPMP (Syndicats des producteurs de matières plastiques).
- *Initiation aux plastiques et composites*, G. CHRÉTIEN et D. HATAT, Tec et Doc, 1990.
- *Quid* : rubrique *Matières plastiques*, Robert Laffont.
- *Chimie*, A. DURUPHTY et coll., 2^e année PC-PC* H Prépas, Hachette, 2004 (chapitre 22).

Brochures

- « Histoires des plastiques (bande dessinée) », Sète Infoplast (SPMP), 1982.
- « Découvrons les polymères par des expériences », J. C. HITZKE, IUT Département chimie, 72 route du Rhin 67400 Illkirch-Graffenstaden.

Revue

- « La future essence européenne », *La Recherche*, juin 1989, n° 211.
- « Les polymères qui tiennent chaud », *La Recherche*, février 1981, n° 119.
- « Les emballages se mettent au vert », *La Recherche*, juillet 1990, n° 223.
- « L'automobile recyclée », *La Recherche*, novembre 1993, n° 259.
- « Le pétrole », *La Recherche*, avril 2000, n° 330.
- « Un héritage de plomb », *La Recherche*, mars 2001, n° 340.
- « La synthèse ordonnée des matières plastiques », *Pour la Science*, juillet 1997, n° 237.
- « Des carburants liquides à partir du gaz naturel », *Pour la Science*, mai 1998, n° 247.

- « Le méthane dans les océans », *Pour la Science*, octobre 1999, n° 264.
- « Des plastiques extraits des plantes », *Pour la Science*, octobre 2000, n° 276.
- « L'éthylène : le vapocraquage », *Molécules*, n° 1.
- « Le propylène : des molécules plein les doigts », *Molécules*, n° 7.
- « Le butadiène », *Molécules*, n° 10.
- « De l'essence sans plomb », *Molécules*, n° 12.
- « Les matériaux nouveaux », *Molécules*, n° 19.
- « Polymérisation radicalaire du styrène », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, mai 1988, n° 704.
- « Les polymères : des matériaux nouveaux ou du nouveau dans les matériaux », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, avril 1992, n° 743.
- « Symbolisation des matières plastiques pour emballage », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, juillet-août-septembre 1996, n° 786.
- « Les matières plastiques », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, janvier-février 1997, n° 790-791.
- « Les matières plastiques : utilisation et recyclage », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, janvier-février 1997, n° 790-791.
- « Essais sur six matières plastiques », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, janvier 2001.
- « Matériaux et emballages : quelques ressources », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, janvier 2001.
- « Le caoutchouc : une très longue histoire avant de chauffer nos automobiles dès la fin du XIX^e siècle », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, juin 2004.

- « Au fil de la chimie : les fibres textiles, de la préhistoire au XIX^e siècle », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, juin 2004.

Cédéroms et logiciels

- *Mendeleïev, Base de données de chimie*, Hachette Éducation.
- *Nomenclature 3+*, *Langage et Informatique*, Jeulin (entre autres).
- *Stéréochimie, 4 Langage et Informatique*, Jeulin (entre autres).
- *Ar2Co Aide à la recherche de réactions en Chimie Organique, Langage et Informatique*, Jeulin (entre autres).
- *Matériaux 1*, collection *In situ*, Hachette.

Sites Internet

- <http://www.sfc.fr/index.html>
- <http://mcm.ifrance.com/petrole/formation.html>
- <http://www.proplast.org/spmp>
- <http://www.sandretto.it/museo/francese/default.htm>
- <http://www.bls.fr/amatech/Technologie/Plastiques/index.htm>
- <http://www.psrc.ucm.edu/french/index.htm>
- <http://www.seg.etsmtl.ca/chm101/Polymere.PDF>
- <http://www.pourlascience.com/numeros/pls-237/art-6.htm>
- <http://www.nrc.ca/irc/cbd/cbd197f.html>
- <http://www.proplast.org/spmp>

Les groupes caractéristiques en chimie organique

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

Contenus

3. Les groupes caractéristiques : initiation à la réactivité

- Reconnaître les familles de composés : amine, composé halogéné, alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique.
- Illustrer la réactivité des alcools : oxydation, ... (la suite sera étudiée au chapitre 13).

Connaissances et savoir-faire exigibles

- Au vu de la formule développée plane d'une molécule, reconnaître les familles de composés suivantes : amine, composé halogéné, alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique.
- Connaître les familles de composés obtenus par oxydation ménagée d'un alcool.
- Écrire la réaction d'oxydation d'un alcool par les ions permanganate en milieu acide.

Exemples d'activités

Illustration expérimentale du champ de réactivité des alcools.

Matériel

Activités préparatoires

A. Des espèces oxygénées : les alcools, les aldéhydes, les cétones et les acides carboxyliques

- Boîte de modèles moléculaires.
- Papier pH et son échelle de teinte.
- Solution aqueuse d'acide méthanoïque (formique) HCO_2H .
- Solution aqueuse d'acide éthanoïque (acétique) $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$.

- Tubes à essai dans leur portoir.
- Agitateur en verre.
- Coupelle en porcelaine ou verre de montre.
- Bleu de bromothymol.

B. Des espèces azotées : les amines

- Boîte de modèles moléculaires.
- Cinq tubes à essai dans leur portoir.
- Eau distillée.
- Bleu de bromothymol.
- Solutions décimolaires d'ammoniac NH_3 , d'éthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, de diéthylamine $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ et de triéthylamine $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$.

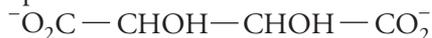
C. Des espèces organiques halogénées

- Solutions aqueuses de chlorure de potassium, de bromure de potassium et d'iodure de potassium.
- Solution de nitrate d'argent dans l'éthanol (il n'est pas du tout nécessaire d'utiliser de l'éthanol absolu beaucoup trop cher, de l'éthanol à 95 suffit).
- 2-chloro-2-méthylpropane $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$.
- 1-bromobutane : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$.
- 1-iodobutane : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I}$.

Cours

> Activité 1

- Tubes à essai dans leur portoir.
- Liqueur de Fehling qui est une solution de cuivre(II) complexé par l'ion tartrate :



- Butan-1-ol $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.
- Solution de permanganate de potassium à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, acidifiée à l'acide sulfurique.
- Solution de 2,4 dinitrophénylhydrazine (ce réactif est généralement préparé dans un mélange eau-éthanol en milieu acide sulfurique ou phosphorique).

> Activité 2

- Tubes à essai dans leur portoir.
- Butanal $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$.
- Solution de permanganate de potassium à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, acidifiée à l'acide sulfurique.

> Activité 3

- Tubes à essai dans leur portoir.

- Liqueur de Fehling.
- Butan-2-ol $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$.
- Solution de permanganate de potassium à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, acidifiée à l'acide sulfurique.
- Solution de 2,4 dinitrophénylhydrazine.

► Activité 4

- Tubes à essai dans leur portoir.
- 2-méthylpropan-2-ol $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$.
- Solution de permanganate de potassium à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, acidifiée à l'acide sulfurique.

Rechercher et expérimenter

4. Que donne l'oxydation de l'alcool benzylique ?

- Montage de chauffage à reflux (voir fiche technique n° 4 page 302).
- Pipette jaugée ou graduée de 1 mL.
- Éprouvettes graduées de 20, 50 et 150 mL.
- Ampoule à décanter.
- Tubes à essai secs avec bouchons.
- Petits tubes à essais pour les solutions à chromatographeur ; effilés en verre.
- Spatule.
- Erlenmeyer 200 mL.
- Glace pilée.
- Plaques chromatographie sensibles aux U.V.
- Tubes effilés pour chromatographie.
- Lampe à U.V.
- Banc Köfler ou dispositif pour point de fusion (non indispensable).
- Alcool benzylique ou phényméthanol $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$.
- Aldéhyde benzoïque ou benzaldéhyde $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$.
- Acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2\text{H}$.
- Éther étylique ou éthoxyéthane $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$.
- Solution de permanganate de potassium à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ préparée, à l'avance, dans une solution d'acide sulfurique à $6,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (c'est la solution commerciale diluée trois fois).
- Cyclohexane C_6H_{12} .
- Propanone (acétone) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$.

Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

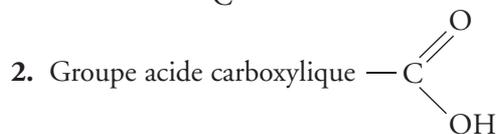
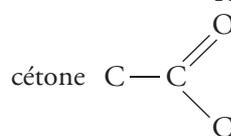
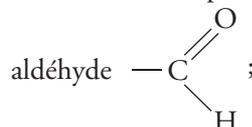
Ces activités, réalisées éventuellement sous forme de TP-cours, seront faites en s'appuyant sur le tableau **des noms et formules** des pages 4 et 5 des rabats du livre.

A. Des espèces oxygénées : les alcools, les aldéhydes, les cétones et les acides carboxyliques

Réponses aux questions

- Éthanol : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$;
butan-1-ol : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$;

butanal $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$;
propanone : $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$;
Alcool (de classe primaire) : $-\text{CH}_2-\text{OH}$;

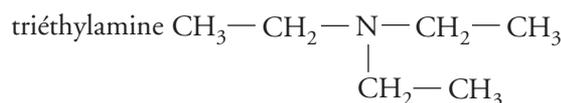
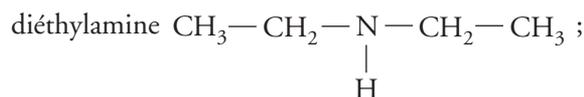
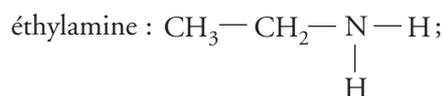
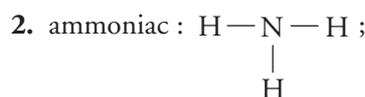


On peut tester le caractère acide de leur solution aqueuse à l'aide d'un papier pH ou à l'aide du bleu de bromothymol (virage du vert au jaune).

B. Des espèces azotées : les amines

Réponses aux questions

1. L'ammoniac NH_3 peut capter un proton, c'est donc une base. Toutes les amines sont des bases.



C. Des espèces organiques halogénées

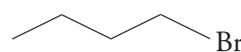
Réponses aux questions

1. Dans les tubes A, B et C il se forme respectivement AgCl , AgBr et AgI ; ce sont respectivement les mêmes précipités qui se produisent dans les tubes A', B' et C'. Ces précipités montrent que les ions halogénures sont apparus dans les solutions hydroalcooliques.

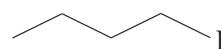
2. - 2-chloro-2-méthylpropane : $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$



- 1-bromobutane :



- 1-iodobutane : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I}$



Quelques compléments sur les tests réalisés dans ces trois activités :

♦ Aucun problème particulier pour les tests avec les amines et les acides carboxyliques.

♦ Les tests des *composés halogénés* correspondent à des substitutions nucléophiles ; en utilisant comme solvant du nitrate d'argent en solution dans de l'alcool à 95, il se forme soit $R-O-Et$ soit $R-OH$. La formation de ces produits de substitution n'est pas, *a priori*, à mentionner aux élèves, seule l'apparition des précipités d'halogénures d'argent $AgCl$, $AgBr$ et AgI est à retenir dans ce test.



$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-I$ réagissent assez rapidement (selon une substitution bimoléculaire S_N2) avec Ag^+ les liaisons $C-Br$ et $C-I$ étant fortement polarisées.

En revanche $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Cl$ réagit très lentement la liaison $C-Cl$ étant beaucoup moins polarisée. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi $(CH_3)_3CCl$ comme réactif chloré pour cette manipulation, celui-ci réagit alors, rapidement, selon une substitution monomoléculaire S_N1 .

Cours

1. Quels sont les principaux groupes caractéristiques ?

Les tableaux des pages 216 et 217 résument l'ensemble des résultats vus en TP au *chapitre 10* ou observés en activités préparatoires ; une partie de leur contenu (groupe caractéristique, écriture topologique, test de mise en évidence, ...) est à faire mémoriser.

La nomenclature de tous ces composés ne fait pas partie des connaissances exigibles d'où la nécessité d'utiliser des tableaux de noms et de formules ou de donner le nom et la formule des espèces considérées.

2. Que donne l'oxydation ménagée des alcools ?

Insister auprès des élèves que le groupe hydroxyle $-OH$ des alcools doit être fixé sur un atome de carbone tétragonal.

La mise en évidence de la formation d'acide carboxylique lors de l'oxydation des alcools primaires étant délicate, nous avons préféré décomposer la réaction en deux phases :

– l'oxydant est en défaut, il se forme un aldéhyde comme en témoignent les tests à la 2,4-D.N.P.H et à la liqueur de Fehling.

– le butanal (mais aussi l'éthanal si vous ne disposez pas de butanal) réagit très facilement avec une solution de permanganate de potassium acidifiée, il est donc logique d'imaginer que lorsque l'oxydant est introduit en excès l'oxydation du butan-1-ol donne de l'acide butanoïque. Les manipulations réalisées en TP page 223 confirment sans ambiguïté ce résultat. Notons toutefois que l'oxydation de l'aldéhyde étant un peu plus facile que celle de l'alcool primaire, il se forme un peu d'acide carboxylique même lorsque l'oxydant est en léger défaut.

Le passage des alcools aux aldéhydes par déshydrogénation catalytique (lampe sans flamme par exemple) n'est pas explicitement au programme mais peut faire l'objet d'un exercice à caractère expérimental (voir exercice complémentaire n° 5).

L'encadré du paragraphe 2.5 est à faire mémoriser par les élèves.

Quelques compléments sur les expériences réalisées dans les activités 1, 2, 3 et 4 :

♦ La couleur des précipités des 2,4-dinitrophénylhydrazones dépend beaucoup de la nature du *composé carbonyle* considéré, si celui-ci possède des cycles (benzaldéhyde C_6H_5-CHO , acétophénone $C_6H_5-CO-CH_3$, ...) il sera orangé-rouge en raison d'une grande délocalisation des électrons.

L'utilisation du réactif de Schiff pour caractériser un aldéhyde est vivement déconseillée, l'emploi de ce réactif nécessitant de nombreuses précautions (température, condition de pH, ...). Une première version du document d'accompagnement le citait comme réactif mais il s'agissait d'une erreur, dont acte !

♦ La solution de permanganate de potassium utilisée pour l'étude de l'oxydation *des alcools* doit être préparée en dissolvant la masse nécessaire de permanganate de potassium solide directement dans une solution d'acide sulfurique à environ $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Ne jamais ajouter l'acide sulfurique concentré à la dernière minute dans la solution de permanganate de potassium sinon la forte élévation de température qui se produit peut conduire à la dégradation des alcools étudiés et conduire à des résultats non attendus...

Pour mettre en évidence la formation d'aldéhyde ou de cétone, l'expérience montre qu'il n'est pas nécessaire d'extraire au cyclohexane lorsque l'oxydant est introduit en défaut : les tests sont tout aussi probants et beaucoup plus rapides à réaliser.

À propos de l'alcool tertiaire, ne surtout pas réaliser de test à la 2,4-D.N.P.H pour prouver qu'il ne s'est rien passé ; en effet la 2,4-D.N.P.H étant préparée en solution dans l'éthanol, l'oxydant ajouté à l'alcool tertiaire oxyderait alors l'éthanol en éthanal et ce qui conduirait à un test positif... On se contentera donc d'observer que rien de significatif ne se produit avec les alcools tertiaires.

♦ En s'appuyant sur les cours d'oxydoréduction (chapitre 7) on pourra, comme nous y invitent les commentaires du programme, faire chercher les demi-équations d'oxydoréduction pour les différentes réactions d'oxydation des alcools.

Rechercher et expérimenter

L'alcool benzylique, le benzaldéhyde et l'acide benzoïque

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

1. *Anesthésique* : substance conduisant à une perte plus ou moins complète de la sensibilité d'un individu, soit de façon générale soit de façon locale.

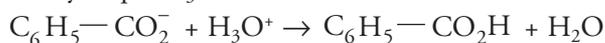
Fongicides : substances permettant de détruire les champignons, en particulier les champignons microscopiques.

2. Le benzaldéhyde utilisé en confiserie est une espèce synthétisée mais identique au produit naturel, il est donc nature-identique.

3. À $25^\circ C$, l'alcool benzylique et le benzaldéhyde sont liquides alors que l'acide benzoïque est solide.

II. Exploitation du texte

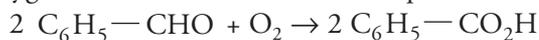
1. Tout acide peut transformer les ions benzoate $C_6H_5-CO_2^-$ en acide benzoïque, par exemple l'acide chlorhydrique $H_3O^+ + Cl^-$:



2. $2C_6H_5-CH_3 + 3O_2 \rightarrow 2C_6H_5-CO_2H + 2H_2O$

3. a. Le solide blanc est de l'acide benzoïque ; il suffirait de vérifier qu'il fond à 122 °C.

b. Il s'est formé par oxydation du benzaldéhyde par le dioxygène de l'air selon la réaction d'équation :



4. Que donne l'oxydation de l'alcool benzylique ?

Ce TP présente de façon méthodique et rationnelle l'oxydation d'un alcool primaire avec mise en évidence de la formation de l'aldéhyde et de l'acide carboxylique. Il permet de revoir une technique utilisée en Seconde, la chromatographie sur couche mince C.C.M, comme technique d'analyse. Si la manipulation vous paraît trop longue, couper la classe en deux groupes l'un étudiant le cas où l'oxydant est en défaut, l'autre le cas où il est en excès, les résultats étant rassemblés à la fin.

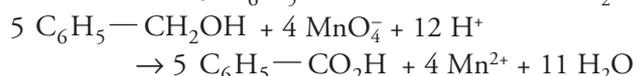
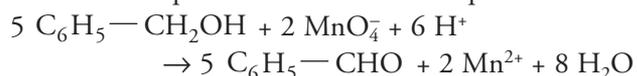
À propos de cette manipulation on pourra se reporter au BUP n° 831 de février 2001 où est décrite l'oxydation de l'alcool 4-méthoxybenzylique ou paraanisyl-alcool $CH_3-O-C_6H_4-CH_2-OH$ avec suivi par C.C.M.

Réponses aux questions

1. Il suffit de vérifier que ces produits organiques sont solubles dans l'éther.

2. L'alcool benzylique $C_6H_5-CH_2-OH$ présente le groupe $-CH_2-OH$, c'est un alcool primaire.

Son oxydation peut donner du benzaldéhyde ou de l'acide benzoïque selon les réactions d'équations :



3. La partie blanche de la plaque utilisée est de l'alumine ou de la silice ; elle renferme une substance fluorescente (couleur verte) lorsqu'elle est irradiée par des UV de 254 nm. À l'endroit où se trouve une substance susceptible d'absorber les UV de 254 nm, la fluorescence n'a pas lieu et une tache sombre apparaît.

4. C'est de l'acide benzoïque.

5. Après avoir récupéré ce solide par filtration, et après l'avoir séché il sera possible de mesurer sa température de fusion.

6. Dans la première expérience :

$n(\text{alcool}) = 9,6 \text{ mmol}$; $n(MnO_4^-) = 3 \text{ mmol}$;
 $n(\text{alcool}) > 5/2 n(MnO_4^-)$; l'oxydant est en défaut et l'alcool est en excès.

Dans la première expérience :

$n(\text{alcool}) = 9,6 \text{ mmol}$; $n(MnO_4^-) = 12 \text{ mmol}$;
 $n(\text{alcool}) < 5/4 n(MnO_4^-)$; l'oxydant est en excès et l'alcool est en défaut.

7. Voir l'encadré du cours page 219.

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

1. Amine : butan-1-amine :



Composé halogéné : 2-bromobutane :



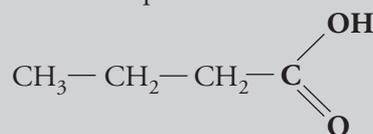
Alcool : butan-2-ol :



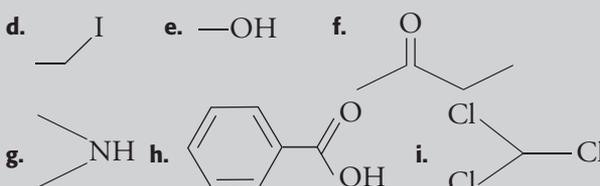
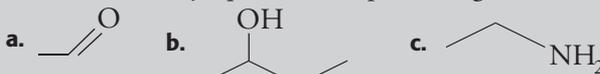
Aldéhyde : butanal : $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\parallel}{C}}$

Cétone : butanone : $CH_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-CH_2-CH_3$

Acide : acide butanoïque :

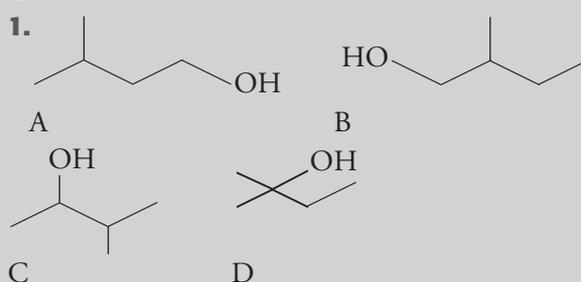


2. 1. a. : aldéhyde ; b. : alcool ; c. : amine ; d. : composé halogéné ; e. : alcool ; f. : cétone ; g. : amine ; h. : acide carboxylique ; i. : composé halogéné.



3. Alcool primaire : b., c., e. Alcool secondaire : a., f. Alcool tertiaire : d.

4.



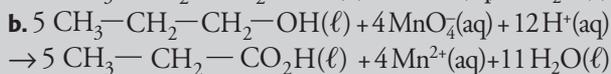
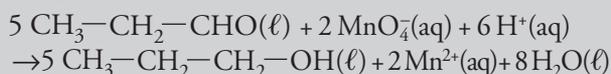
2. Alcool primaire : A et B. Alcool secondaire : C. Alcool tertiaire : D.

5. a. propanal : $CH_3-CH_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\parallel}{C}}$
acide propanoïque : $CH_3-CH_2-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\parallel}{C}}$

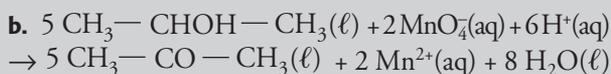
b. propanone : $CH_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-CH_3$

6. a. : aucune réaction ; d. b. : cétone : a et f.
c. : aldéhyde ou acide : b, c et e.

7. a.



8. a. Non.

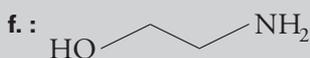
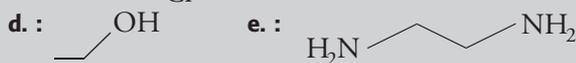
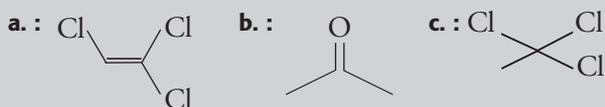


Exercices

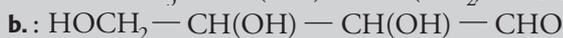
1. 1. a. : groupe halogène ; **b.** : groupe carbonyle ;
c. : groupe halogène ; **d.** : groupe hydroxyle ;
e. : groupe amine ; **f.** : groupe hydroxyle et amine.

2. a. et **c.** : dérivé halogéné ; **b.** : cétone ; **c.** dérivé halogéné ; **d.** alcool ; **e.** amines ; **f.** alcool et amine.

3.



2. 1. a. Amine et alcool. **b.** Alcools, cétone, acide carboxylique. **c.** Amine, acide carboxylique. **d.** Cétones, alcools.



2. a. : Groupe hydroxyle, groupe amine, groupe carboxyle.

b. : Groupes hydroxyle ; groupe carbonyle.

4. a. Groupes hydroxyle, groupe carbonyle, groupe carboxyle.

b. Groupes hydroxyle, groupe carbonyle.

c. Groupe halogéné, groupe amine, groupe carboxyle.

d. Groupe halogéné, groupe amine.

5. 1. BBT : acide : jaune ; amine : bleu.

2. A : dérivé halogéné.

3. D.N.P.H : précipité jaune-orangé.

4. Voir chapitre 10, travaux pratiques § 2.3 ; test à la liqueur de Fehling.

6. 1. Alcools primaires : c ; e ; g. Alcool secondaires : a ; d. Alcools tertiaires : b ; f.



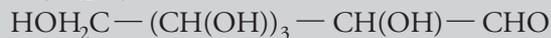
7. 1. a. Cinq groupes hydroxyle : un de classe primaire (I) quatre de classe secondaire (II).

b. Trois groupes hydroxyle : deux de classes (I), un de classe (II).

c. Deux groupes hydroxyle : un de classe (I), un de classe (III).

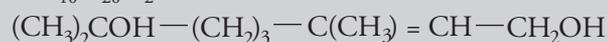
d. Deux groupes hydroxyle de classe (III).

2. a. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$:

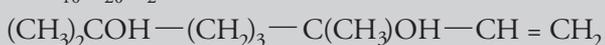


b. $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$: $\text{HOH}_2\text{C—CHOH—CH}_2\text{OH}$

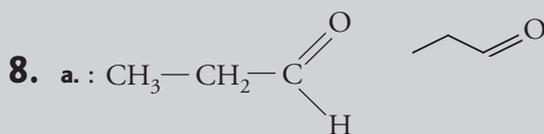
c. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$:



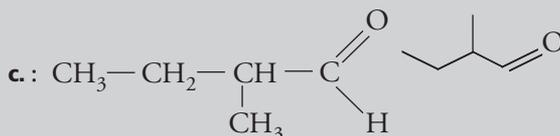
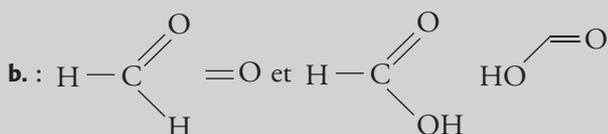
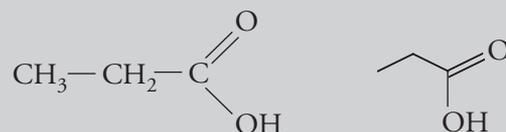
d. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$:



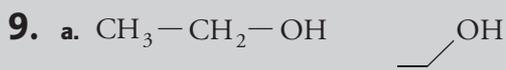
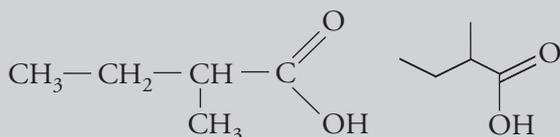
3. c. et **d.** sont isomères.



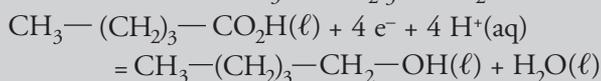
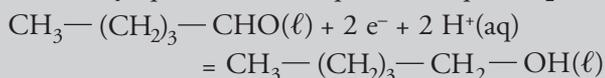
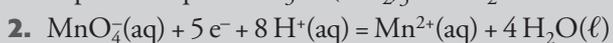
et



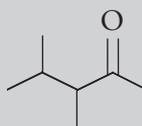
et



10. 1. Pentanal : $\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_3\text{—CHO}$;
acide pentanoïque : $\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_3\text{—CO}_2\text{H}$

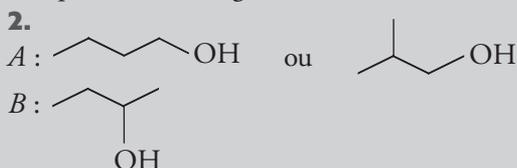


Produit d'oxydation de E quel que soit la quantité d'oxydant :

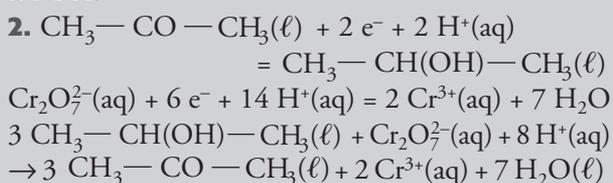


B et C ne sont pas oxydables.

16. 1. A et B réagissent tous deux avec $K^+ + MnO_4^-$; les produits obtenus réagissent tous deux avec la D.N.P.H, seul le produit d'oxydation de A réagit avec la liqueur de Fehling.



17. 1. Propanone $CH_3-CO-CH_3$; test à la DNPH.



3. $V = 22,3 \text{ mL}$.

18. 1. a. A : alcène et hydroxyle ; B : carbonyle (aldéhyde).

Ces deux composés sont isomères.

b. Par action du dihydrogène en présence de platine A fixe deux atomes d'hydrogène et donne un alcool qui ne possède plus de liaison $C=C$ sur sa chaîne soit : $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-OH$. L'oxydation de cet alcool par du permanganate de potassium en défaut donne B.

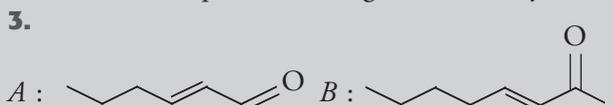
2. a. C : alcène et alcool

b. Il suffit d'oxyder A par du permanganate de potassium en défaut pour obtenir C.

19. 1. A : alcène ; aldéhyde. B : alcène ; cétone.

2. Pour les deux : test à l'eau de dibrome (test de $C=C$) et test à la D.N.P.H (test de $C=O$).

Pour A : test à la liqueur de Fehling (test des aldéhydes).



4. A : $CH_3-(CH_2)_2-CH=CH-OH$: primaire.
 B : $CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-CH(OH)-CH_3$: secondaire.

5. a. A' : $CH_3-(CH_2)_4-CH_2-OH$

B' : $CH_3-(CH_2)_5-CH(OH)-CH_3$

b. Action de $MnO_4^-(aq)$ en milieu acide et test à la liqueur de Fehling.

20. 1. A et B : alcène et hydroxyle (alcool).

C, D et E : alcène et carbonyle (aldéhyde).

2. A : Z. B : liaison 2-3 : E ; liaison 6-7 : Z.

C : liaison 2-3 : E ; liaison 6-7 : Z. D : Z.

E : liaison 2-3 : Z ; liaison 6-7 : Z.

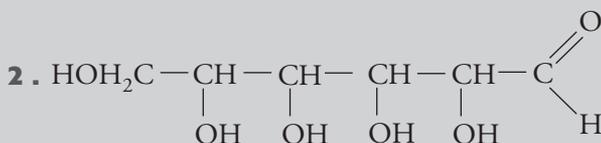
3. Formellement, il suffit de déshydrogéner partiellement A pour obtenir B (vapocraquage).

4. L'oxydation partielle de A, avec une solution acidifiée de permanganate de potassium en défaut, conduit à D.

5. C et E ont la même formule brute $C_9H_{14}O$; ce sont des isomères et plus précisément des stéréo-isomères.

6. L'oxydation partielle de B (Z,E) donne C (Z,E) ; l'extrait obtenu aura l'arôme du melon d'eau.

21. 1. $R-CO_2H$; $R-CO_2H = R-CO_2^- + H^+$



Un groupe alcool primaire à l'extrémité gauche ci-dessus, quatre groupes alcool secondaire et un groupe aldéhyde.

3. $n(\text{glucose}) = 1/2 n(\text{Ag})_f = 1/2 m(\text{Ag}) / M(\text{Ag})$ d'où
 $m(\text{glucose}) = 1/2 m(\text{Ag}) \cdot M(\text{glucose}) / M(\text{Ag})$
 $= 0,5 \times 1,00 \times 180 / 107,9$
 $= 0,83 \text{ g}$.

22. 1. (1) Élévateur à croisillons ; (2) cristalliseur ; (3) ballon bicol ; (4) pince ; (5) réfrigérant ou condenseur à eau ; (6) ampoule de coulée ; (7) support ; (8) mélange réactionnel.

2. $ClO^- + CH_3CO_2H \rightarrow HClO + CH_3CO_2^-$

HClO est l'espèce oxydante.

3. $C_6H_{11}OH = C_6H_{10}O + 2 H^+ + 2 e^-$

$HClO + 2 e^- + H^+ = Cl^- + H_2O$

$C_6H_{11}OH + HClO \rightarrow C_6H_{10}O + H^+ + Cl^- + H_2O$

4. $n(C_6H_{11}OH) = 100 \text{ mmol}$; $n(ClO^-) = 121 \text{ mmol}$.
 $n(ClO^-) > n(C_6H_{11}OH)$ les ions ClO^- sont en excès.

5. $2 I^- + H^+ + HClO \rightarrow I_2 + Cl^- + H_2O$

6. $HClO + HSO_3^- \rightarrow Cl^- + SO_3^{2-} + 2 H^+$

7. Test à la D.N.P.H positif et test à la liqueur de Fehling négatif.

8. La cyclohexanone étant liquide il suffit par exemple de mesurer son indice de réfraction.

9. $\rho = n(\text{one}) / n(\text{ol})$

$$= (m(\text{one}) \cdot M(\text{ol})) / (m(\text{ol}) \cdot M(\text{one})) = 80 \%$$

Cet exercice peut faire l'objet d'un TP ; il est d'ailleurs proposé dans le Document d'accompagnement du groupe d'experts sur les programmes scolaires de physique-chimie et a été publié en Novembre 1985 dans le Bulletin de l'Union des Physiciens n° 678.

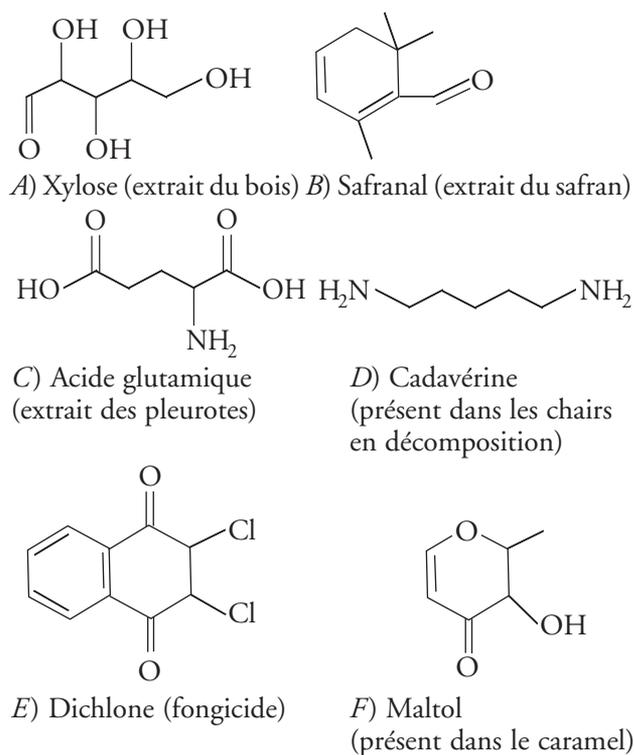
Exercices complémentaires

Énoncés

1. Identifier des groupes caractéristiques

1. Donner la formule brute des composés A, B, C, D, E et F suivants.

2. Repérer les groupes caractéristiques qu'ils présentent (le groupe $C-O-C$ est le groupe étheroxyde) et pour les groupes alcool préciser leur classe.
3. a. Deux de ces composés réagissent avec la liqueur de Fehling ; lesquels ?
- b. Un de ces composés donne un précipité blanc par ajout d'une solution alcoolique de nitrate d'argent ; lequel ?
- c. Un de ces composés est basique ; lequel ?
- d. Combien de composés donnent un test positif avec la 2,4 D.N.P.H ? lesquels ?
- e. Deux de ces composés décolorent très rapidement une solution aqueuse de dibrome ; lesquels ?
- On admettra dans cette question que la présence d'un autre groupe ne modifie pas les résultats des tests proposés. Le benzène ne décolore pas une solution aqueuse de dibrome.

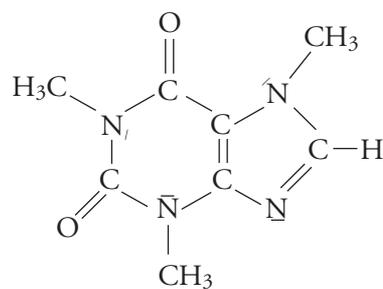


2. Alcool en C₅

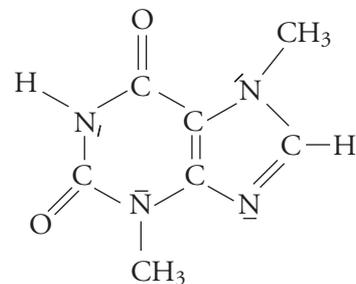
- Quelle est la formule brute de tous les alcools à chaîne carbonée saturée possédant cinq atomes de carbone ?
- Écrire la formule topologique de tous ces alcools puis repérer leur classe.
- Que donne l'action d'une solution acidifiée de permanganate de potassium en défaut puis en excès sur chacun de ces alcools. Écrire la formule semi-développée des produits obtenus en présentant vos résultats dans un tableau.

3. Alcaloïdes

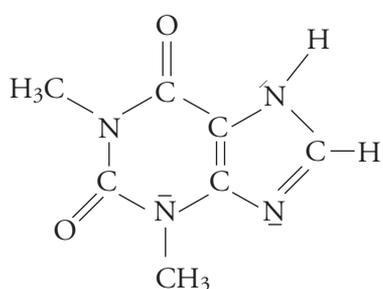
Un alcaloïde est une molécule naturelle organique contenant un atome d'azote et qui présente des propriétés basiques. La caféine *A*, la théobromine *B*, la théophylline *C* sont des dérivés méthylés de la xanthine *D* ; ce sont des alcaloïdes. On les trouve toutes les trois, en proportions variables dans le café, le thé ou le cacao ; elles ont des propriétés *stimulantes* et *diurétiques*. Purs, ce sont des solides blancs.



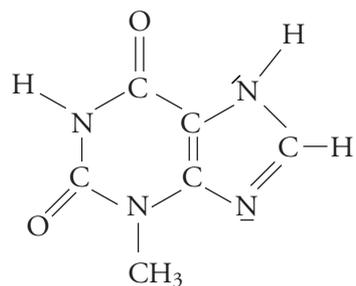
A



B



C



D

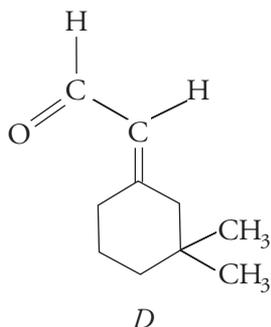
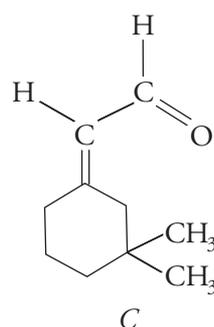
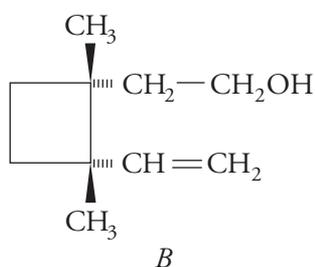
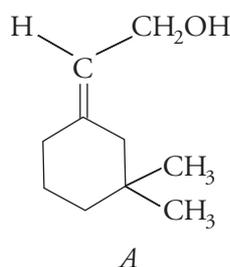
- Quelle expérience simple permettrait de confirmer que ces quatre espèces sont des alcaloïdes ? La décrire.
- Observer les formules *A*, *B*, *C* et *D* et répondre aux questions suivantes.
 - Déterminer la formule brute des quatre molécules représentées.
 - Commenter l'expression : *A*, *B* et *C* sont des *dérivés méthylés* de *D*.
 - Qu'est-ce qui distingue la caféine de la théobromine ?
 - Que peut-on dire de la théophylline et de la théobromine ?
 - Vérifier que tous les atomes d'azote et de carbone de la xanthine respectent la règle de l'octet.
- Une tasse de 50 mL de café « serré » contient environ 150 mg de caféine. La *dose létale* de caféine pour un homme adulte (80 kg) est de 10 g.
 - Rechercher dans un dictionnaire les sens de : *stimulantes*, *diurétiques*, *dose létale*.
 - Déterminer les concentrations massique et molaire de la caféine dans la tasse de café considérée.
 - Combien de tasses de café un homme adulte peut-il consommer sans risque mortel ?

4. Le café décaféiné est obtenu à partir de grains verts que l'on fait « gonfler » dans de la vapeur d'eau puis la caféine alors présente dans l'eau est extraite à l'aide d'un solvant tel que l'acétate d'éthyle qui est ensuite éliminé par entraînement à la vapeur. Une tasse de café décaféiné ne contient plus alors que 2 à 4 mg de caféine.

- L'acétate d'éthyle et l'eau sont-ils des liquides miscibles ?
- Que peut-on dire des solubilités de la caféine dans l'eau et dans l'acétate d'éthyle ?
- Le dichlorométhane CH_2Cl_2 a, pendant longtemps, été utilisé comme solvant d'extraction de la caféine. Pour quelle raison, ce solvant est aujourd'hui abandonné ?

4. Phéromones

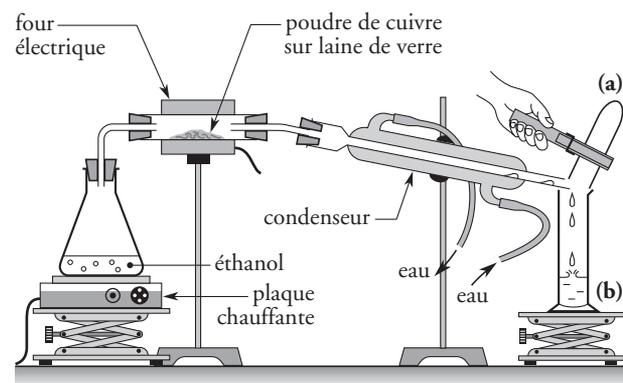
La grandlure est une phéromone émise par le charréon du coton ; c'est en réalité un mélange de quatre constituants *A*, *B*, *C* et *D* dont les formules sont les suivantes :



- Déterminer les formules brutes de *A* et *B* ; conclure.
- Comparer la structure de *C* et *D* ; conclure.
- Quels groupes caractéristiques portent ces quatre espèces ?
- On oxyde partiellement *A* avec une solution acidifiée de permanganate de potassium en défaut, qu'obtient-on ? Écrire l'équation de la réaction.
- Décrire un test simple permettant de distinguer *A* et *D*.
- Citer deux réactifs donnant un résultat positif avec *B* et *C*.

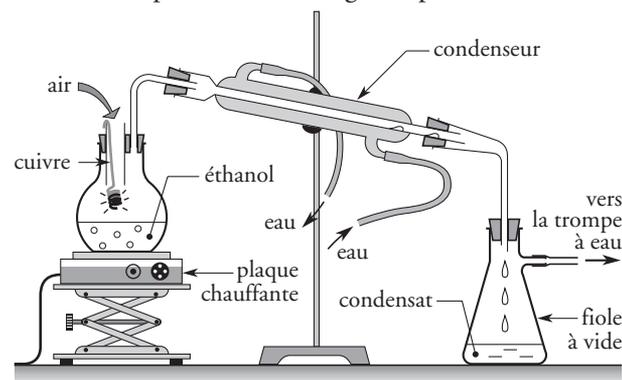
5. Lampe sans flamme

- On réalise le montage ci-après :



Le liquide, ou *condensat*, obtenu en *B*, qui a le même nombre d'atomes de carbone que l'éthanol, donne un précipité rouge brique avec la liqueur de Fehling alors que le gaz recueilli en *A* donne une petite détonation, lorsqu'il est présenté à une flamme. Cette réaction absorbe de l'énergie thermique, c'est la raison pour laquelle il est nécessaire de chauffer la poudre de cuivre.

- Identifier les deux produits de la réaction et en déduire son équation.
 - Quel est le rôle de la poudre de cuivre ?
- On réalise à présent le montage ci-après :



Le filament de cuivre au préalable chauffé à la flamme reste naturellement incandescent pendant toute la durée de l'expérience. L'analyse du *condensat* montre que celui-ci contient outre de l'éthanol qui n'a pas réagi, de l'éthanal, de l'acide éthanóique et de l'eau.

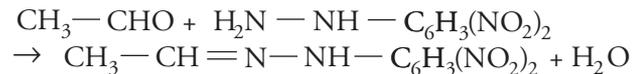
- Décrire des tests simples permettant de caractériser les trois produits formés.
- Écrire les deux équations qui traduisent la formation de ces produits en présence de dioxygène.
- En comparant les équations des deux expériences ci-dessus, proposer une interprétation justifiant l'incandescence durable du fil de cuivre.

6. Analyse d'un mélange

Par oxydation de l'éthanol à l'aide d'un dispositif tel que celui utilisé à l'exercice 5 (deuxième partie) on recueille un condensat contenant de l'éthanol qui n'a pas réagi, de l'éthanal et de l'acide éthanóique.

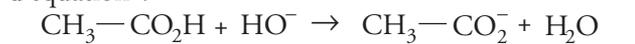
Le condensat occupe un volume $V = 12,0 \text{ mL}$. Afin d'en étudier la composition on procède aux deux manipulations suivantes :

- Un volume $V' = 1,0 \text{ mL}$ du mélange est introduit dans un excès de solution de 2,4-D.N.P.H ; il se produit la réaction suivante :



Le précipité jaune obtenu est séché puis pesé, on trouve $m' = 1,33 \text{ g}$.

- Un volume $V'' = 1,0 \text{ mL}$ de ce mélange est dilué dans 50 mL d'eau et est dosé par une solution de soude à $C'' = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ selon la réaction d'équation :



Le volume de solution de soude versé à l'équivalence est $V_s = 4,4 \text{ mL}$.

- Déterminer la quantité, la masse puis le volume d'éthanal dans le condensat.

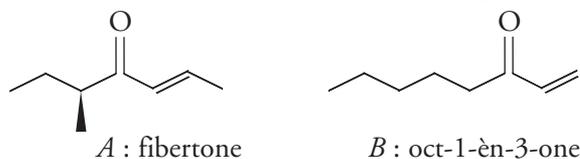
2. Mêmes questions pour l'acide éthanoïque.
 3. En déduire la quantité d'éthanol qui n'a pas réagi et le pourcentage d'alcool ayant réagi.

Données

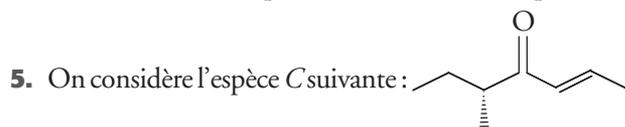
Les masses volumiques de l'éthanol, de l'éthanal et de l'acide éthanoïque valent respectivement en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$: 0,790 ; 0,793 et 1,05.

7. Noisette ou champignon

La *fibertone*, espèce *A* ci-dessous, participe à l'arôme de la noisette alors que l'*oct-1-èn-3-one*, espèce *B* ci-dessous, contribue à celui de certains champignons.



- Déterminer la formule brute de ces deux espèces ; conclure.
- Préciser le caractère *Z* ou *E* de *A*. Dessiner son stéréo-isomère.
- Donner la formule semi-développée des alcools qui par oxydation conduisent à *A* et *B*.
- Quels groupes caractéristiques possèdent *A* et *B* ? En déduire deux tests positifs avec ces deux espèces.



Cette espèce est-elle identique, c'est-à-dire superposable à *A* ? Justifier votre réponse à l'aide d'un schéma.

8. De la formule brute à la formule développée

La combustion d'une masse $m_1 = 1,85 \text{ g}$ d'un corps *A* de formule $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, fournit une masse $m_2 = 4,40 \text{ g}$ de dioxyde de carbone et une masse $m_3 = 2,25 \text{ g}$ d'eau. *A* ne présente pas de cycle.

- Déterminer la composition massique de *A* en ses éléments constitutifs.
- En déduire les valeurs des rapports x/z et y/z .
- La masse molaire de *A* est $M_A = 74,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. En déduire sa formule brute.
- Proposer les formules semi-développées possibles pour *A*. Préciser les relations d'isomérisation reliant les espèces correspondantes.
- La molécule de *A* est symétrique et ne présente pas de chaîne carbonée ramifiée ; identifier *A*.
- Donner la formule topologique des produits obtenus par l'oxydation de chacun des isomères de *A* suivant que l'oxydant soit en défaut ou en excès.

9. Nombre d'insaturations d'un composé organique

Le nombre d'insaturations d'un composé organique se calcule en considérant qu'un cycle, une double liaison $\text{C}=\text{C}$, une double liaison $\text{C}=\text{O}$, une double liaison $\text{C}=\text{N}$ constituent **une** insaturation et qu'une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ ou qu'une triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ correspondent 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 $\text{C}_x\text{H}_y\text{X}_z\text{N}_t\text{O}_u$ (avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{F}$) vaut :

$$N_i = x + t/2 + 1 - ((y + z)/2)$$

N_i est bien sûr un nombre entier positif.

1. a. Rechercher dans les pages de rabat 4 et 5 les formules brutes du propan-1-ol, du cyclohexanol, du butanal, du benzaldéhyde, de l'acide benzoïque, de l'éthylamine et de la triéthylamine.

b. Vérifier que la formule donnant N_i est correcte lorsqu'elle est appliquée à ces sept composés.

2. Déterminer le nombre d'insaturations des composés de formules :

a. $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$; b. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$; c. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$; d. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OBr}$; e. $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$; f. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$.

3. À l'aide de la formule ci-dessus repérer parmi les formules suivantes celles qui sont nécessairement fausses :

a. $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}$; b. $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$; c. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}$; d. $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$; e. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{I}_2$; f. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}_3$.

4. Soit quatre composés oxygénés non cycliques et sans liaison carbone-carbone multiple.

Leurs formules brutes sont : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$; $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$; $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$; $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$.

Indiquer celle qui correspond à un acide carboxylique, à une cétone, à une dicétone ou à un alcool.

Corrigés

1. 1. *A* : Xylose : $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$; *B* : Safranal : $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$; *C* : Acide glutamique : $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$

D : Cadavérine : $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$; *E* : Dichlone : $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$; *F* : Maltol : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$

2. *A* : aldéhyde et quatre alcools (un primaire et trois secondaires).

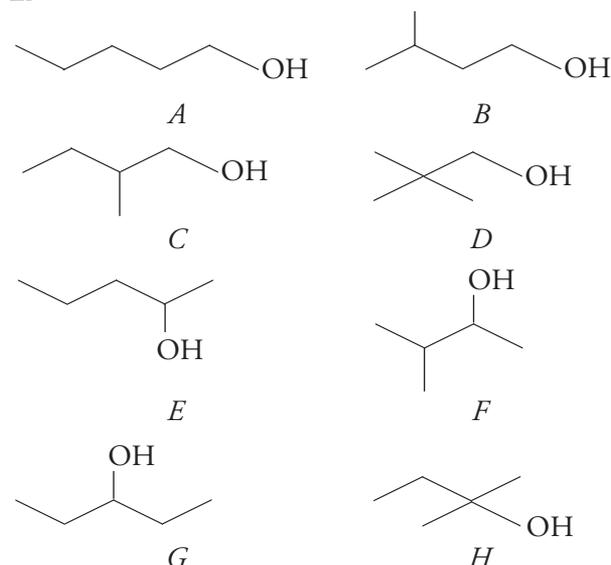
B : aldéhyde et alcène. *C* : Deux acides carboxyliques et une amine.

D : Deux amines. *E* : Deux cétones et deux groupes halogénés (chlorés).

F : Une cétone, un alcool secondaire (et un groupe étheroxyde).

2. 1. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ soit $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$

2.



A, B, C et D sont tous primaires. *E, F et G* sont secondaires. *H* est tertiaire.

3. Avec *A, B, C et D* il se forme un aldéhyde (oxydant en défaut) puis un acide (oxydant en excès).

Avec *E, F et G* il se forme toujours une cétone. Avec *H* il n'y a pas de réaction.

Voir tableau ci-dessous.

3. 1. Un alcooïde est une base ; il suffit de vérifier qu'une solution aqueuse de chacune de ces espèces a un pH supérieur à 7 ou fait virer au bleu le bleu de bromothymol.

2. a. *A*: $C_8H_{10}N_4O_2$; *B*: $C_7H_8N_4O_2$; *C*: $C_7H_8N_4O_2$; *D*: $C_6H_6N_4O_2$

b. *A, B et C* sont obtenus par substitution d'atome(s) d'hydrogène de N—H de la molécule *D* par des groupes méthyle CH_3 .

c. Un groupe méthyle fixé sur un atome d'azote (N— CH_3) distingue *A et B*.

d. *B et C* sont deux isomères de position (ils diffèrent par la place d'un groupe méthyle).

e. Chaque atome de carbone participe à quatre liaisons ; les atomes d'azote participent à trois liaisons et portent un doublet non liant. Les atomes de carbone et d'azote respectent la règle de l'octet.

3. a. *Stimulantes* : qui incitent, qui poussent à agir, qui encouragent.

Diurétiques : qui stimulent la sécrétion de l'urine.

Dose létale : dose d'un produit toxique nécessaire pour entraîner la mort.

b. $t = 3,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $C = 1,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c. $n(\text{tasses}) = 10 / 150 \times 10^{-3} = 67$ tasses.

4. a. L'acétate d'éthyle pouvant être éliminé par un entraînement à la vapeur d'eau n'est pas miscible à l'eau.

b. Le café qui peut être extrait d'une solution aqueuse par l'acétate d'éthyle est plus soluble dans l'acétate d'éthyle que dans l'eau.

c. Le dichlorométhane est un solvant chloré toxique qui serait cancérigène chez l'Homme ; ceci explique son abandon comme solvant d'extraction.

4. 1. *A et B* ont tous les deux pour formule $C_{10}H_{18}O$: ce sont des isomères.

2. *C et D* ne diffèrent que par la position du groupe —CHO sur la double liaison $C=C$; ce sont des stéréo-isomères (en réalité *C* est *Z* et *D* est *E* mais l'attribution de ces configurations dépasse très largement le programme de Première S, elle fait appel aux règles de CAHN, INGOLD et PRELOG).

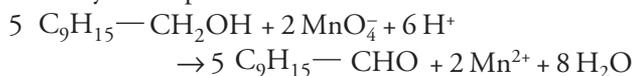
Tableau **2. 3.**

N°	Alcool	Produit obtenu si oxydant en défaut	Produit obtenu si oxydant en excès
<i>A</i>	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CHO$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CO_2H$
<i>B</i>	$(CH_3)CH-CH_2-CH_2-OH$	$(CH_3)CH-CH_2-CHO$	$(CH_3)CH-CH_2-CO_2H$
<i>C</i>	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-OH$	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CHO$	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CO_2H$
<i>D</i>	$(CH_3)_3C-CH_2-OH$	$(CH_3)_3C-CHO$	$(CH_3)_3C-CO_2H$
<i>E</i>	$CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$	$CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH_3$	$CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH_3$
<i>F</i>	$(CH_3)_2CH-CH(OH)-CH_3$	$(CH_3)_2CH-CO-CH_3$	$(CH_3)_2CH-CO-CH_3$
<i>G</i>	$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$
<i>H</i>	$(CH_3)C(OH)-CH_2-CH_3$	aucun	aucun

3. *A et B* : groupes alcène et alcool primaire.

C et D : groupe alcène et aldéhyde.

4. L'oxydation partielle de *A* donne *C* :

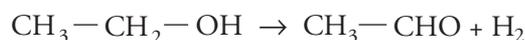


5. *D* réagit positivement avec la 2,4-D.N.P.H et la liqueur de Fehling ce qui n'est pas le cas de *A*.

6. *B et C* possèdent tous les deux une double liaison $C=C$, ils réagissent donc avec une solution aqueuse de dibrome.

Le groupe alcool de *B* et le groupe aldéhyde de *C* peuvent tous les deux être oxydés par une solution acidifiée de permanganate de potassium.

5. 1. L'éthanal et le dihydrogène sont les produits de la réaction :

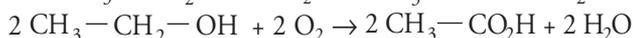
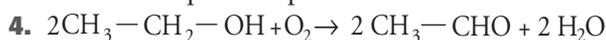


2. Le cuivre est ici le catalyseur.

3. L'eau réagit avec le sulfate de cuivre anhydre bleu pour donner du sulfate de cuivre hydraté blanc.

L'éthanal va donner un précipité jaune orangé avec la 2,4 D.N.P.H et un précipité rouge-brique avec la liqueur de Fehling.

L'acide éthanoïque a un pH inférieur à 7.



5. La formation d'eau très exothermique, c'est-à-dire dégageant beaucoup de chaleur, explique l'incandescence observée lors de la seconde expérience.

6. 1. $n(\text{éthanal}) = 12 \cdot n(\text{précipité}) = 12 \cdot m(\text{précipité}) / M(\text{précipité}) = 7,13 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

$m(\text{éthanal}) = n(\text{éthanal}) \cdot M(\text{éthanal}) = 3,14 \text{ g}$.

$V(\text{éthanal}) = m(\text{éthanal}) / \rho(\text{éthanal}) = 3,95 \text{ mL}$.

2. $n(\text{acide}) = 12 \cdot n(\text{HO}^-)_{\text{équiv}} = 12 \cdot C'' \cdot V_s = 5,28 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

$m(\text{acide}) = n(\text{acide}) \cdot M(\text{acide}) = 3,17 \text{ g}$.

$V(\text{acide}) = m(\text{acide}) / \rho(\text{acide}) = 3,02 \text{ mL}$.

$V(\text{éthanol}) = V - V(\text{acide}) - V(\text{éthanal}) = 5,0 \text{ mL}$.

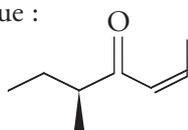
$n(\text{éthanol}) = V(\text{éthanol}) \cdot \rho(\text{éthanol}) / M(\text{éthanol}) = 8,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

$n_O(\text{éthanol}) = n(\text{éthanal}) + n(\text{acide}) + n(\text{éthanol}) = 21,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

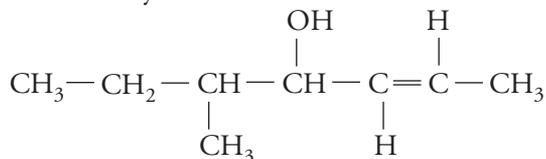
D'où 59 % de l'éthanol a réagi.

7. 1. Ces deux espèces ont pour formule $C_8H_{14}O$; ce sont des isomères.

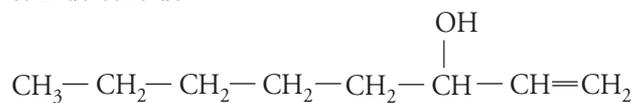
2. *A* est le stéréo-isomère *E*; son stéréoisomère a pour formule topologique :



3. *A* résulte de l'oxydation de :

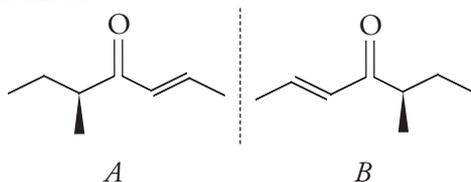


et *B* de celle de



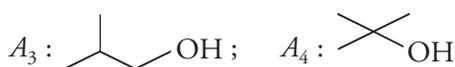
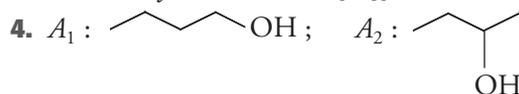
4. *A* et *B* possèdent un groupe alcène et un groupe cétone, ils donnent tous les deux un test positif avec le dibrome et avec la 2,4-D.N.P.H.

5. Cette espèce n'est pas identique à *A*; c'est son image dans un miroir :



8. 1. 64,9 % pour C; 1,5 % pour H; 21,6 % pour O

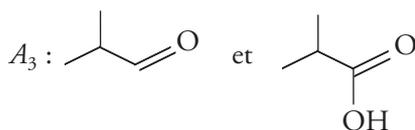
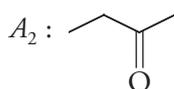
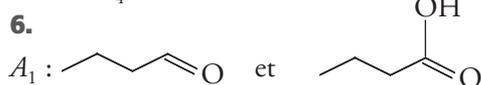
2. $x/z = 4$; $y/z = 10$. 3. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$



$A_1 - A_2$: isomères de position.

$A_1 - A_3$ et $A_1 - A_4$: isomères de chaîne.

5. $A = A_4$



A_4 n'est pas oxydable

9. 1. a. *A* : propan-1-ol : $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$; *B* : cyclohexanol : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$; *C* : butanal : $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$; *D* : benzaldéhyde : $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$; *E* : acide benzoïque : $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$; *F* : éthylamine : $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$; *G* : triéthylamine : $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$.

b. $N_i(A) = 3 + 1 - 4 = 0$; $N_i(B) = 6 + 1 - 6 = 1$; $N_i(C) = 4 + 1 - 4 = 1$; $N_i(D) = 7 + 1 - 3 = 5$; $N_i(E) = 7 + 1 - 3 = 5$; $N_i(F) = 2 + 1 + 0,5 - 3,5 = 0$; $N_i(G) = 6 + 1 + 0,5 - 7,5 = 0$.

2. $N_i(a) = 4 + 1 + 0,5 - 3,5 = 2$; $N_i(b) = 6 + 1 - 5,5 - 0,5 = 1$; $N_i(c) = 5 + 1 + 0,5 - 5,5 = 1$; $N_i(d) = 6 + 1 - 6,5 - 0,5 = 0$; $N_i(e) = 6 + 1 - 3,5 - 0,5 = 3$; $N_i(f) = 12 + 1 + 1 - 8 = 6$

3. a : fausse $N_i = 1,5$; b : correcte $N_i = 1$; c : fausse : $N_i = 0,5$;

d : correcte : $N_i = 1$; e : correcte : $N_i = 1$; f : correcte $N_i = 2$

4. Dicétone : $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ ($N_i = 2$ et deux atomes d'oxygène).

Cétone : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ ($N_i = 1$). Alcool : $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ ($N_i = 0$).

Acide carboxylique : $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ ($N_i = 1$ et deux atomes d'oxygène).

Bibliographie

Ouvrages

- Tout ouvrage d'enseignement supérieur Premier Cycle ou Classes Préparatoires par exemple :

Traité de Chimie Organique Vollhardt, De Boeck Université, 1999.

- *Chimie PCSI tome I et II*, A. DURUPHTY et coll, H Prépas Hachette, 2003.

- *Chimie PC-PC**, A. DURUPHTY et coll, H Prépas Hachette, 2004.

- *Enseigner la Chimie organique au lycée*, M. CLÉMENTE, A. et O. DURUPHTY, Scodet, 1981.

- *Guide de travaux pratiques de Chimie analytique, Analyse qualitative organique*, LE DUC et coll, Sedes Cdu, 1978.

- *Phéromones ; la communication chimique chez les animaux*, R. BROSSUT, Pour la Science, Belin, 1996.

Sites Internet

- Ceux cités aux chapitres 10 et 11 mais aussi

- <http://www.inrs.fr>

- <http://www.aimt67.org>

Logiciels et cédéroms

- Ceux déjà cités aux chapitres 10 et 11

- *Raswin : représentation de molécules en 3D* téléchargeable sur :

<http://www.geocities.com/collage-park/library8260/rasmol-html> (une fois sur le site taper raswin puis suivre les indications)

- *Mendeleïev Bases de données de Chimie*, Hachette

Reuves

- « Note concernant les butanols », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 635, juin 1981.

- « Oxydation des alcools par le permanganate de potassium », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 764, mai 1994.

- « Exemples de réactions en Chimie organique suivies par chromatographie sur couche mince », n° 831, février 2001.

- « Étude comparée de l'oxydation ménagée des trois classes d'alcools par le permanganate de potassium », n° 865, juin 2004.

- « Quelques tests caractéristiques de groupements fonctionnels en chimie organique », n° 865, juin 2004.

Passage d'un groupe caractéristique à un autre

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

Contenus

- 3. Les groupes caractéristiques : initiation à la réactivité (suite)**
- b.** Illustrer la réactivité des alcools : oxydation (voir chapitre 12), déshydratation (élimination), passage aux composés halogénés (substitution).
- c.** Passage d'un groupe caractéristique à un autre : quelques exemples au laboratoire et dans l'industrie.

Connaissances et savoir-faire exigibles

- Lors de la réaction d'un alcool reconnaître s'il s'agit d'une réaction d'oxydation, de déshydratation (élimination) ou de substitution.
- Mettre en œuvre au laboratoire une extraction par solvant, un chauffage à reflux, une filtration sous vide, une CCM, une distillation en justifiant le choix du matériel à utiliser.
- Déterminer la valeur du rendement d'une synthèse.

Exemples d'activités

- Illustration expérimentale du champ de réactivité des alcools (suite).

Matériel

Activités préparatoires

A. Déshydratation d'un alcool

- Lunettes et gants de protection.
- Deux éprouvettes graduées de 25 mL.
- Pierre ponce.
- Verrerie nécessaire pour un entraînement à la vapeur (voir montage B page 302).
- Chauffe-ballon.
- Élévateur à croisillons.
- Cyclohexanol $C_6H_{11}-OH$
- Acide sulfurique H_2SO_4
- Tubes à essai dans leur portoir.
- Pipette Pasteur.
- Solution aqueuse de dibrome (eau de brome).

B. Obtention du chlorométhane

- Boîte de modèles moléculaires.

Cours

> Activité 1

- Boîte de modèles moléculaires.

> Activité 2

- Tubes à essai dans leur portoir.
- Agitateur en verre ; verre de montre.
- Eau déminéralisée.
- 2-chloro-2-méthylpropane.
- Solution de nitrate d'argent.
- Papier pH.

> Activité 3

- Tube à essai de gros diamètre muni éventuellement d'un condenseur à air.
- Spatule.
- Éprouvette graduée de 10 mL.
- Mélange eau-glace.
- Dispositif de filtration (Büchner) sous vide.
- Tubes à essai dans leur portoir.
- Benzophénone $(C_6H_5)_2CO$ solide.
- Borohydrure de sodium $NaBH_4$
- Solution d'acide chorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
- Solution acidifiée de permanganate de potassium à $0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
- 2,4-dinitrophénylhydrazine.
- Éthanol.
- Un dispositif pour point de fusion (non indispensable).

Rechercher et expérimenter

Comment préparer un dérivé halogéné au laboratoire ?

- Lunettes et gants de protection.
- Erlenmeyer de 250 mL auquel on adaptera un condenseur à air.
- Deux erlenmeyers de 100 mL.
- Éprouvettes graduées de 25 mL et de 100 mL.
- Support vertical avec noix et pince.
- Agitateur magnétique et son barreau.
- Ampoule à décantier.
- Entonnoir et coton hydrophile.

- Agitateur en verre.
- Spatule.
- Verrerie nécessaire pour un montage à distiller (voir montage C page 303).
- Chauffe-ballon et élévateur à croisillons.
- 2-méthylpropan-2-ol (CH₃)₃COH
- Solution d'acide chlorhydrique à environ 11 mol · L⁻¹ (c'est la solution commerciale).
- Solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 1,0 mol · L⁻¹.
- Sulfate de magnésium anhydre MgSO₄
- Cyclohexane C₆H₁₂
- Eau distillée.
- Tubes à essai dans leur portoir.
- Solution de nitrate d'argent dans l'éthanol.

Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

Les activités proposées ont pour but de présenter deux réactions des alcools, autres que leur oxydation et étudiées dans ce chapitre.

A. Déshydratation d'un alcool

Bien que peu utilisée industriellement, la déshydratation des alcools est une réaction facile à réaliser au laboratoire ; elle sera ici réalisée par le professeur. Cette manipulation fait l'objet de l'un des deux TP bac proposés (pages 252-253).

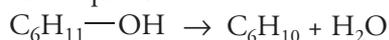
Nous avons choisi le cyclohexanol pour plusieurs raisons :

- le produit obtenu est unique, contrairement au 2-méthylbutan-2-ol qui donne le 2-méthylbut-2-ène et le 2-méthylbut-1-ène ;
- le produit obtenu a une température d'ébullition peu élevée ($\theta_{eb} = 83 \text{ }^\circ\text{C}$) et contrairement aux alcènes obtenus à partir du 2-méthylbutan-2-ol son odeur est plus discrète.

Comme catalyseur, nous avons pris, dans cette activité, l'acide sulfurique H₂SO₄ mais celui-ci peut être remplacé par l'acide (ortho)phosphorique H₃PO₄ qui, contrairement à l'acide sulfurique, n'est pas déshydratant et ne carbonise pas les produits organiques (la carbonisation se traduit par une coloration brunâtre du mélange).

Réponses aux questions

1. Le test met en évidence la famille des dérivés éthyléniques (liaison C=C).
2. Dans le ballon il s'est produit une déshydratation d'alcool (perte d'une molécule d'eau par une molécule d'alcool) selon l'équation :



B. Obtention du chlorométhane

L'obtention du chlorométhane CH₃Cl se fait industriellement par action de l'acide chlorhydrique avec le méthanol. Cette réaction s'effectue soit en phase liquide entre 100 °C et 150 °C soit en phase gazeuse à 350 °C sous 5 bars en présence d'alumine. Plus d'un

million de tonnes de chlorométhane sont ainsi préparés chaque année aux États-Unis.

Réponses aux questions

Au cours de cette réaction un groupe hydroxyle OH est substitué par un atome de chlore Cl, d'où le nom de substitution donné à cette réaction.

Cours

S'appuyer sur les modèles moléculaires pour bien mettre en évidence les modifications de structures associées aux réactions étudiées.

1. Que donne la déshydratation des alcools ?

Il est vivement recommandé d'effectuer la manipulation décrite dans les activités préparatoires avant de faire le cours.

Bien insister auprès des élèves sur le fait que l'atome d'hydrogène et le groupe hydroxyle éliminés sont fixés par deux atomes de carbone voisins (vicinaux) ce qui a pour conséquence que certains alcools ne peuvent pas donner de déshydratation intramoléculaire (*doc. 2* page 234 et exercice 4 page 246).

L'exercice d'entraînement page 235 permet d'insister sur le fait que la déshydratation de certains alcools donne plusieurs produits. La règle de ZAITSEV qui indique que, comme la réaction est sous contrôle thermodynamique, l'alcène ou le dérivé éthylénique obtenu majoritairement est le plus stable, n'est pas au programme de Première S.

À température plus faible la déshydratation d'un alcool primaire ou secondaire peut être intermoléculaire et donner des étheroxydes.

2. Comment obtenir des dérivés halogénés ?

Il pourra être intéressant de réaliser la manipulation décrite en *TP* page 241 avant de faire le cours, sinon il faudra donner le résultat de la réaction. Cette manipulation donne des résultats similaires avec les autres hydracides (HBr, HI), l'acide iodhydrique étant plus réactif que l'acide bromhydrique lui-même plus réactif que l'acide chlorhydrique.

Cette réaction est une substitution nucléophile : la réaction est instantanée avec un alcool tertiaire, lente avec un alcool secondaire et très lente avec un alcool primaire ; elle est utilisée dans le test de Lucas pour distinguer les trois classes d'alcool (voir *exercice complémentaire* n° 5).

Le chlorure de thionyle SOCl₂, le trichlorure de phosphore PCl₃ et le pentachlorure de phosphore PCl₅ sont également utilisés pour passer de R—OH à R—Cl.

3. Comment obtenir des alcools ?

De très nombreuses réactions peuvent être envisagées dans ce chapitre, nous nous sommes limités, conformément au programme, à celles qui permettaient de retrouver des alcools afin d'illustrer la *renversabilité* des réactions étudiées jusqu'alors, *renversabilité* rendue possible par un choix judicieux des réactifs ou des conditions opératoires.

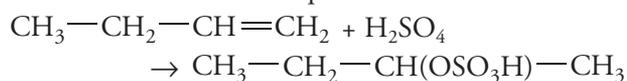
3.1 Hydratation des alcènes

L'hydratation des alcènes conduit aux alcools ; elle suit la règle de MARKOVNIKOV c'est-à-dire que l'alcool majoritairement formé est celui de classe la plus élevée car le groupe hydroxyle —OH se fixe sur l'atome de carbone le plus substitué. Cette réaction est donc utilisée industriellement pour obtenir l'éthanol à partir de l'éthylène et les alcools secondaires ou tertiaires.

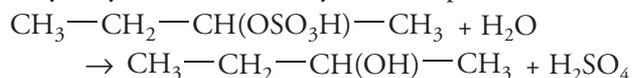
L'hydratation directe utilisée pour la synthèse de l'éthanol est une réaction qui a un mauvais rendement (environ 4 %) c'est la raison pour laquelle l'éthylène, après séparation de l'éthanol, est recyclé.

Les autres alcools sont généralement obtenus par hydratation indirecte en deux étapes :

– addition d'acide sulfurique sur l'alcène :



– hydrolyse du sulfate d'alkyle obtenu précédemment :



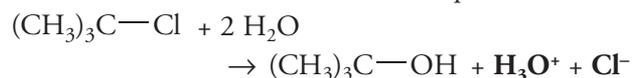
Le bilan de ces deux étapes est bien l'hydratation de l'alcène, l'acide sulfurique apparaissant alors comme un catalyseur... C'est ce bilan que nous avons retenu au niveau de la classe de Première.

Les alcools primaires, autres que l'éthanol, ne sont pas obtenus par cette voie mais par hydrogénation d'aldols résultant de la condensation d'aldéhydes ou par hydroboration-oxydation (addition de BH_3 sur l'alcène suivi de l'action de l'eau oxygénée en milieu basique) ; ces deux réactions dépassent le cadre du programme de Première S...

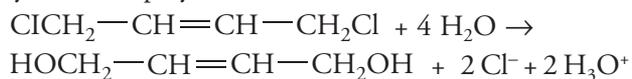
Pour l'activité 1 page 236, utiliser les modèles moléculaires du 2-méthylpropène puis de 2-méthylpropan-1-ol et du 2-méthylpropan-2-ol et faire identifier la classe des alcools obtenus.

3.2 Hydrolyse des dérivés halogénés

Réaliser l'activité 2 pour présenter ce type de réaction. Il est aussi possible de suivre l'évolution de l'hydrolyse des dérivés halogénés par conductimétrie : dans un bécher introduire 50 mL d'eau déminéralisée, plonger une cellule conductimétrique dans le bécher, l'intégrer dans un montage tel que celui représenté au chapitre 5, doc. 2 page 79. Ajouter alors 1 mL de 2-chloro-2-méthylpropane, agiter puis observer les indications du milliampèremètre. L'accroissement de la conductance de la solution résulte de la réaction d'équation :

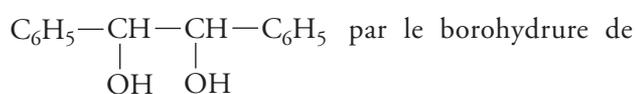


Cette réaction est une substitution nucléophile ($\text{S}_{\text{N}}1$ dans ce cas) ; utilisée au laboratoire pour des synthèses de chimie fine elle a peu d'applications industrielles. Signalons seulement l'hydrolyse du 1,4-dichlorobut-2-ène qui conduit au but-2-ène-1,4-diol utilisé dans la synthèse de polyesters réticulables :



3.3 Réduction des composés carbonyles

Le document d'accompagnement décrit une manipulation à réaliser en TP : la réduction du benzile $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C(=O)—C(=O)—C}_6\text{H}_5$ en hydrobenzoïne

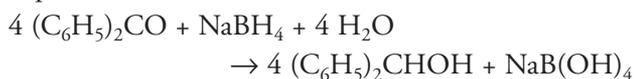


sodium NaBH_4 .

La manipulation que nous proposons, la réduction de la benzophénone (C_6H_5) C=O en diphenylméthanol (C_6H_5) $_2\text{CHOH}$ par le même réducteur, est une expérience de cours qui, telle que nous la décrivons, est très démonstrative. L'exercice 21 propose la réduction du benzaldéhyde, il peut facilement être transformé en une manipulation de travaux pratiques si vous le souhaitez.

Pour le test avec la solution acidifiée de permanganate de potassium, laisser tomber quelques grains du produit obtenu dans environ 3 mL de solution oxydante. Pour le test à la 2,4-DNPH, dissoudre le produit solide obtenu et la benzophénone dans de l'éthanol.

Les tests réalisés sur le produit obtenu montrent qu'il s'agit d'un alcool ; celui-ci résulte de la réduction d'une cétone par le borohydrure de sodium selon l'équation (qui n'est pas évidente à faire écrire, c'est la raison pour laquelle dans l'exercice 21 nous la donnons) :



En réalité le réducteur est l'ion hydrure H^- (degré d'oxydation — I) qui est oxydé en ion HO^- (l'élément hydrogène y est au degré d'oxydation + I) :



Cette réaction est utilisée pour des synthèses en chimie fine ; en revanche dans l'industrie on utilise plus souvent l'hydrogénation catalytique par le dihydrogène H_2 sous une pression de 4 ou 5 bars, en présence de nickel, de platine ou de palladium. Les alcènes pouvant être hydrogénés sous 1 bar, il est possible d'hydrogéner les liaisons C=C de composés éthyléniques présentant un groupe carbonyle sans hydrogéner ce dernier.

4. Qu'est-ce qu'un rendement de synthèse ?

Ce paragraphe, présenté à partir d'une activité, permet de définir le rendement d'une synthèse qui fait partie des connaissances et savoir-faire exigibles.

Après avoir justifié que, lors d'une synthèse, la quantité de produit obtenue est inférieure à celle déduite de l'avancement maximal on définit le rendement. Bien insister que, si le calcul d'un rendement nécessite la pesée du produit final obtenu, c'est par rapport aux quantités de matière que celui-ci est défini.

Rechercher et expérimenter

Les solvants chlorés

Les commentaires du programme indiquant : « Les composés halogénés importants pour leurs applications industrielles donnent l'occasion de poser le problème des solvants chlorés et les précautions d'emploi au laboratoire (utilisation et déchets) », il nous a paru judicieux de proposer, en Objectif baccalauréat un texte sur les solvants chlorés.

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

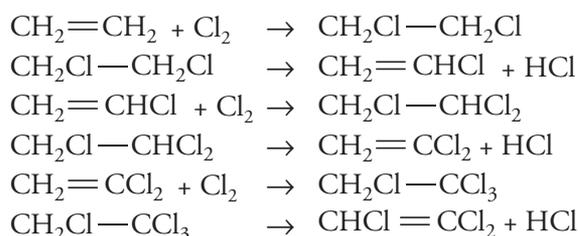
1. Ces logos indiquent que ce produit est nocif et écotoxique.
2. Le foie est concerné par des troubles hépatiques.
3. La stratosphère est la couche de l'atmosphère située (entre 10 et 50 km) entre la troposphère et la mésosphère.

Les chlorofluorocarbones affectent la couche d'ozone stratosphérique.

4. Voir page 185 ; les solvants chlorés sont recueillis quasi purs après distillation.

II. Exploitation du texte

1.



2. Le chlorure d'hydrogène HCl est un sous-produit de la chimie organique car il apparaît, comme ici dans la synthèse du trichloréthylène, au côté du produit principal de la synthèse ; sa récupération constitue l'une des principales sources industrielles de cet acide.

4. Comment préparer un dérivé halogéné au laboratoire ?

La réaction proposée est une substitution nucléophile couramment effectuée en préparation aux Olympiades de chimie. L'alcool étant tertiaire il s'agit d'une S_N1 ; elle est rapide et donne un bon rendement (de 50 à 70 %). Elle illustre bien le passage d'une fonction à une autre par substitution.

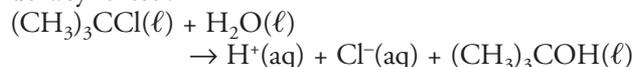
Réponses aux questions

1. $(\text{CH}_3)_3\text{COH}(\ell) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CCl}(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
2. Le dégagement gazeux est du dioxyde de carbone ; il résulte de la réaction acido-basique d'équation :
 $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
3. Le sulfate de magnésium MgSO_4 est un desséchant, il réagit avec l'eau pour donner un solide de formule $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Faire remarquer, à ce propos aux élèves, qu'un séchage en chimie organique signifie extraire l'eau présente dans le milieu et non faire disparaître tout liquide.
On peut aussi utiliser le sulfate de sodium Na_2SO_4 qui donne $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ou le chlorure de calcium CaCl_2 qui donne $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Pour cette étape de la manipulation, mettre deux spatules de desséchant dans un erlenmeyer, y recueillir la phase organique à sécher puis agiter quelques minutes. Le séchage est achevé si parmi les grains de desséchant ajoutés certains restent libres sans s'agglomérer ; si ce n'est pas le cas rajouter une spatule de desséchant, agiter à nouveau et observer.

4. Voir document C page 303.

5. L'ajout d'eau distillée au produit obtenu permet de libérer des ions chlorure selon la réaction inverse de celle de la synthèse :



Ces ions chlorure donnent un précipité blanc par ajout de quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent (voir *activité préparatoire C* page 215).

6. $n(\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})) = 660 \text{ mmol}$;
 $n((\text{CH}_3)_3\text{COH}) = 264 \text{ mmol}$.

L'alcool est le réactif limitant.

7. $n((\text{CH}_3)_3\text{CCl}) = m(\text{CH}_3)_3\text{CCl} / 92,5$ d'où
 $\rho = m((\text{CH}_3)_3\text{CCl}) / [92,5 \times 0,264]$
 $= m((\text{CH}_3)_3\text{CCl}) / 24,4$ avec $m((\text{CH}_3)_3\text{CCl})$ en g.

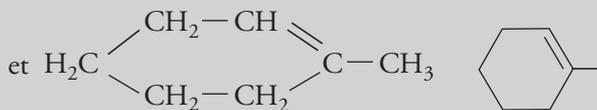
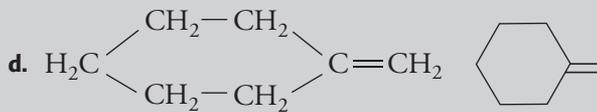
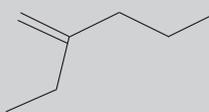
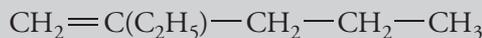
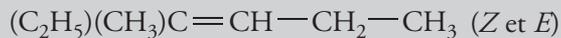
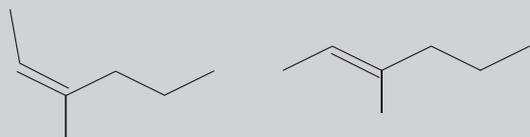
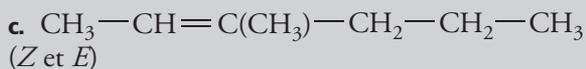
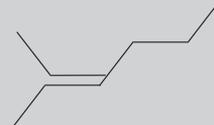
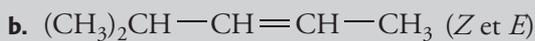
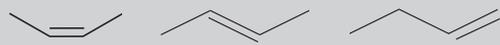
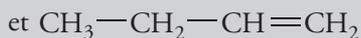
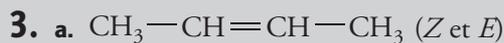
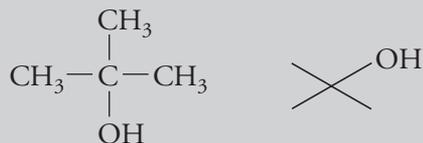
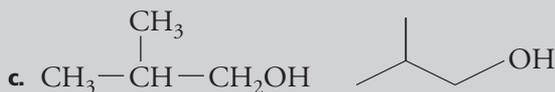
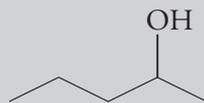
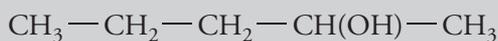
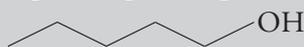
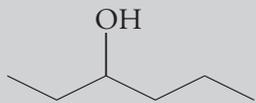
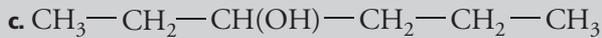
Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

1. **a.** $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$
b. $\alpha : \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$
 $\beta : \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$
c. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$
2. a. déshydratation ; **b.** oxydations ; **c.** substitution.
2. **a.** $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
b. $\text{CH}_3-\text{COH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3$
c. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$
d. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$
a. Déshydratation : chauffage en présence d'acide sulfurique ou phosphorique.
b. Substitution : action d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique.
c. Oxydation : solution acide de permanganate de potassium.
d. Oxydation : solution acide de permanganate de potassium en excès.
3. **I.** Chauffage à reflux : **a.** support ; **b.** noix de serrage ; **c.** pince ; **d.** noix de serrage ; **e.** clip de sécurité ; **f.** pince ; **g.** condenseur à eau ; **h.** ballon ; **i.** chauffe-ballon ; **j.** support élévateur. **II.** Distillation fractionnée : **k.** thermomètre ; **l.** tête de colonne ; **m.** colonne à distiller ; **n.** pince ; **o.** noix de serrage ; **p.** ballon ; **q.** chauffe-ballon ; **r.** support élévateur ; **s.** sortie d'eau ; **t.** noix de serrage ; **u.** condenseur à eau ; **v.** clip de sécurité ; **w.** allonge coudée ; **x.** pince ; **y.** erlenmeyer ; **z.** support.
4. L'éthanol est le réactif limitant d'où
 $\rho = 0,13 / 0,17 = 0,76$ soit 76 %.

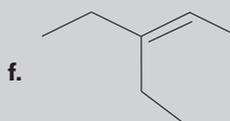
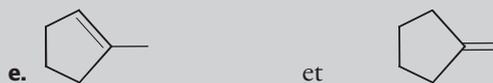
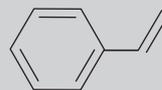
5. Comme $n_0(\text{NaBH}_4) > n_0((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}) / 4$, la benzophénone est le réactif limitant d'où :
 $\rho = 0,085 / 0,135 = 0,63$ soit 63 %.

Exercices



4. 1. Les alcools b., c., e. et f. peuvent être déshydratés.

2. b.

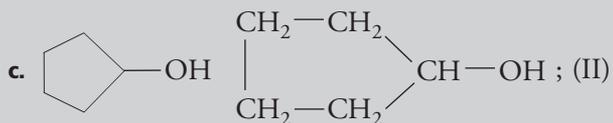
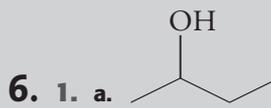


5. a. A : CH_3-Cl ; B : H_2O

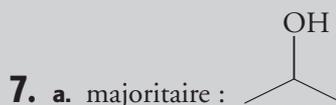
b. D : $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$; E : I^-

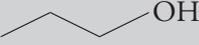
d. F : $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_3$; G : H_2O

e. J : $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; K : Br^-

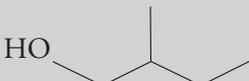


2. a. Acide bromhydrique : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^-$ b. Acide iodhydrique : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{I}^-$ c. Acide chlorhydrique : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ d. Acide iodhydrique : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{I}^-$

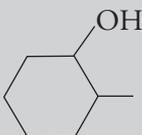


minoritaire : 

b. majoritaire : 

minoritaire : 

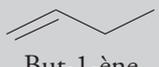
c. majoritaire : 

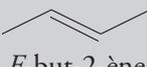
minoritaire : 

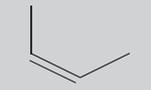
d. majoritaire : 

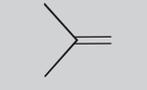
minoritaire : 

8. 1. C_4H_8

2.  But-1-ène

 E-but-2-ène

 Z-but-2-ène

 Méthylpropène

3. Les deux but-2-ènes ne donnent qu'un seul alcool par hydratation ; l'alcool B obtenu est le butan-2-ol : $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3$

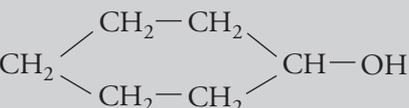
9. 1. a. CH_3-OH b. $C_6H_5-CH_2-OH$

c. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

Tous primaires.

2. a. $CH_3-CH(OH)-CH_3$

b. $C_6H_5-CH(OH)-C_6H_5$

c. 

Tous secondaires.

10. 1. A : déshydratation a. B : oxydation d., e. C : substitution b., c.

2. A : acide sulfurique ou phosphorique.

B : solution acidifiée de permanganate de potassium.

C : b. : acide bromhydrique ; c. : acide iodhydrique.

11. 1. A : propène : $CH_3-CH=CH_2$

B : propane : $CH_3-CH_2-CH_3$

C : propan-2-ol : $CH_3-CH(OH)-CH_3$

D : 1-chloropropane $CH_3-CH_2-CH_2-Cl$

E : propanal : CH_3-CH_2-CHO

F : acide propanoïque : $CH_3-CH_2-CO_2H$

2. (1) déshydratation ; (2) : déshydrogénation ; (3) hydratation ; (4), (6) et (7) : oxydation ; (5) : substitution.

12. 1. Voir cours § 4.2.

2. $n_0(Cr_2O_7^{2-}) > n_0(ol) / 3$; l'alcool est le réactif limitant.

$\rho = 58 \%$.

13. 1. a. $CH_3-CO-CH_3$, Mn^{2+} et H_2O

b. $CH_3-CHBr-CH_3$ et H_2O

c. $CH_3-CH=CH_2$ et H_2O

d. $CH_3-CHCl-CH_3$ et H_2O

2. Acide sulfurique.

3. $5 CH_3-CH(OH)-CH_3(\ell) + 2 MnO_4^-(aq) + 6 H^+(aq)$

$\rightarrow 5 CH_3-CO-CH_3(\ell) + 2 Mn^{2+}(aq) + 8 H_2O(\ell)$

$CH_3-CHOH-CH_3(\ell) + H^+(aq) + Br^-(aq)$

$\rightarrow CH_3-CHBr-CH_3(\ell) + H_2O(\ell)$

$CH_3-CHOH-CH_3(\ell)$

$\rightarrow CH_3-CH=CH_2(g) + H_2O(\ell)$

$CH_3-CHOH-CH_3(\ell) + H^+(aq) + Cl^-(aq)$

$\rightarrow CH_3-CHCl-CH_3(\ell) + H_2O(\ell)$

14. 1. A est le cyclohexène.

$C_6H_{11}-OH \rightarrow C_6H_{10} + H_2O$

2. $\rho = n(\text{ène}) / n(\text{ol}) = 74 \%$

Voir cours § 4.1 page 239.

15. 1. A est le 2-iodobutane.

$CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3 + H_3O^+ + I^-$

$\rightarrow CH_3-CHI-CH_2-CH_3 + 2 H_2O$

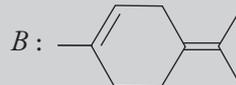
$n(ol) = 0,35 \text{ mol}$; $n(\text{acide}) = 0,375 \text{ mol}$.

$\rho = n(R-I) / n(R-OH) = 62 \%$.

16. 1. a. Alcool tertiaire. b. Cet alcool est non oxydable.

2. a.

A : 

B : 

b. B a une odeur de pin.

17. 1. Voir schéma C page 303.

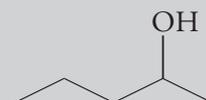
2. L'acide sulfurique est un catalyseur.

3. A' est une cétone et B' est un acide carboxylique.

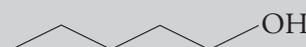
A est un alcool secondaire et B est un alcool primaire.

4.

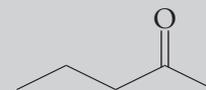
A : $CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$

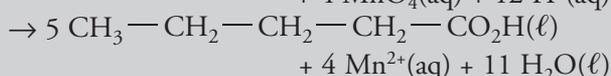
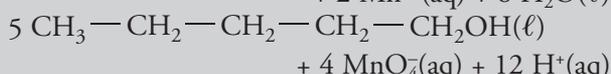
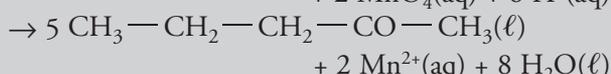
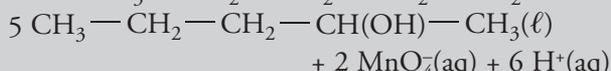
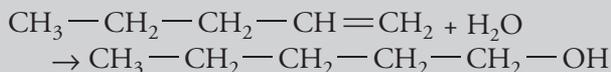
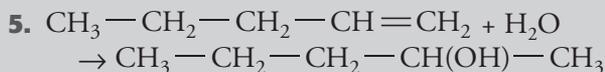
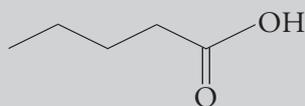


B : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

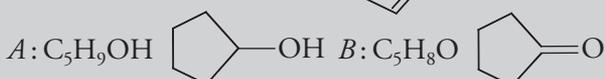


A' : $CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH_3$





18. 1. Cyclopentène C_5H_8



2. $\rho_1 = n(\text{ol}) / n(\text{ène}) = 0,178 / 0,228 = 78 \%$

$\rho_2 = n(\text{one}) / n(\text{ol}) = 0,148 / 0,178 = 83 \%$

19. 1. A : butane : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

B : but-2-ène : $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$

C : but-1-ène : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$

D : 2,3-dibromobutane :



E : butan-2-ol : $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

F : butan-1-ol : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

G : butanone : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

J : butanal : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$

K : acide butanoïque : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$

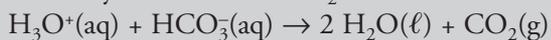
L : 2-bromobutane : $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

M : 1-iodobutane $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{I}$

2. (1) et (2) : déshydrogénation ; (3) et (4) hydratation ; (5), (6) et (7) : oxydations ; (8) et (9) : substitutions.

20. 1. Voir doc. a de *Retenir l'essentiel* page 242 ; la phase aqueuse est la phase inférieure.

2. Dioxyde de carbone CO_2



3. Test au nitrate d'argent ; voir *activité préparatoire C* page 215.

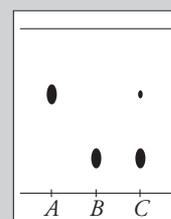
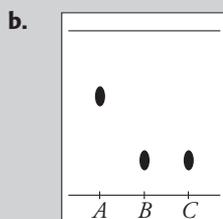
4. Lecture de la température d'ébullition en cours de distillation.

$n(\text{R}-\text{OH}) = 0,24 \text{ mol}$; $n(\text{R}-\text{Cl}) = 0,217 \text{ mol}$;
 $\rho = 90 \%$.

21. 1. Un test négatif avec la liqueur de FEHLING ou avec la 2,4 dinitrophénylhydrazine confirmerait l'absence de benzaldéhyde dans le filtrat.

2. a. Lors d'une CCM révélée aux UV les dépôts de produits à analyser sont faits sur une plaque contenant une substance fluorescente en présence d'UV ;

si les substances à analyser absorbent ces UV il apparaît une tache sur la plaque permettant ainsi de les localiser.



α. Le filtrat ne contient que de l'alcool benzylique. β. Il contient aussi des traces de benzaldéhyde.

c. Réduction.

d. $n(\text{benzaldéhyde}) = 0,050 \text{ mol}$;

$n(\text{NaBH}_4) = 0,013$.

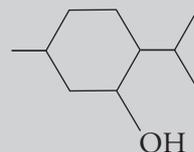
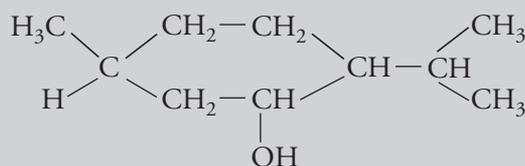
$n(\text{benzaldéhyde}) < 4 n(\text{NaBH}_4)$ le benzaldéhyde est limitant.

$\rho = n(\text{alcool}) / n(\text{aldéhyde}) = 85 \%$.

$\rho < 100 \%$ car avancement maximal non atteint et pertes aux lavages.

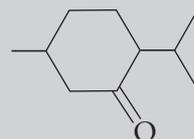
e. Cet alcool ne peut être déshydraté (pas d'atome d'hydrogène disponible).

22. 1. Menthol : $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$

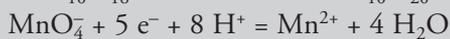
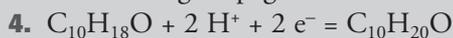


$M = 156 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. Cet alcool est secondaire. Par oxydation il donne une cétone, la menthone de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ et de formule topologique :



3. Voir montage A page 302.



5. $n(\text{ol}) = m(\text{ol}) / M(\text{ol}) = 11,70 / 156,0 = 75 \text{ mmol}$.
 $n(\text{MnO}_4^-) = V \cdot C = 32 \text{ mmol}$.

$n(\text{MnO}_4^-) > 2/5 n(\text{ol})$; le menthol est le réactif limitant.

6. a. L'éthanol permet d'éliminer l'excès d'ions permanganate MnO_4^- .

b. L'éthanol est oxydé en éthanal et acide éthanoïque.

c. Contrairement à la menthone, l'éthanal et l'acide éthanoïque sont solubles dans l'eau.

7. Les ions oxonium réagissent avec les ions hydrogénocarbonate ; il se forme du dioxyde de carbone.

8. Il suffirait de mesurer l'indice de réfraction du liquide obtenu pour vérifier qu'il s'agit de menthone.

9. $R_f(\text{ol}) = 0,32$; $R_f(\text{one}) = 0,59$.

Le produit obtenu est principalement de la menthone avec des traces de menthol.

10. $n(\text{one}) = m(\text{one}) / M(\text{one})$
 $= 7,45 / 154 = 48 \text{ mmol.}$

$\rho = n(\text{one}) / n(\text{one}) = 64 \text{ \%}$.

Voir cours § 4.1 page 239.

23. 1. $\text{C}_6\text{H}_6(\ell) + \text{HNO}_3(\ell) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—NO}_2(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

Réaction de substitution.

2. L'aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$ est une amine.

3. a. $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NO}_2(\ell) + 6 e^- + 7 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_3^+(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

$\text{Fe}(\text{s}) = 2 e^- + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

b. $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NO}_2(\ell) + 3 \text{Fe}(\text{s}) + 7 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_3^+(\text{aq}) + 3 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

4. $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{—NO}_2) = 0,122 \text{ mol}$; $n(\text{Fe}) = 0,538 \text{ mol}$.
 $n(\text{Fe}) > 3 n(\text{C}_6\text{H}_5\text{—NO}_2)$; le nitrobenzène est le réactif limitant.

5. $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_3^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

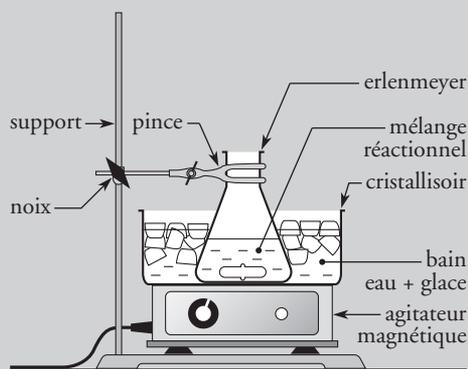
6. Voir fiche technique B page 302.

7. Voir doc. a de *Savoir retenir l'essentiel* page 242 ; la phase aqueuse est la phase supérieure.

8. $n(\text{aniline}) = 0,081 \text{ mol}$; $\rho = 66 \text{ \%}$.

9. Tête de mort ; voir page 3 des rabats.

24. 1. Schéma ci-dessous.



2. L'isobornéol est un alcool secondaire ; par oxydation il donne une cétone, le camphre, dont la formule topologique est donnée ci-dessous.



3. La formule brute de l'isobornéol est $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ et celle du camphre est $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ d'où :



4. $\text{CrO}_3 + 6 \text{H}^+ + 3 e^- = \text{Cr}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$

5. $3 \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + 2 \text{CrO}_3 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} + 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O}$

6. $n(\text{alcool}) = m(\text{alcool}) / M(\text{alcool})$
 $= 6,00 / 154 = 0,039 \text{ mol.}$

$n(\text{CrO}_3)_{\text{min}} = 2/3 n(\text{alcool}) = 0,027 \text{ mol.}$

$C = n(\text{CrO}_3)_{\text{min}} / V = 1,35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

7. $n(\text{camphre}) = m(\text{camphre}) / M(\text{camphre})$
 $= 4,85 / 152 = 0,032 \text{ mol.}$

$\rho = n(\text{camphre}) / n(\text{alcool}) = n(\text{dérivé bromé}) / n(\text{ol})$
 $= 82 \text{ \%}$.

8. La mesure du point de fusion du produit obtenu permettrait de savoir si c'est du camphre dont la température de fusion est de $176 \text{ }^\circ\text{C}$.

On pourrait aussi réaliser une chromatographie sur couche mince avec dépôt de bornéol pur, de camphre pur et du produit obtenu.

Exercices complémentaires

Énoncés

1. Identifier les produits ; connaître la réaction

1. Donner le nom et la formule semi-développée des produits obtenus par réaction du butan-1-ol avec :

- l'acide sulfurique à chaud ;
- une solution acidifiée du permanganate de potassium en défaut ;
- une solution concentrée d'acide bromhydrique ;
- une solution acidifiée du permanganate de potassium en excès ;
- une solution concentrée d'acide chlorhydrique ;
- l'acide phosphorique à chaud ;

2. Indiquer la nature de chacune des réactions.

2. Déshydratations d'alcools

Soit les alcènes suivants :

- propène : $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$
- pent-1-ène $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$
- 2-méthylpropène : $(\text{CH}_3)_2\text{C=CH}_2$
- styrène $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH}_2$
- 1-méthylcyclopentène
- 2-méthylbut-1-ène

Chacun d'eux peut être obtenu par la déshydratation de deux alcools ; donner, pour chaque alcène, les formules semi-développées et topologiques de ces deux alcools.

3. Réactions à compléter

Remplacer les lettres A, B, ... par la ou les formules manquantes dans les équations ci-dessous.

a. $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{A} + 2 \text{B}$

b. $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH} \xrightarrow[\text{acide sulfurique}]{\text{Chauffage}} \text{C} + \text{D}$

c. $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_3 \xrightarrow[\text{permanganate de potassium}]{\text{Solution acidifiée de}} \text{E} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

d. $n \text{F} \rightarrow \text{—}(\text{CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3))_n\text{—}$

e. $\text{G} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{J} \rightarrow \text{CH}_3\text{—CHBr—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$

f. $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}$

2. Indiquer la nature de chacune des réactions.

4. Déshydratation du cyclopentanol

On réalise la déshydratation du cyclopentanol ; pour cela on introduit dans un ballon un volume $V = 40,0$ mL de cyclopentanol puis 5 mL d'acide phosphorique ; on réalise un montage pour entraînement à la vapeur et on recueille un hydrodistillat constitué d'un mélange d'eau et d'alcène.

À la fin de cette opération, on lave la phase organique avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium $\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$: un dégagement gazeux se produit ; un test rapide du pH de la phase aqueuse indique qu'il est alors voisin de 7.

La phase organique est recueillie, traitée par du sulfate de magnésium anhydre, filtrée puis pesée ; la masse d'alcène obtenu est $m = 22,3$ g.

Données

Composé	Formule	$M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\mu(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\theta_{\text{eb}}(\text{°C})$	n
Cyclopentanol	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	86,0	0,9488	141	1,4530
Cyclopentène	C_5H_8	68,0	0,7743	44	1,4225

1. Faire le dessin légendé du montage utilisé pour cette synthèse.

2. Écrire l'équation de la réaction qui se déroule dans le ballon.

3. Quel est le rôle de l'acide phosphorique ?

4. Comment tester simplement la nature du composé organique obtenu ? Quelle mesure permettrait de vérifier qu'il s'agit bien du cyclopentène ?

5. Écrire l'équation justifiant le dégagement gazeux observé lors du lavage à la solution à l'hydrogénocarbonate de sodium.

6. Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?

7. Déterminer le rendement de cette synthèse.

5. Test de LUCAS des alcools

On introduit respectivement, dans trois tubes à essai numérotés (I), (II) et (III), 1 mL de butan-1-ol, 1 mL de butan-2-ol et 1 mL de 2-méthylpropan-2-ol.

À chacun de ces tubes on ajoute une solution S d'acide chlorhydrique $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ et de chlorure de zinc $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ concentrés, on agite et on observe. On constate que dans le tube (I) rien ne semble se produire, dans le tube (II) la solution se trouble lentement et deux phases se séparent, en revanche dans le tube (III) il apparaît instantanément deux phases.

Si on remplace la solution S par une solution S' d'acide chlorhydrique concentré on observe les mêmes évolutions pour les tubes (II) et (III) mais celles-ci sont beaucoup plus lentes qu'avec la solution S ; il ne se passe toujours rien avec le tube (I).

1. Écrire l'équation des réactions susceptibles de se produire entre l'acide chlorhydrique et chacun des alcools.

2. Pourquoi observe-t-on deux phases dans le tube (III) ? La réaction entre le 2-méthylpropan-2-ol et les ions chlorure est-elle rapide ?

3. Pourquoi ces deux phases apparaissent-elles lentement dans le tube (II) et n'apparaissent-elles pas dans le tube (I) ?

4. En comparant les résultats observés avec les solutions S et S' que pouvez-vous dire du rôle des ions Zn^{2+} ?

5. Le pentan-1-ol donne les mêmes résultats que le butan-1-ol alors que le pentan-2-ol donne les mêmes résultats que le butan-2-ol et le 2-méthylbutan-2-ol donne les mêmes résultats que le 2-méthylpropan-2-ol. Écrire la formule semi-développée de ces six alcools et en déduire pourquoi cette expérience constitue un test (appelé test de LUCAS) de la classe d'un alcool.

Données

Le butan-1-ol, le butan-2-ol et le 2-méthylpropan-2-ol sont solubles dans l'eau alors que le 1-chlorobutane, le 2-chlorobutane et le 2-chloro-2-méthylpropane sont quasi insolubles dans l'eau.

6. Préparation du 2-bromobutane

Dans un ballon de 250 mL, on introduit une masse $m = 37,0$ g de butan-2-ol et un volume V de solution d'acide bromhydrique $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^-$ à $C = 8,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et quelques grains de pierre ponce. On réalise un montage pour entraînement à la vapeur ou hydrodistillation et on chauffe. On recueille un mélange de deux phases, l'une aqueuse, l'autre organique.

Ce mélange est traité par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium ; en fin d'effervescence, la phase aqueuse est éliminée. La phase organique est traitée par du sulfate de sodium anhydre, filtrée puis distillée. Le 2-bromobutane passe à 91°C ; la masse de distillat recueilli est $m' = 46,2$ g.

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit dans le ballon.

2. En déduire le volume V minimal de solution acide à utiliser pour que l'alcool soit le réactif limitant.

3. Quel est le rôle :

a. du lavage à l'hydrogénocarbonate de sodium ?

b. du traitement de la phase organique par le sulfate de sodium anhydre ?

4. Faire un schéma légendé du montage de distillation.

5. Quelle est la température d'ébullition du 2-bromobutane ?

6. Déterminer le rendement de cette synthèse.

7. Rappeler deux tests simples permettant d'identifier les groupes caractéristiques du butan-2-ol et du 2-bromobutane.

Corrigés

1. 1. a. but-1-ène $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$

b. butanal : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$

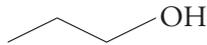
c. 1-bromobutane $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$

d. acide butanoïque : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$

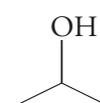
e. 1-chlorobutane : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$

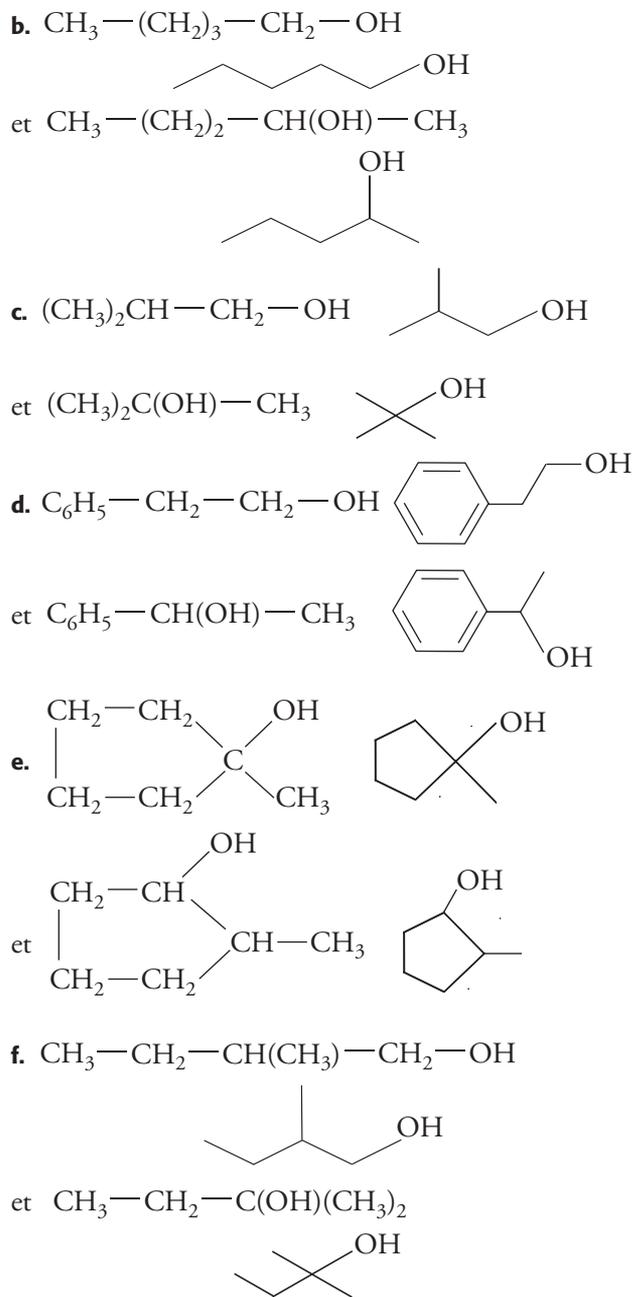
f. but-1-ène $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$

2. a. et f. élimination ; c. et e. substitution ; b. et d. oxydation.

2. a. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ 

et $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$



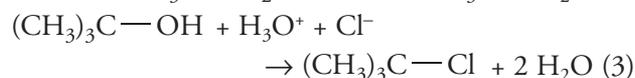
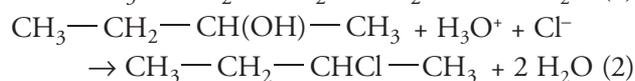
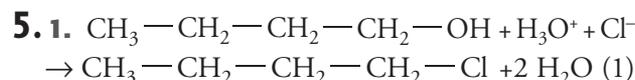


- 3. 1. a.** $A: \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I}$; $B: \text{H}_2\text{O}$
b. $C: \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$; $D: \text{H}_2\text{O}$
c. $E: \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$
d. $F: \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$
e. $G: \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;
 $J: \text{Br}^-$
f. $K: \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$
- 2. a.** et **e.** substitution ; **b.** élimination ; **c.** oxydation ; **d.** polymérisation ; **f.** addition.
- 4. 1.** Voir dans le livre élève le document *B* page 302.
2. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$
3. L'acide phosphorique est un catalyseur.
4. Le cyclopentène décolore une solution aqueuse de dibrome. Une mesure de l'indice de réfraction permettrait de vérifier qu'il s'agit bien du cyclopentène.
5. Il se forme du dioxyde de carbone selon :
 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
6. Le sulfate de magnésium anhydre est un desséchant qui permet d'éliminer toute trace d'eau dans la phase organique.

$$7. n(\text{ol}) = \mu(\text{ol}) \cdot V(\text{ol}) / M(\text{ol}) = 0,44 \text{ mol.}$$

$$n(\text{ène}) = m(\text{ène}) / M(\text{ène}) = 0,33 \text{ mol.}$$

$$\rho = n(\text{ène}) / n(\text{ol}) = 75 \%$$



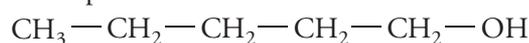
2. On observe deux phases dans le tube (III) car le 2-chloro-2-méthylpropane formé lors de la réaction (3) est insoluble dans l'eau contrairement au 2-méthylpropan-2-ol. Si les deux phases apparaissent instantanément c'est que la réaction (3) est très rapide.

3. Le 2-chlorobutane formé par la réaction (2) est lui aussi insoluble dans l'eau d'où le trouble puis les deux phases observées ; si l'apparition des deux phases est lente c'est que la réaction (2) est lente.

Le 2-chlorobutane est insoluble dans l'eau, il devrait donc apparaître deux phases, si celles-ci n'apparaissent pas c'est que la réaction (1) est très lente.

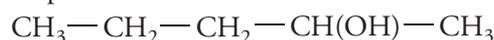
4. La présence d'ions Zn^{2+} rend la réaction de substitution plus rapide ; les ions Zn^{2+} sont donc des catalyseurs de cette réaction.

5. Le pentan-1-ol



et le butan-1-ol $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ sont des alcools primaires.

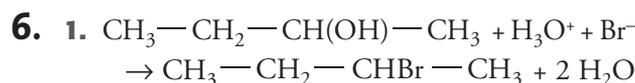
Le pentan-2-ol



et le butan-2-ol $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ sont des alcools secondaires.

Le 2-méthylbutan-2-ol $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{OH}$ et le 2-méthylpropan-2-ol $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$ sont des alcools tertiaires.

La série de réactions réalisée montre que les alcools tertiaires réagissent très rapidement avec le mélange ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ et $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$), alors que les alcools secondaires réagissent lentement et que les alcools primaires ne donnent pas de réactions visibles avec ce mélange. C'est donc un test qui permet de déterminer la classe d'un alcool.



2. $n(\text{ol}) = m(\text{ol}) / M(\text{ol}) = 0,50 \text{ mol.}$

$$V = n(\text{acide}) / C(\text{acide}) = n(\text{ol}) / C(\text{acide}) = 63 \text{ mL.}$$

3. a. Le lavage à l'hydrogencarbonate de sodium permet d'éliminer l'acide bromhydrique qui a pu être entraîné lors de l'hydrodistillation.

b. Le traitement de la phase organique par le sulfate de sodium anhydre permet de la sécher en éliminant toutes traces d'eau.

4. Voir le livre de l'élève document *C* page 303.

5. La température d'ébullition du 2-bromobutane est la température de passage en haut de la colonne soit 91°C .

6. $n(\text{dérivé bromé}) = m' / M(\text{dérivé bromé})$
 $= 46,2 / 136,9 = 0,338 \text{ mol.}$
 $\rho = n(\text{dérivé bromé}) / n(\text{ol}) = 67 \%$

7. Par action d'une solution acidifiée de permanganate de potassium, le butan-2-ol donne de la butanone qui, en présence de 2,4-DNPH donne un précipité orangé. L'addition de quelques gouttes de 2-bromobutane à une solution de nitrate d'argent dans l'éthanol donne un précipité blanchâtre de bromure d'argent AgBr.

Bibliographie

Ouvrages

- Tout ouvrage d'enseignement supérieur Premier Cycle ou Classes Préparatoires, par exemple :
- *Traité de Chimie Organique*, VOLLHARDT, De Boeck Université, 1999.
- *Chimie PCSI tomes I et II*, A. DURUPHTY et coll., H-Prépas Hachette, 2003.
- *Chimie PC-PC**, A. DURUPHTY et coll., H-Prépas Hachette, 2004.
- *Chimie Industrielle tomes 1 et 2*, R. PERRIN et J.P. SCHARFF, Masson, 1993.
- *Procédés de pétrochimie tomes 1 et 2*, A. CHAUVEL et coll., Édition Technip, 1986.

- *Chimie organique expérimentale*, M. CHAVANNE et coll., Dia-Belin, 1986.
- *Chimie organique expérimentale*, M. BLANCHARD-DESCE et coll., Hermann, 1987.
- *Manipulations de Chimie Organique et Inorganique. Préparation à l'Oral de l'Agrégation de Sciences Physiques*, M. SANIÈRE, A. PROUST et coll., Université Pierre et Marie Curie, 2001.

Revue

- « Exemples de réactions en Chimie Organique suivies par chromatographie sur couche mince », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 831, février 2001.

Sites Internet

- <http://www.sc.fr/Données/mines/soch/texsoch.htm>
- <http://www.med.univ-rennes1.fr/etud/medtravail/solvants.htm>
- <http://www.inrs.fr>
- <http://www.aimt67.org>

Cohésion de la matière

chapitre

14

chimie

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

III. L'énergie au quotidien : cohésion de la matière et aspects énergétiques de ses transformations

Objectifs

L'objectif de cette partie est d'établir une comparaison entre molécules isolées (gazeuses) et assemblages de molécules (liquides ou solides) et de situer les ordres de grandeur des valeurs de l'énergie associée à leurs transformations.

Contenus

1. La cohésion de la matière

- La molécule : assemblage d'atomes ; énergie de liaison (intramoléculaire), D_{AB} d'une liaison AB.
- Les assemblages de molécules : le solide et le liquide comparés au gaz (ordre de grandeur des distances entre les molécules ; de l'ordre au désordre) ; énergie de cohésion.

Connaissances et savoir-faire exigibles

- Connaître la définition de l'énergie de liaison D_{AB} .

Commentaires

L'énergie de liaison, D_{AB} , est définie comme l'énergie à apporter pour effectuer la réaction : $AB(g) \rightarrow A(g) + B(g)$ et rapportée à une mole d'espèce $AB(g)$; l'unité de l'énergie de liaison est : $J \cdot mol^{-1}$. Les valeurs des énergies de liaison trouvées dans les tables usuelles sont le plus souvent des énergies moyennes de liaison.

Des modèles moléculaires peuvent être proposés pour illustrer la notion d'ordre à l'état solide. Il ne s'agit pas de développer une description approfondie des trois états physiques. L'approche structurale des interactions moléculaires n'est pas un objectif de cette partie.

Matériel

Cours

Rechercher et expérimenter

2. Quels phénomènes accompagnent la vaporisation d'un liquide ?

- Ballon.
- Chauffe-ballon électrique.
- Thermomètre.
- Chronomètre.

3. Comment déterminer l'énergie de cohésion d'un liquide ?

- Calorimètre.
- Balance Roberval.
- Thermoplongeur.
- Masses marquées.
- Chronomètre.
- Alimentation stabilisée pouvant fournir une puissance au moins égale à 200 W.

Déroulement du chapitre

Objectifs

- Définir l'énergie de liaison et l'énergie de cohésion d'une molécule.
- Connaître les caractéristiques des trois états de la matière.
- Définir l'énergie de cohésion d'un liquide ou d'un solide moléculaire et en connaître les ordres de grandeur.

Activités préparatoires

A. Comment évaluer la solidité d'une molécule de dibrome Br_2 ? En la cassant !

Réponses aux questions

1. Le doc. 1. a. montre que le dibrome est une espèce colorée c'est-à-dire qui absorbe la lumière visible.
2. Le chauffage solaire, l'électricité photovoltaïque, le bronzage, la photosynthèse montrent que la lumière transporte de l'énergie.

3. a. L'élément brome ($Z = 35$) se trouve dans la 17^e colonne de la classification : il a donc 7 électrons de valence et sa covalence est $8 - 7 = 1$.

Dans la représentation de LEWIS de la molécule de dibrome, chaque atome suit la règle de l'octet.

$$b. D_{\text{Br-Br}} = N_A \times 3,72 \times 10^{-19} = 224 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

B. Comment évaluer la distance moyenne entre les molécules ?

1. Le volume molaire V_m d'une espèce chimique est le volume occupé par une mole de ses molécules ; le volume moyen v attribué à chaque molécule est donc :

$$v = \frac{V_m}{N_A}.$$

2. En supposant que ce volume est celui d'un cube d'arête a , $v = a^3$. La relation entre le volume molaire V_m

$$\text{et } a \text{ s'en déduit : } a = \sqrt[3]{\frac{V_m}{N_A}} = \left(\frac{V_m}{N_A}\right)^{1/3}.$$

3. En considérant que chaque molécule se trouve, en moyenne, au centre du volume qui lui est attribué, la distance moyenne *intermoléculaire* est égale à l'arête du cube a .

4. • Le volume molaire V_m du **diode solide** se déduit de sa masse molaire M et de sa masse volumique μ :

$$V_m = \frac{M}{\mu} \quad \text{d'où :} \quad a = \left(\frac{V_m}{N_A}\right)^{1/3} = \left(\frac{M}{\mu \cdot N_A}\right)^{1/3}.$$

Soit, avec les valeurs fournies à 300 K sous 1 bar :

$$a = \left(\frac{M}{\mu \cdot N_A}\right)^{1/3} = \left(\frac{253,8 \times 10^{-3}}{4,67 \times 10^3 \times 6,02 \times 10^{23}}\right)^{1/3} = 448 \times 10^{-12} \text{ m}.$$

$$a(I_{2 \text{ solide}}) = 448 \text{ pm}$$

• Le volume molaire V_m est le même pour tous les gaz et dépend de T et de p : il est donné par l'équation du

gaz parfait : $V_m = \frac{R \cdot T}{p}$. À 350 K sous 1,00 bar :

$$V_m = \frac{8,314 \times 350}{1,0 \times 10^5} = 29 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\text{soit } a = \left(\frac{24,4 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23}}\right)^{1/3} = 3,64 \times 10^{-9} \text{ et}$$

$$a(I_{2 \text{ vapeur}}) = 3,64 \times 10^3 \text{ pm}.$$

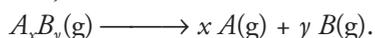
La *distance intermoléculaire moyenne* dans le diode vapeur est plus de huit fois plus grande que celle dans le diode solide.

Cours

1. Comment évaluer la solidité d'une molécule ?

1.1 Énergie molaire de cohésion intramoléculaire

Nous avons utilisé la notion de processus d'*atomisation* d'un ensemble de molécules, en associant à cette transformation, la *réaction d'atomisation* d'équation :



L'**énergie molaire d'atomisation** E_{at} mesure la **cohésion d'une molécule ; elle correspond à ce que le programme appelle énergie molaire de cohésion intramoléculaire.**

Pour que l'énergie du processus d'atomisation corresponde bien à l'énergie de cohésion intramoléculaire, il est indispensable que les interactions entre les molécules du système dans l'état initial soient négligeables de même que les interactions entre les atomes de l'état

final : c'est pourquoi toutes les espèces doivent être à l'état gazeux.

Ainsi définie, l'*énergie molaire de cohésion intramoléculaire* est une quantité toujours positive.

On peut noter que cette notion est sans rapport avec la stabilité ou la réactivité des molécules :

– l'*énergie molaire de cohésion intramoléculaire* est d'autant plus grande que la molécule comporte plus de liaisons ; ainsi l'*énergie molaire de cohésion intramoléculaire* des alcanes $C_n H_{2n+2}$ croît quand n croît ;

– la réactivité d'une molécule est liée à la fragilité de certaines liaisons mais pas à la facilité d'atomisation, processus qui n'intervient généralement pas au cours des réactions (sauf, bien sûr, pour les molécules diatomiques).

1.2 Définition de l'énergie de liaison covalente

L'énergie de la liaison AB est égale à l'énergie qu'il faut fournir à une mole de molécules AB prises à l'état gazeux pour casser une mole de liaisons AB et obtenir les groupes A et B à l'état gazeux. Ces groupes sont donc généralement des espèces radicalaires.

Ainsi définies, les *énergies de liaison* sont des quantités toujours positives.

1.3 De quoi dépend l'énergie de liaison entre deux atomes ?

On se place dans le modèle des liaisons localisées, dans lequel chaque liaison a des caractéristiques propres (longueur, énergie, moment dipolaire), indépendantes du reste de la molécule. Les énergies de liaison ainsi définies sont des *énergies moyennes* calculées à partir d'un certain nombre de molécules ; ce sont ces valeurs que l'on trouve dans le *doc. 5*, p. 263.

1.4 Calcul de l'énergie molaire de cohésion d'une molécule

L'utilisation de ces énergies moyennes pour calculer une énergie d'atomisation doit être réservée aux molécules où le modèle de liaison localisée s'applique ; il faut donc éviter de choisir des exemples de molécules présentant des liaisons délocalisées comme les carbures aromatiques.

Même pour les molécules à liaisons localisées, le calcul de l'énergie d'atomisation à partir des énergies de liaison moyenne conduit souvent à des résultats différant un peu des valeurs expérimentales.

2. Quelles sont les caractéristiques des différents états de la matière ?

La cohésion de la matière est assurée par l'une des quatre interactions fondamentales : la cohésion du noyau est assurée par l'*interaction forte* ; celle des atomes, des molécules, comme celle des liquides ou des solides, est assurée par l'*interaction électromagnétique*.

La cohésion des grandes quantités de matière est en revanche assurée par l'*interaction gravitationnelle*, qui, bien que beaucoup moins intense que l'*interaction électromagnétique*, est toujours attractive.

2.1 Observations

L'existence d'une forme et d'un volume *propres* permet de distinguer les trois états.

Pour analyser les propriétés des différents états phy-

siques, il est intéressant de comparer la distance moyenne séparant deux molécules, appelée *distance intermoléculaire moyenne*, aux dimensions propres des molécules.

2.2 Comment interpréter ces propriétés au niveau moléculaire ?

Il faut bien faire comprendre aux élèves que le volume V_m/N_A n'est pas le volume propre d'une molécule mais le volume moyen qui lui est attribué, c'est-à-dire dans lequel elle se trouve seule, *en moyenne*.

La forme réelle de ce volume étant sans importance, il est commode de considérer un volume cubique : le calcul de a est plus simple et il n'y a pas d'espace perdu

entre les différents cubes : $a = \sqrt[3]{\frac{V_m}{N_A}} = \left(\frac{V_m}{N_A}\right)^{1/3}$ ce qui

permet de montrer facilement que cette distance a est également la distance moyenne séparant deux molécules.

Cas des gaz

V_m étant le même pour tous les gaz pris dans les mêmes conditions de température et de pression, il en est de même pour a : a est donc une fonction croissante de T et décroissante de P .

Cas des liquides et des solides

Le volume molaire des phases condensées dépend de la nature de l'espèce considérée mais peu de T et de P .

2.3 États condensés ; état gazeux

Dimensions des molécules

L'utilisation de modèles moléculaires compact ou de logiciel de modélisation moléculaire montrent que de nombreuses molécules peuvent être assimilées à des sphères.

On peut charger, sur Internet, un logiciel gratuit de visualisation et une bibliothèque de molécules tout à fait remarquables.

Le diamètre d d'une molécule, indépendant de l'état physique, peut être évalué par diverses méthodes : à partir du covolume de l'équation de van der WAALS ou grâce à la théorie des collisions dans les gaz.

Comparaison

La conclusion concernant les gaz suppose que ceux-ci soient éloignés des conditions critiques.

2.4 L'ordre dans la matière

La présentation de cette notion peut être faite à partir d'échantillons cristallins puis des modèles moléculaires. On pourra faire remarquer aux élèves que, même dans les solides *cristallisés* constitués de petits cristaux accolés les uns aux autres, le nombre de molécules impliquées est très grand et qu'il s'agit donc bien d'un ordre à grande distance.

3. Comment évaluer la cohésion d'un assemblage de molécules ?

3.1 Énergie de cohésion intermoléculaire

Bien que toutes les interactions intermoléculaires soient d'origine électromagnétique, elles ne s'exercent pas entre charges ponctuelles mais entre molécules globalement neutres : leur intensité varie en $1/d^7$ et non pas en $1/d^2$; elle diminue donc très rapidement quand la distance *intermoléculaire* a croît.

Dans les gaz, a est très supérieure au diamètre moléculaire d : les interactions sont négligeables. Dans une phase condensée, les interactions intermoléculaires intenses sont à l'origine de l'existence d'un volume propre.

L'absence d'interaction à l'état gazeux permet de donner un sens physique à la notion d'énergie de cohésion intermoléculaire d'une phase condensée.

3.2 Ordre de grandeur

La différence d'ordre de grandeur permet de distinguer clairement les *transformations chimiques*, et les *transformations physiques* pour les corps moléculaires.

3.3 Rôle de l'agitation thermique

Pour relier l'énergie de cohésion *intermoléculaire* à l'existence des différents états de la matière, nous avons utilisé la comparaison de l'énergie de cohésion et de l'énergie d'agitation thermique.

La notion d'agitation thermique a été présentée en classe de Seconde en disant « la température d'un système est liée à l'agitation des molécules qui le constituent ». La notion d'énergie cinétique ayant été introduite dans le cours de physique de Première S, on peut maintenant préciser : « L'énergie cinétique moyenne d'agitation thermique, E_{th} , est proportionnelle à la température T . »

En toute rigueur, E_{th} est une fonction croissante de la température T , mais dans un intervalle de température restreint, la proportionnalité est bien vérifiée. On admet alors, pour une mole de molécules, E_{th} est « de l'ordre » de $R \cdot T$.

La proportionnalité n'est rigoureuse que lorsque l'équipartition de l'énergie est vérifiée c'est-à-dire si l'écart entre deux niveaux successifs d'énergie est très faible devant le quantum thermique : c'est toujours le cas, à la température ordinaire, pour l'énergie cinétique de translation des molécules de gaz pour laquelle on a : $\langle E_{c \text{ trans}} \rangle = 3 R \cdot T / 2$.

Pour les molécules polyatomiques, l'agitation thermique fait intervenir la rotation des molécules sur elles-mêmes et la vibration des différentes liaisons.

Le coefficient de proportionnalité entre E_{th} et $R \cdot T$ dépend donc de la nature du corps et de son état physique : $3/2$ pour les gaz monoatomiques, $5/2$ pour les gaz diatomiques au voisinage de la température ordinaire, 3 pour les solides monoatomiques cristallisés comme les métaux au voisinage de la température ordinaire.

Dans le cas des solides, l'agitation thermique se réduit aux vibrations du réseau cristallin et aux vibrations des différentes liaisons ou aux rotations des molécules sur elles-mêmes.

Recherche et expérimenter

1. Quel est le secret de l'eau ?

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

1. *Compressible* : dont le volume peut diminuer par augmentation de pression.

Expansible : qui a tendance à occuper tout le volume qui lui est offert.

2. L'eau liquide tombe au fond des récipients sous l'action du champ de pesanteur.

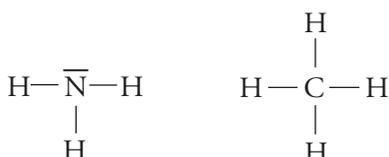
II. Exploitation du texte

1. Les liquides et les solides sont peu compressibles car les molécules sont pratiquement au contact les unes des autres : l'espace libre est très faible.

Les liquides et les solides ne sont pas expansibles car les molécules sont maintenues au voisinage les unes des autres par les interactions intermoléculaires.

2. a. La formule de LEWIS de la molécule d'eau montre 2 doublets non liants sur l'atome d'oxygène. Les liaisons O—H sont polarisées car l'atome d'oxygène attire beaucoup plus fortement les électrons que celui d'hydrogène.

b. Formules de LEWIS des molécules d'ammoniac NH₃ et de méthane :



c. Pour former une liaison hydrogène, il faut des liaisons polarisées avec H^{δ+} et des atomes porteurs d'au moins un doublet non liant : la molécule NH₃ présente ces deux caractéristiques et des « liaisons hydrogène » peuvent s'établir l'ammoniac liquide. La molécule CH₄ ne présente aucune de ces deux caractéristiques et des « liaisons hydrogène » ne peuvent pas s'établir.

d. L'existence de liaisons intermoléculaires augmente la cohésion du liquide et donc la température d'ébullition sous une pression donnée ; donc $\theta_{\text{eb}}(\text{NH}_3) = -33\text{ }^\circ\text{C}$ et $\theta_{\text{eb}}(\text{CH}_4) = -161\text{ }^\circ\text{C}$.

3. a. Le volume molaire V_m d'une espèce se déduit de sa masse molaire M et de sa masse volumique μ :

$$V_m = \frac{M}{\mu}$$

Glace : $V_{\text{ms}} = 19,6\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;

liquide : $V_{\text{ml}} = 18,0\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

b. Distances intermoléculaires moyennes : $a = \left(\frac{V_m}{N_A}\right)^{1/3}$;

glace : $a_s = 320\text{ pm}$; liquide : $a_l = 310\text{ pm}$.

D'après le texte, la cause de cet écart est l'augmentation du nombre de liaisons hydrogène lors de la solidification.

4. La glace, moins dense que le liquide, flotte sur l'eau et isole celle-ci de l'air extérieur : il existe donc, même quand l'air extérieur est très froid, une zone où l'eau reste liquide, ce qui permet la survie de la faune aquatique.

2. Quels phénomènes accompagnent la vaporisation d'un liquide ?

Réponses aux questions

1. Le transfert thermique provoque l'augmentation de la température puis, lorsque le liquide commence à bouillir, la température reste constante. Sous 101,3 kPa, l'équilibre liquide-vapeur de l'eau est réalisé à 100 °C.

2. Le transfert thermique provoque l'augmentation de l'agitation thermique puis, lorsque le liquide commence à bouillir, il provoque la vaporisation du liquide.

3. Comment déterminer l'énergie de cohésion d'un liquide ?

1. D'après le protocole, la masse m d'eau vaporisée pendant la durée Δt est 10 g.

2. Le transfert thermique a toujours lieu des zones chaudes vers les zones froides donc ici du calorimètre vers le milieu extérieur plus froid. L'appellation « fuites thermiques » traduit bien le sens de ce transfert.

3. Au cours de la vaporisation, la température du contenu du calorimètre reste constante et il en est de même de la différence de température avec le milieu extérieur : la puissance de « fuites thermiques » est donc constante.

4. a. L'énergie fournie par le thermoplongeur pendant la durée Δt est $P \cdot \Delta t$. L'énergie reçue par l'eau est l'énergie nécessaire pour vaporiser la masse m d'eau.

b. Bilan énergétique pour le contenu du calorimètre : $e_{\text{vap}} = P \cdot \Delta t + Q_{\text{fuite}}$ dans cette formule, e_{vap} représente l'énergie de vaporisation de la masse m d'eau et Q_{fuite} est une quantité négative car perdue par le système choisi.

5. Énergie molaire de cohésion du liquide = énergie molaire de vaporisation $E_{\text{vap}} = e_{\text{vap}} \cdot \frac{M}{m}$

En négligeant les fuites thermiques : $e_{\text{vap}} \approx P \cdot \Delta t$

$P \cdot \Delta t + Q_{\text{fuite}} < P \cdot \Delta t$: négliger les fuites thermiques entraîne une erreur systématique sur E_{vap} par excès.

6. Dans les tables : $E_{\text{vap}} = 40,7\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$D_{\text{OH}} = 463\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ donc $D_{\text{OH}} / E_{\text{vap}} = 11,4$.

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

1. 1. L'énergie de la liaison XY est égale à l'énergie qu'il faut fournir à une mole de molécules XY prises à l'état gazeux pour casser une mole de liaisons XY et obtenir les groupes X et Y à l'état gazeux. Cette énergie s'exprime en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. L'énergie de cohésion intramoléculaire d'une molécule est égale à la somme des énergies des liaisons présentes dans la molécule. Pour le méthane : $E_{\text{at}} = 4 D_{\text{C-H}}$.

2. 1. Formule semi-développée de la molécule de propène C₃H₆ : CH₃—CH=CH₂

2. L'énergie molaire de cohésion intramoléculaire est égale à l'énergie molaire d'atomisation :

$$E_{\text{at}} = 6 D_{\text{C-H}} + D_{\text{C-C}} + D_{\text{C=C}} = 3\,450\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. L'énergie de liaison entre deux atomes dépend essentiellement :

- V de la nature des deux atomes chimiquement liés ;
- F de la molécule dans laquelle se trouve la liaison considérée ;
- F de l'état physique de l'espèce considérée ;
- V du nombre de liaisons entre les deux atomes.

4. 1. Dihydrogène H₂ liquide :

$$a_{\text{liq}} \left(\frac{V_m}{N_A}\right)^{1/3} = \left(\frac{28,3 \times 10^{-6}}{6,02 \times 10^{23}}\right)^{1/3} = 361 \times 10^{-12}\text{ m} = 361\text{ pm}$$

2. H₂ vapeur à -252,8 °C, sous 101,3 kPa :

$$a_{\text{gaz}} = \left(\frac{R \cdot T}{p \cdot N_A}\right)^{1/3} = \left(\frac{8,314 \times 20,2}{101,3 \times 10^3 \times 6,02 \times 10^{23}}\right)^{1/3} = 1,40 \times 10^{-9}\text{ m} = 1,40 \times 10^3\text{ pm}$$

3. $a_{\text{liq}} / d \approx 1,38$ et $a_{\text{gaz}} / d \approx 4,7$.

5. 1. V Les liquides et les gaz sont des fluides.

2. F Les gaz sont des fluides dilués, les liquides sont des fluides denses.

3. V Les fluides sont des états désordonnés de la matière.

4. F Les gaz n'ont ni volume *propre* ni surface *libre*.

6. 1. L'énergie molaire de cohésion intermoléculaire du liquide est égale à son énergie molaire de vaporisation. Le dichlorodifluorométhane CF_2Cl_2 a une masse molaire de $112 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; d'où :

$$E_{\text{vap, mol}} = E_{\text{vap, mass}} \cdot M = (166,9) \times (121 \times 10^{-3}) = 20,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. $D_{\text{C-Cl}} \approx 16 E_{\text{vap, mol}}$ et $D_{\text{C-F}} \approx 22 E_{\text{vap, mol}}$.

7. L'énergie molaire de cohésion intramoléculaire du naphthalène est égale à l'énergie molaire de sublimation; le naphthalène a une masse molaire de

$$128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \text{ d'où : } E_{\text{sub}} = e_{\text{sub}} \cdot \frac{M}{m} = 72,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercices

1. 1. L'énergie molaire de cohésion intramoléculaire est égale à l'énergie molaire d'atomisation.

a. $E_{\text{at}}(\text{CH}_4) = 4 D_{\text{CH}} < E_{\text{at}}(\text{C}_2\text{H}_6) = 6 D_{\text{CH}} + D_{\text{C-C}}$

b. $E_{\text{at}}(\text{CH}_4) = 4 D_{\text{CH}}$; $E_{\text{at}}(\text{CCl}_4) = 4 D_{\text{CCl}}$. Il faut connaître les valeurs respectives de D_{CH} et D_{CCl} .

c. $E_{\text{at}}(\text{C}_2\text{H}_6) = 6 D_{\text{CH}} + D_{\text{C-C}}$;

$E_{\text{at}}(\text{C}_2\text{H}_4) = 4 D_{\text{CH}} + D_{\text{C=C}}$

Il faut connaître les valeurs respectives de D_{CH} , $D_{\text{C-C}}$ et $D_{\text{C=C}}$

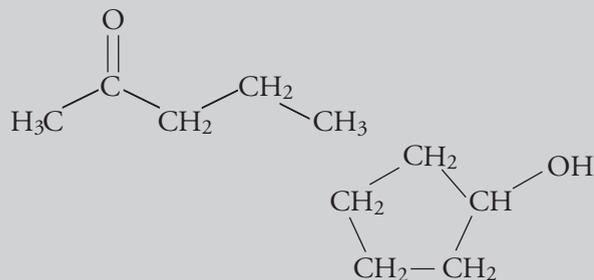
2. a. $E_{\text{at}}(\text{CH}_4) = 1 660 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $< E_{\text{at}}(\text{C}_2\text{H}_6) = 2 835 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b. $E_{\text{at}}(\text{CH}_4) = 1 660 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $> E_{\text{at}}(\text{CCl}_4) = 1 308 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c. $E_{\text{at}}(\text{C}_2\text{H}_6) = 2 835 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$E_{\text{at}}(\text{C}_2\text{H}_4) = 2 275 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. 1. Les deux molécules sont des isomères de fonction.



2. L'énergie molaire de cohésion intramoléculaire est égale à l'énergie molaire d'atomisation.

$$\text{Pentan-2-one : } E_{\text{at}} = 10 D_{\text{CH}} + 4 D_{\text{C-C}} + D_{\text{C=O}} = 6 273 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cyclopentanol ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$) :

$$E_{\text{at}} = 9 D_{\text{CH}} + 5 D_{\text{C-C}} + D_{\text{C-O}} + D_{\text{O-H}} = 6 279 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. a. C—C et C—H? non

b. oui : C—N < C≡N c. oui : C≡C > C=C

4. 1. $D_{\text{N-H}} = E_{\text{at}}(\text{NH}_3) / 3 = 390 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. $D_{\text{C-H}} = E_{\text{at}}(\text{CH}_4) / 4 = 415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. $E_{\text{at}}(\text{CH}_3\text{—NH}_2) = 3 D_{\text{CH}} + D_{\text{C-N}} + 2 D_{\text{NH}}$
 $D_{\text{C-N}} = E_{\text{at}}(\text{CH}_3\text{NH}_2) - 3 D_{\text{CH}} - 2 D_{\text{NH}}$
 $= 305 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

5. 1. $D_{\text{S-H}} = E_{\text{at}}(\text{H}_2\text{S}) / 2 = 364 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. $D_{\text{C-H}} = E_{\text{at}}(\text{CH}_4) / 4 = 415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. $E_{\text{at}}(\text{CH}_3\text{—S—H}) = 3 D_{\text{C-H}} + D_{\text{C-S}} + D_{\text{S-H}}$
 $= 1 906 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6. 1. $D_{\text{C-F}} = E_{\text{at}}(\text{CF}_4) / 4 = 439 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

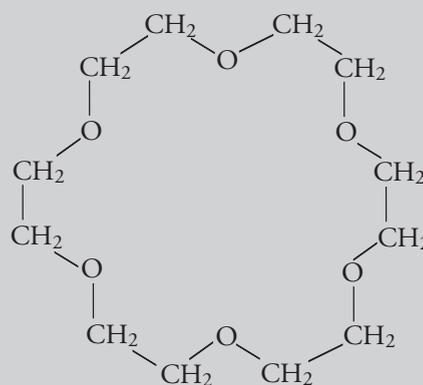
2. $D_{\text{C-Cl}} = E_{\text{at}}(\text{CCl}_4) / 4 = 327 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. $E_{\text{at}}(\text{CCl}_3\text{F}) = 3 D_{\text{C-Cl}} + D_{\text{C-F}} = 1 420 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$E_{\text{at}}(\text{CF}_3\text{Cl}) = 3 D_{\text{C-F}} + D_{\text{C-Cl}} = 1 644 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

7.

1. Formule semi-développée de l'« éther-couronne »
 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$



2. L'énergie molaire de cohésion intramoléculaire est

égale à l'énergie molaire d'atomisation :
 $E_{\text{at}} = 24 D_{\text{CH}} + 6 D_{\text{C-C}} + 12 D_{\text{C-O}} = 16 302 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

8. 1. b. O_2 liquide :

$$a_{\text{liq}} = \left(\frac{M}{\mu \cdot N_A} \right)^{1/3} = 360 \times 10^{-12} \text{ m} = 360 \text{ pm}.$$

2. O_2 vapeur à $-183 \text{ }^\circ\text{C}$, sous $101,3 \text{ kPa}$:

$$a_{\text{gaz}} = \left(\frac{R \cdot T}{p \cdot N_A} \right)^{1/3} = 2,31 \times 10^{-9} \text{ m} = 2,31 \times 10^3 \text{ pm}.$$

3. $a_{\text{liq}} / d \approx 1,1$ et $a_{\text{gaz}} / d \approx 7,3$.

9. 1. CO_2 solide : $a_{\text{sol}} = \left(\frac{M}{\mu \cdot N_A} \right)^{1/3} = 360 \text{ pm}.$

2. CO_2 vapeur à $-78,5 \text{ }^\circ\text{C}$, sous $101,3 \text{ kPa}$:

$$a_{\text{gaz}} = \left(\frac{R \cdot T}{p \cdot N_A} \right)^{1/3} = 2,98 \text{ nm} = 2,98 \times 10^3 \text{ pm}.$$

3. $a_{\text{sol}} / d \approx 1,2$ et $a_{\text{gaz}} / d \approx 9,93$.

10. 1. $0 \text{ }^\circ\text{C}$: liquide ; $-80 \text{ }^\circ\text{C}$: solide ; $100 \text{ }^\circ\text{C}$: gaz.

2. Sous la pression de $101,3 \text{ kPa}$: à $-63,5 \text{ }^\circ\text{C}$ solide et liquide ; à $61,2 \text{ }^\circ\text{C}$: liquide et vapeur.

11. L'énergie molaire de cohésion intermoléculaire de la carboglace est l'énergie molaire de sublimation :

$$E_{\text{sub}} = e_{\text{sub}} \cdot \frac{M}{m} = 25,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

12. L'énergie molaire de cohésion intermoléculaire d'un liquide est l'énergie molaire de vaporisation :

$$E_{\text{vap}} = e_{\text{vap}} \cdot \frac{M}{\nu \cdot \mu} = 29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

13. 1. $E_{\text{vap, mol}} = E_{\text{vap, mass}} \cdot M = 6,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. L'énergie molaire de cohésion de la molécule est égale à 73 fois l'énergie molaire de cohésion du liquide. Cette valeur élevée montre les interactions intermoléculaires sont beaucoup plus faibles que les interactions intramoléculaires.

14. 1. Le chloroforme CHCl_3 a une masse molaire de $119,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$E_{\text{vap, mol}} = E_{\text{vap, mass}} \cdot M = 29,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2. L'énergie molaire de cohésion *intramoléculaire* est égale à son énergie d'atomisation :

$$E_{\text{at}} = D_{\text{C-H}} + 3 D_{\text{C-Cl}} = 1396 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } E_{\text{at}} / E_{\text{vap}} = 47.$$

15. 1. Formule brute des alcanes : $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

2. $E_{\text{at}}(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = (2n+2) D_{\text{CH}} + (n-1) D_{\text{C-C}} ;$
 $E_{\text{at}}(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = (2D_{\text{CH}} + D_{\text{C-C}}) \cdot n + (2D_{\text{CH}} - D_{\text{C-C}})$
 L'énergie molaire d'atomisation d'un alcane est une fonction affine du nombre d'atomes de carbone de la molécule, n .

3. $E_{\text{at}}(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = (1175 \cdot n + 485) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

16. 1. Formule électronique du phosphore P : $K^2 L^8 M^5$

Il manque 3 électrons à P pour avoir un octet : sa valence est 3.

2. Formules de LEWIS des deux molécules :



b. $D_{\text{P-H}} = E_{\text{at}}(\text{PH}_3) / 3 = 322 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$E_{\text{at}}(\text{P}_2\text{H}_4) = D_{\text{P-P}} + 4 D_{\text{P-H}} ; D_{\text{P-P}} = 232 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3. a. Chaque atome de phosphore forme 3 liaisons simples P-P et chacune est commune à 2 atomes :

la molécule P_4 comporte $\frac{4 \times 3}{2} = 6$ liaisons simples P-P .

b. L'énergie molaire de cohésion intramoléculaire est égale à l'énergie molaire d'atomisation :

$$E_{\text{at}}(\text{P}_4) = 6 D_{\text{P-P}} = 1392 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3. L'énergie molaire de cohésion intermoléculaire du phosphore blanc est égale à son énergie molaire de sublimation :

$$E_{\text{sub, mol}} = E_{\text{sub, mass}} \cdot M = 129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } E_{\text{at}} / E_{\text{sub}} \approx 11.$$

17. 1. Énergie thermique nécessaire pour vaporiser m g d'éthanol à $78,5 \text{ }^\circ\text{C}$: $e_1 = E_{\text{vap}} \frac{m}{M} = 13,9 \text{ kJ}$.

2. Énergie thermique nécessaire pour faire passer m g d'éthanol liquide de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ à $78,5 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$e_2 = \frac{m}{M} \cdot C \cdot \Delta T = 509 \text{ J} = 0,51 \text{ kJ}.$$

3. Énergie thermique nécessaire pour vaporiser $15,0 \text{ g}$ d'éthanol initialement à $20 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$e = e_1 + e_2 = 14,4 \text{ kJ}.$$

18. 1. A : éthanol : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$;

B : $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$. A et B n'ont pas le même groupe caractéristique. Ce sont des isomères de fonction : B est un éther-oxyde, le méthoxyméthane.

2. $E_{\text{at}}(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H})$

$$= 5 D_{\text{CH}} + D_{\text{C-C}} + D_{\text{C-O}} + D_{\text{OH}} = 3239 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$E_{\text{at}}(\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3) = 6 D_{\text{CH}} + 2 D_{\text{C-O}} = 3202 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Les énergies d'atomisation d'isomères de fonction sont différentes.

3. L'énergie *molaire* de cohésion de l'alcool A est de $42,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'énergie *molaire* de cohésion du liquide B est de $22,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les liaisons intermoléculaires sont beaucoup plus fortes entre les molécules d'alcool qu'entre les molécules d'éther-oxyde.

4. Sous une pression donnée, la température d'ébullition d'une espèce est d'autant plus élevée que les interactions entre les molécules de liquide sont fortes : la température d'ébullition de B est très inférieure à celle de A : $-23,7 \text{ }^\circ\text{C}$.

19. 1. A, B et C ont la même formule brute : C_6H_{12} . A est un isomère de position de B ; C est un isomère de fonction de A et B .

2. Hexène : $E_{\text{at}} = 12 D_{\text{CH}} + 4 D_{\text{C-C}} + D_{\text{C=C}} = 6975 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cyclohexane : $E_{\text{at}} = 12 D_{\text{CH}} + 6 D_{\text{C-C}} = 7050 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. Des isomères de position ont même énergie d'atomisation alors que des isomères de fonction ont des énergies d'atomisation différentes.

20. 1. Butan-1-ol : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$;
 éther éthylique : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

2. On calcule l'énergie *molaire* de cohésion intermoléculaire de l'alcool :

$$E_{\text{coh, mol}} = E_{\text{coh, mass}} \cdot M = 43,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Le liquide dont les liaisons intermoléculaires sont les plus fortes est celui dont l'énergie *molaire* de cohésion intermoléculaire est la plus forte : c'est le butan-1-ol.

La température d'ébullition du butan-1-ol ($118 \text{ }^\circ\text{C}$) est très supérieure à celle de l'éther éthylique ($34,6 \text{ }^\circ\text{C}$) : or, la température d'ébullition d'une espèce, sous une pression donnée, est d'autant plus élevée que les interactions entre les molécules de liquide sont fortes : les résultats concernant les températures d'ébullition et les liaisons intermoléculaires sont donc cohérents.

3. Le liquide ayant la plus forte énergie *molaire* de cohésion intermoléculaire, le butan-1-ol, est celui dont la viscosité la plus forte.

Or la viscosité d'une espèce traduit la difficulté qu'ont les molécules à se déplacer les unes par rapport aux autres ; elle est donc d'autant plus élevée que les interactions entre les molécules de liquide sont fortes : les résultats concernant la viscosité et les liaisons intermoléculaires sont donc cohérents.

4. Glycérol $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$. Comme on l'a noté en **2.** et **3.**, une température d'ébullition élevée et une forte viscosité traduisent l'existence de liaisons intermoléculaires fortes.

Sur le plan structural, on peut remarquer que :

- la cohésion intermoléculaire est plus forte quand la molécule comporte un groupe OH que quand elle n'en comporte pas (cf. 1.).
- la cohésion intermoléculaire augmente avec le nombre de groupes OH que comporte la molécule (cf. 4.).

La présence de groupes OH est donc à l'origine de liaisons intermoléculaires très fortes.

21. 1. $E_{\text{coh}} = E_{\text{vap, mol}} = e_{\text{vap}} \cdot M$
 $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$.

2. 3. Voir tableau ci-dessous.

4. Un liquide se vaporise lorsque l'énergie d'agitation thermique est de l'ordre du 1/10 de son énergie cohésion intermoléculaire.

5. Pour CS_2 : $T_{\text{éb}} = 319 \text{ K}$.

Donc : $E_{\text{coh}} \approx 10 R \cdot T_{\text{éb}} = 26,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

22. 1. *Cluster* : agrégat d'atomes.

Spectromètre de masse : appareil permettant de sélectionner des faisceaux de particules chargées en vue d'en déterminer la masse.

Fragmentation : action de casser un objet en morceaux.

2. a. Formule électronique de l'atome d'hélium He : $1s^2$

L'élément hélium se trouve dans la 18^e colonne de la Classification périodique des éléments ; celle des gaz nobles : la réactivité des atomes d'hélium est quasi nulle.

b. Le système ne comporte que les éléments hélium (inerte chimiquement) et carbone : l'espèce de masse molaire $720 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ est donc constituée de carbone.

Sa formule est C_n avec $n = \frac{M(\text{molécule})}{M_{\text{C}}} = \frac{720}{12} = 60$.

3. L'énergie de cohésion intramoléculaire est, l'énergie mise en jeu lors de l'atomisation : il faut donc atomiser la molécule c'est-à-dire réaliser la transformation : $\text{C}_{60}(\text{g}) \longrightarrow 60 \text{ C}(\text{g})$.

4. a. Un atome de carbone trigonal est un atome qui est lié à trois autres atomes ; il établit 2 liaisons simples et une liaison double.

b. Chaque atome de carbone forme 2 liaisons simples C—C et une liaison double C=C ; chacune de ces liaisons est commune à 2 atomes : la molécule C_{60} comporte $\frac{60 \times 2}{2} = 60$ liaisons simples C—C et $\frac{60 \times 1}{2} = 30$ liaisons doubles C=C.

c. L'énergie théorique de cohésion intramoléculaire est donc : $E_{\text{at, th}}(\text{C}_{60}) = 60 D_{\text{C-C}} + 30 D_{\text{C=C}}$.

$E_{\text{at, th}}(\text{C}_{60}) = 60 \times 345 + 30 \times 615 = 39 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

d. Il faut fournir plus d'énergie pour atomiser la molécule réelle de C_{60} : celle-ci est donc plus stable. L'énergie de stabilisation est :

$(40 190 - 39 150) = 1 040 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

23. 1. a. La distance intermoléculaire moyenne est la distance moyenne séparant 2 molécules.

$a = \sqrt[3]{\frac{V_{\text{m}}}{N_{\text{A}}}} = \left(\frac{V_{\text{m}}}{N_{\text{A}}}\right)^{1/3}$.

b. Volume molaire du méthane liquide : $V_{\text{m}} = \frac{M}{\mu}$

d'où : $a = \left(\frac{M}{\mu \cdot N_{\text{A}}}\right)^{1/3}$ soit $a_1 = 396 \text{ pm}$.

c. Volume molaire du méthane gazeux à -162°C sous la pression de 101,3 kPa : $V_{\text{m}} = \frac{R \cdot T}{p} = 9,1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.

Distance intermoléculaire moyenne dans le gaz. $a_{\text{g}} = 2,47 \times 10^3 \text{ pm}$.

d. $a_1 / d = 1,3$; $a_{\text{g}} / d = 8,4$.

e. L'énergie molaire de cohésion du liquide est égale à son énergie molaire de vaporisation :

$E_{\text{vap, mol}} = E_{\text{vap, mol}} \cdot M = 8,16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'énergie molaire de cohésion de la molécule de méthane est égale à son énergie molaire de vaporisation :

$E_{\text{at}} = 4 D_{\text{CH}} = 1 660 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. Le volume V_{g} occupé par le gaz correspondant à un volume V_{l} de liquide est : $V_{\text{g}} = \frac{V_{\text{l}} \cdot \mu}{M} \cdot \frac{R \cdot T}{p}$.

Le gain de place apporté par la liquéfaction du gaz est $\Delta V = V_{\text{g}} - V_{\text{l}} = V_{\text{l}} \cdot \left(\frac{\mu}{M} \cdot \frac{R \cdot T}{p} - 1\right) = 82,7 \times 10^3 \text{ m}^3$.

a. Le transfert thermique a *naturellement* lieu des zones chaudes vers les zones froides donc du milieu extérieur vers le liquide.

b. La vaporisation a lieu à température constante puisque le liquide et le gaz sont en équilibre. Soit ΔV_{l} le volume de liquide vaporisé pendant la durée Δt ; par jour $\Delta V_{\text{l}} \approx 130 \text{ m}^3$.

La puissance thermique moyenne transférée au liquide est $P_{\text{th}} = \frac{\Delta V_{\text{l}} \cdot \mu \cdot E_{\text{vap}}}{M \cdot \Delta t}$; $P_{\text{th}} = 325 \text{ kW}$.

4. Pour regazéifier le chargement du méthanier et obtenir le méthane à 20°C sous 101,3 kPa, on procède en deux temps :

Tableau **21. 2. 3.**

Espèce	dichlore Cl_2	propane C_3H_8	méthoxyméthane CH_3OCH_3	oxyde de diazote N_2O	dioxyde de soufre	méthanethiol CH_3SH	SiH_2Cl_2	CF_2ClBr
$M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	71	44	46	44	64,1	48,1	101,1	165,4
$\theta_{\text{éb}}(^{\circ}\text{C})$	-34,1	-43	-24,8	-88,5	-10,1	5,9	8,4	-4
$e_{\text{vap}}(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	287,8	425,3	467	376	389,4	510,2	249,1	137,3
$E_{\text{coh}}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	20,43	18,71	21,48	16,54	24,96	24,54	25,18	22,71
$T_{\text{éb}}(\text{K})$	238,9	230	248,2	184,5	262,9	278,9	281,4	269
$E_{\text{coh}} / R \cdot T_{\text{éb}}$	10,3	9,8	10,4	10,8	11,4	10,6	10,8	10,2

Vaporisation du liquide à $-162\text{ }^\circ\text{C}$ avec un transfert thermique $Q_1 = \frac{V_1 \cdot \mu \cdot E_{\text{vap}}}{M} = 28,1 \times 10^{12}\text{ J}$.

Réchauffement du gaz de $-162\text{ }^\circ\text{C}$ à $20\text{ }^\circ\text{C}$, avec un transfert thermique $Q_2 = \frac{V_1 \cdot \mu}{M} \cdot C \cdot \Delta T = 22,6 \times 10^{12}\text{ J}$.

Bilan : $Q = Q_1 + Q_2 = 50,7 \times 10^{12}\text{ J}$.

Exercices complémentaires

Énoncés

1. Comparer des énergies de cohésion intramoléculaire

1. On considère les molécules de pent-1-ène et de cyclopentane. Établir leur formule semi-développée. Quelle relation existe-t-il entre elles ?

2. Déterminer et comparer leurs énergies molaires d'atomisation puis de cohésion intramoléculaire.

Données : $D_{\text{CH}} = 415\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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

$D_{\text{C}=\text{C}} = 615\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. Comparer des énergies de cohésion intramoléculaire

1. Établir les formules semi-développées des molécules de butane et de 2-méthylpropane. Quelle relation existe-t-il entre elles ?

2. Déterminer et comparer leurs énergies molaires d'atomisation puis de cohésion intramoléculaire.

Données : $D_{\text{C}-\text{C}} = 345\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $D_{\text{CH}} = 415\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. Déterminer une énergie de cohésion intramoléculaire

1. Les énergies molaires de cohésion des molécules de méthane et d'eau sont respectivement de $1\ 660$ et $926\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Déterminer les énergies de liaison $D_{\text{C}-\text{H}}$ et $D_{\text{O}-\text{H}}$.

2. L'énergie molaire de cohésion de la molécule de méthanol est de $2\ 064\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. En déduire l'énergie de liaison D_{CO} .

3. Déduire, des résultats précédents, les énergies molaires d'atomisation des molécules d'éthanol et de méthoxyméthane $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$. Comparer les résultats obtenus.

4. Déterminer des distances intermoléculaires

1. Rappeler la définition de la distance intermoléculaire moyenne.

2. La masse volumique du diazote liquide est de $809\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. En déduire la distance intermoléculaire moyenne dans le diazote liquide.

3. Le diazote liquide est en équilibre avec sa vapeur à $-195,8\text{ }^\circ\text{C}$, sous $101,3\text{ kPa}$. En considérant cette vapeur comme un gaz parfait, déterminer la distance intermoléculaire moyenne dans le diazote gazeux.

4. Comparer ces deux distances au diamètre moléculaire du diazote, $d = 300\text{ pm}$. Conclusion ?

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

5. Déterminer des distances intermoléculaires

1. La masse volumique du méthanol liquide est de $792\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. En déduire la distance intermoléculaire moyenne dans le méthanol liquide.

2. Le méthanol liquide est en équilibre avec sa vapeur à $64,7\text{ }^\circ\text{C}$, sous $101,3\text{ kPa}$. En considérant cette vapeur comme un gaz parfait, déterminer la distance intermoléculaire moyenne dans le méthanol gazeux.

3. Comparer ces deux distances au diamètre moléculaire du méthanol, $d = 340\text{ pm}$. Conclusion ?

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

6. Établir l'influence de la température

Sous la pression de $101,3\text{ kPa}$, l'octane $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ fond à $-56,8\text{ }^\circ\text{C}$ et bout à $125,7\text{ }^\circ\text{C}$.

Sous quel(s) état(s) est-il à : $0\text{ }^\circ\text{C}$? $-80\text{ }^\circ\text{C}$? $100\text{ }^\circ\text{C}$? $150\text{ }^\circ\text{C}$? $-56,8\text{ }^\circ\text{C}$? $125,7\text{ }^\circ\text{C}$?

7. Énergies de cohésion d'un liquide

1. L'énergie *massique* de cohésion intramoléculaire du diazote liquide est de $198,4\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. En déduire l'énergie *molaire* de cohésion du diazote liquide.

2. Comparer l'énergie molaire de cohésion du liquide et l'énergie molaire de cohésion de la molécule.

Données : $D_{\text{N}=\text{N}} = 945\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

8. Énergies de cohésion d'un liquide

1. L'énergie *massique* de vaporisation du tétrachloroéthène liquide est de $34,7\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. En déduire l'énergie *molaire* de cohésion du liquide.

2. Comparer l'énergie molaire de cohésion *intermoléculaire* du liquide et l'énergie des liaisons de la molécule.

Données : $D_{\text{C}=\text{C}} = 615\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$D_{\text{C}-\text{Cl}} = 327\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

9. Énergies de cohésion d'un liquide

1. Pour vaporiser $10,0\text{ mL}$ de méthanol, il faut lui fournir une énergie $e = 8,54\text{ kJ}$. En déduire l'énergie molaire de cohésion intermoléculaire du méthanol liquide.

2. Calculer l'énergie molaire de cohésion de la molécule.

3. Comparer ces deux énergies molaires de cohésion.

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

$D_{\text{O}-\text{H}} = 463\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D_{\text{C}=\text{O}} = 356\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La masse volumique du méthanol liquide est de $792\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

10. Énergie d'atomisation des cyclanes

1. On appelle *cyclanes* les hydrocarbures saturés dont la molécule présente un cycle carboné. Quelle est la formule brute d'un cyclane dont la molécule comporte n atomes de carbone ?

2. Montrer que l'énergie molaire d'atomisation d'un cyclane, E_{at} , est une fonction simple du nombre d'atomes de carbone de la molécule, n .

3. Exprimer numériquement E_{at} en fonction de n .

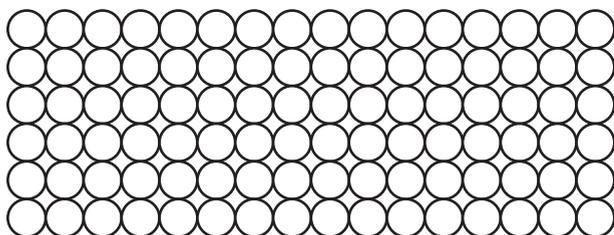
Données : $D_{\text{C}-\text{C}} = 345\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D_{\text{CH}} = 415\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

11. Haute atmosphère

- À 1 000 km d'altitude, les principaux constituants de l'atmosphère terrestre sont l'hélium et le monoxygène O. Écrire les formules électroniques de ces atomes. Sous quelle forme rencontre-t-on les éléments correspondants dans les basses couches de l'atmosphère ?
- À 1 000 km d'altitude, la température moyenne est proche de 1 400 K. Évaluer l'énergie d'agitation thermique dans ces conditions ; peut-on envisager que ce phénomène soit à l'origine de l'existence du monoxygène O ?
- Quel autre phénomène intervient à cette altitude ? Pourquoi n'intervient-il pas dans les basses couches de l'atmosphère ?

12. Ordre dans les cristaux

Si on assimile les molécules à des sphères, on peut considérer que le schéma ci-dessous est la représentation d'une face cristalline.



- Quel est le nombre de molécules entourant une molécule donnée dans ce plan ?
- Mettre en évidence le caractère *anisotrope* de cette disposition.
- Montrer que la distance entre les centres de deux atomes s'exprime simplement à partir de l'arête du carré et de 2 nombres entiers. Montrer que cette relation traduit l'existence d'un ordre à grande distance.

13. Interactions

- Quelles sont les interactions responsables de la cohésion :
 - d'un atome ?
 - d'une molécule ?
 - d'un noyau ?
 - d'une planète ?
 - d'un liquide ?

Corrigés

- Pent-1-ène : $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$; cyclopentane : $(\text{CH}_2)_5$.
Les deux molécules sont des isomères de fonction.
 - Pent-1-ène : $E_{\text{at}} = 10 D_{\text{CH}} + 3 D_{\text{C}-\text{C}} + D_{\text{C}=\text{C}} = 5\,800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 $(\text{CH}_2)_5$: $E_{\text{at}} = 10 D_{\text{CH}} + 5 D_{\text{C}-\text{C}} = 5\,875 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - Le butane $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ et le 2-méthylpropane $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ sont des isomères de chaîne.
 - L'énergie molaire d'atomisation d'une molécule est égale à son énergie molaire de cohésion intramoléculaire.
Pour les deux molécules : $E_{\text{at}} = 10 D_{\text{CH}} + 3 D_{\text{C}-\text{C}}$; $E_{\text{at}}(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 5\,185 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Les énergies d'atomisation d'isomères de chaîne sont égales puisque les deux molécules comportent exactement les mêmes liaisons.

- $D_{\text{C}-\text{H}} = E_{\text{at}}(\text{CH}_4) / 4 = 415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $D_{\text{O}-\text{H}} = E_{\text{at}}(\text{H}_2\text{O}) / 2 = 463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - $E_{\text{at}}(\text{CH}_3-\text{O}-\text{H}) = 3 D_{\text{CH}} + D_{\text{C}-\text{O}} + D_{\text{OH}}$;
 $D_{\text{C}-\text{O}} = E_{\text{at}}(\text{CH}_3\text{OH}) - 3 D_{\text{CH}} - D_{\text{OH}} = 356 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - $E_{\text{at}}(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}) = 5 D_{\text{CH}} + D_{\text{C}-\text{C}} + D_{\text{C}-\text{O}} + D_{\text{OH}} = 3\,239 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 $E_{\text{at}}(\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3) = 6 D_{\text{CH}} + 2 D_{\text{C}-\text{O}} = 3\,202 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les énergies d'atomisation d'isomères de fonction sont différentes puisque les deux molécules ne comportent pas exactement les mêmes liaisons.

- N_2 liquide : $a_{\text{liq}} = \left(\frac{M}{\mu \cdot N_A} \right)^{1/3} = 386 \text{ pm}$
 - N_2 vapeur à $-195,8 \text{ }^\circ\text{C}$, sous $101,3 \text{ kPa}$:
 $a_{\text{gaz}} = \left(\frac{R \cdot T}{p \cdot N_A} \right)^{1/3} = 2,19 \text{ nm} = 2,19 \times 10^3 \text{ pm}$.
 - $a_{\text{liq}} / d \approx 1,3$ et $a_{\text{gaz}} / d \approx 7,3$.
 - $M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
liquide : $a_{\text{liq}} = \left(\frac{M}{\mu \cdot N_A} \right)^{1/3} = 407 \text{ pm}$.
 - CH_3OH gaz à $64,7 \text{ }^\circ\text{C}$, sous $101,3 \text{ kPa}$:
 $a_{\text{gaz}} = \left(\frac{R \cdot T}{p \cdot N_A} \right)^{1/3} = 3,6 \text{ nm} = 3,6 \times 10^3 \text{ pm}$.
 - $a_{\text{liq}} / d \approx 1,2$ et $a_{\text{gaz}} / d \approx 10$.
 - $0 \text{ }^\circ\text{C}$: liquide ; $-80 \text{ }^\circ\text{C}$: solide ; $100 \text{ }^\circ\text{C}$: liquide ; $150 \text{ }^\circ\text{C}$: vapeur ; $-56,8 \text{ }^\circ\text{C}$: solide et liquide ; $125,7 \text{ }^\circ\text{C}$: liquide et vapeur.

- $E_{\text{vap/mol}} = e_{\text{vap/mass}} \cdot M = 5,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - L'énergie molaire de cohésion de la molécule est égale à 170 fois l'énergie molaire de cohésion du liquide.
Cette valeur est particulièrement élevée car le diazote a une molécule très stable et que les interactions intermoléculaires sont de plus très faibles.

- Le tétrachloroéthène C_2Cl_4 a une masse molaire de $166 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$E_{\text{vap/mol}} = e_{\text{vap/mass}} \cdot M = 6,28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2. D_{\text{C}=\text{C}} \approx 98 E_{\text{vap/mol}} ; D_{\text{C}-\text{C}} \approx 52 E_{\text{vap/mol}}$$

$$9. 1. E_{\text{vap/mol}} = e \cdot \frac{M}{V \cdot \mu} = 8,54 \times \frac{32}{1,0 \times 0,792} = 34,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- L'énergie molaire de cohésion de la molécule est égale à son énergie d'atomisation :

$$E_{\text{at}}(\text{CH}_3-\text{O}-\text{H}) = 3 D_{\text{CH}} + D_{\text{C}-\text{O}} + D_{\text{OH}} = 2\,064 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- L'énergie molaire de cohésion de la molécule est égale à 170 fois l'énergie molaire de cohésion du liquide.

Remarque : ce rapport augmente avec la taille de la molécule pour un type de molécule donné.

- La formule brute des cyclanes est C_nH_{2n} , que le cycle porte des chaînes latérales saturés ou non.

$$2. E_{\text{at}}(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = 2n D_{\text{C}-\text{H}} + n D_{\text{C}-\text{C}}$$

$$E_{\text{at}}(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = (2 D_{\text{CH}} + D_{\text{C}-\text{C}}) \cdot n$$

E_{at} est une fonction affine du nombre n d'atomes de carbone de la molécule.

$$3. E_{\text{at}}(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = 1\,175 \cdot n \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

11. 1. He : K^2 ; L'hélium est un gaz noble qui n'a aucune tendance à s'associer avec d'autres atomes : il reste donc monoatomique à toutes les altitudes.

O : $K^2 L^6$; l'élément oxygène a tendance à établir deux liaisons pour obtenir un octet électronique : dans les basses couches de l'atmosphère, il existe sous la forme de molécules diatomiques O_2 .

2. L'énergie d'agitation thermique à la température T est de l'ordre de $R \cdot T$.

À 1,4 kK, $R \cdot T \approx 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'énergie nécessaire pour dissocier une molécule O_2 est, par définition, $D_{O=O} = 498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Dans ces conditions : $R \cdot T \ll D_{O=O}$. L'agitation thermique ne peut donc pas provoquer la dissociation des molécules O_2 en monoxygène O.

3. Le rayonnement ultraviolet est à l'origine de la dissociation des molécules O_2 . Ce phénomène n'intervient pas dans les basses couches de l'atmosphère car le rayonnement UV a été filtré par la couche d'ozone située à 25 km d'altitude environ.

12. 1. Chaque molécule a 8 voisins dans ce plan.

2. On trace une demi-droite à partir du centre d'un atome du plan : selon la demi-droite tracée, elle passe par le centre d'un nombre variable de sphères.

3. Soit a la distance entre les centres de deux molécules en contact.

La distance d entre les centres de deux molécules quelconques appartenant au plan considéré peut s'écrire (k et l étant deux entiers relatifs) : $\vec{d} = k \cdot a \cdot \vec{e}_x + l \cdot a \cdot \vec{e}_y$ soit $d = a \cdot \sqrt{k^2 + l^2}$

À partir de a , il est possible de déterminer l'emplacement de tous les atomes du plan, aussi éloignés soient-ils de l'atome choisi pour origine : cette relation traduit l'existence d'un ordre à grande distance.

13. a. d'un atome : électromagnétique **b.** d'une molécule : électromagnétique **c.** d'un noyau : nucléaire faible ; **d.** d'une planète : gravitationnelle ; **e.** d'un liquide : électromagnétique.

Ouvrages

- *Chimie PCSI tome II, H-Prépa*, A. DURUPHTY, M. GIACINO, A. JAUBERT, C. MESNIL, Hachette, 2003. Le chapitre 1 est consacré à l'Application du Premier Principe de la Thermodynamique à la Chimie.
- *Chimie Physique II*, G.M. BARROW, Masson. Les chapitres 18 et 19 sont consacrés respectivement aux cristaux et aux liquides.
- *Encyclopédia Universalis* : article « État liquide ».

Revues

- « Simulation de la structure des états solide et liquide à l'aide de billes d'acier », J.-P. MICHEL, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 704, p. 617, mai 1988.
- « L'ordre et le désordre dans la matière », Ch. RUHLA, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 780, p. 21, mai 1996.
- La rubrique « expériences du mois » a présenté d'excellentes idées d'expériences :
 - « La taille des molécules », R. LEHOUCQ, *Pour la Science*, n° 259, mai 1999.
 - « Pertes thermiques », R. LEHOUCQ, J.-M. COURTY, *Pour la Science*, n° 281, mars 2000.
 - « Marcher sur l'eau », C. LOURET, *Pour la Science*, n° 245, mai 1998 : solides ou liquides ?
 - « Bateau à savon », M. SANAHAN, *Pour la Science*, n° 244, février 1998 : à propos des forces de surface.

Sites internet

- <http://www.Larecherche.fr>
- <http://www.pourlascience.com> : certains des articles signalés ci-dessus peuvent être chargés en ligne.

Effets thermiques liés aux transformations de la matière

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

III. L'énergie au quotidien : cohésion de la matière et les aspects énergétiques de ses transformations

Objectifs

L'objectif de cette partie est d'établir une comparaison entre molécules isolées (gazeuses) et assemblages de molécules (liquides ou solides) et de situer les ordres de grandeur des valeurs de l'énergie associée à leurs transformations.

Plus largement l'enseignement de chimie doit permettre de développer chez les élèves une véritable culture scientifique ; les élèves sont mis en situation de questionnement et de recherche au sujet de quelques grands problèmes liés aux choix énergétiques collectifs ou individuels, tout en donnant à l'enseignant une grande liberté pédagogique dans ses choix. À travers l'étude des rejets liés aux combustions, les élèves prennent conscience des problèmes liés au traitement des déchets. C'est l'occasion de renforcer l'éducation des élèves à la sécurité et à l'évaluation des risques.

Contenus

2. Les transformations de la matière : aspects énergétiques et effets thermiques associés

- Réactions chimiques.
- Changements d'état.

3. Énergie et société : quelques applications des effets thermiques

- Transport et chauffage dans la vie quotidienne : techniques, enjeux et conséquences sur l'environnement.

Connaissances et savoir-faire exigibles

- Connaître la définition de l'énergie de liaison D_{AB} .
- Savoir que l'énergie de cohésion de solides ou de liquides composés de molécules est un ordre de grandeur plus faible qu'une énergie de liaison intramoléculaire.

– Pour une réaction de combustion mettant en jeu des espèces chimiques à l'état gazeux, déterminer l'énergie libérée, ΔE , pour une mole de combustible à partir des énergies de liaison.

Exemples d'activités

- Observation d'effets thermiques associés à des transformations chimiques (combustion, réactions acido-basiques, d'oxydoréduction ou de dissolution) et à des changements d'état.
- *Détermination, par comparaison, d'une énergie libérée au cours d'une réaction de combustion ou transférée au cours d'un changement d'état.*
- Applications dans la vie quotidienne des effets thermiques associés aux réactions chimiques et aux changements d'état.
- Moteurs à explosion et carburants.
- Centrales thermiques à flamme.
- Après avoir vu en chimie organique les nombreuses possibilités de transformations des pétroles, la question peut être reprise en termes de : faut-il brûler ou transformer les pétroles ?

Commentaires

Les calculs relatifs aux énergies de liaison sont limités aux réactions de combustion d'espèces chimiques à l'état gazeux. L'analyse des autres situations est plus délicate. La détermination expérimentale d'une énergie libérée au cours d'une réaction de combustion se fait par comparaison à l'énergie dégagée par effet Joule pour chauffer de manière identique la même quantité d'eau. La même démarche est utilisée pour la détermination de l'énergie échangée au cours d'un changement d'état. L'objectif est de comparer une énergie de combustion à celle mise en jeu au cours du changement d'état d'une mole d'espèce chimique. Il ne s'agit, en aucune façon, de faire de la calorimétrie classique.

De nombreuses activités peuvent être proposées par l'enseignant concernant les applications des effets thermiques liés aux combustions. Le choix de ces activités est réalisé selon les possibilités locales (visites d'usine, de centrales, de centres de traitement des déchets, etc.) et les ressources existantes (vidéo, cédéroms, etc.). Il n'y a pas de connaissances et savoir-faire exigibles, l'objectif étant une formation à la citoyenneté, et non une accumulation supplémentaire de savoir.

Activités préparatoires

A. Une réaction chimique peut-elle libérer de l'énergie ?

- Solution concentrée de sulfate de cuivre(II) ($\approx 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- Poudre de zinc.
- Thermomètre.
- Agitateur.
- Béchers.
- Papier bullé.

Cours

> Activité 1

- Thermomètre.
- Agitateur en verre.
- Spatule.
- Bécher contenant 16 g d'hydroxyde de baryum hydraté, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, solide encore appelé *baryte hydratée*.
- Bécher contenant 8 g de thiocyanate d'ammonium solide NH_4SCN .

> Activité 2

- Solution concentrée de sulfate de cuivre(II) ($\approx 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- Poudre de zinc.
- 2 thermomètres.
- 2 agitateurs.
- Béchers.
- Papier bullé.

> Activité 3

- Thymol (2-isopropyl-3-méthylphénol) en paillettes.
- Tube à essais.
- Bécher.
- Plaque chauffante.
- Thermomètre.
- Agitateur.

Rechercher et expérimenter

2.1 Échauffement de l'eau grâce à l'énergie électrique

- Éprouvette de 100 mL.
- Eau refroidie à 10 °C au-dessous de la température ambiante.
- Boîte en acier ou en aluminium de 250 mL.
- Balance au 1/100 g pouvant supporter 300 g.
- Support avec noix et pinces.
- Trépied.
- Thermomètre.
- Agitateur.
- Chronomètre.
- Thermoplongeur de puissance connue.
- Cylindre de carton plus large et plus haut que la boîte métallique et reposant sur 3 bouchons : elle joue le rôle de cheminée en assurant une bonne circulation d'air et en réduisant les pertes thermiques latérales.

2.2 Échauffement de l'eau grâce à l'énergie de combustion

Le montage est le même que ci-dessus mais le chauffage est assuré par la combustion de la bougie.

- Petite bougie fixée sur un support.

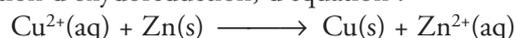
Il faut éviter si possible la combustion incomplète de la vapeur de bougie, qui se manifeste par un dépôt de suie sur le fond du récipient : pour cela, choisir des bouchons assez hauts et faire en sorte que la flamme ne s'écrase pas trop sur le fond du récipient.

Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

A. Une réaction chimique peut-elle libérer de l'énergie ?

1. La disparition de la couleur bleue montre que l'ion $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ est consommé ; le dépôt rougeâtre est constitué de cuivre métal. La solution est donc le siège de la réaction d'oxydoréduction, d'équation :

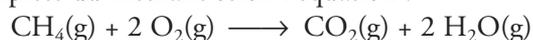


2. Le verre étant mauvais conducteur de la chaleur, le transfert thermique vers le milieu extérieur est négligeable au cours de la transformation.

3. L'élévation de température observée est donc due à un processus interne au système, la réaction chimique.

B. Quelle est l'origine de l'énergie de réaction ?

1. La réaction, qui se déroule dans le brûleur olympique est, si l'arrivée d'air est suffisante, la combustion complète du méthane selon l'équation :



2. D'après les formules des différentes espèces, on peut considérer, *formellement*, que le passage des réactifs aux produits nécessite :

- la rupture de quatre moles de liaisons $\text{C}-\text{H}$ et deux moles de liaisons $\text{O}=\text{O}$;

- puis la formation des produits grâce à l'établissement de deux moles de liaisons $\text{C}=\text{O}$ et de quatre moles de liaisons $\text{O}-\text{H}$.

Cours

1. Quels sont les effets thermiques d'une transformation chimique ?

1.1 Réaction exothermique cf. *Activité A*

Si l'on souhaite diminuer les pertes thermiques, on peut utiliser deux béchers de tailles différentes, le plus petit entouré de plastique bullé étant placé dans le plus grand : on obtient ainsi un calorimètre convenable.

Il est indispensable de maintenir l'agitation : en son absence, il se forme assez rapidement un dépôt de cuivre qui recouvre la couche de poudre de zinc et empêche le contact entre les réactifs. Il est facile de montrer ce phénomène : si on arrête l'agitation, la température cesse de s'élever ; elle croît à nouveau si on agit à nouveau.

Si l'on veut mettre en évidence la consommation des ions Cu^{2+} par décoloration de la solution, il faut se placer en excès de zinc : pour 50 mL de solution de sulfate de cuivre(II) à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il faut au moins 3,3 g de zinc. La réaction est achevée en 5 min environ et la variation de température atteint alors $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (de 20 à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ environ).

Interprétation

L'interprétation des phénomènes observés s'appuie sur la quasi absence de transfert thermique due à la mauvaise conductibilité thermique du verre et de l'air.

On peut profiter de cet exemple qui met en jeu des transferts électroniques pour souligner que l'énergie interne chimique correspond aux interactions électromagnétiques au niveau des atomes.

On notera que la nature exo- ou endothermique d'une réaction chimique ne préjuge en rien de l'existence de transferts thermiques entre le système et le milieu extérieur. Ces transferts thermiques dépendent de la nature des parois qui délimitent le système.

1.2 Réaction endothermique

Activité 1

Préparer les quantités de réactifs avant le cours ; les mélanger au moment de l'expérience en homogénéisant bien le mélange.

La réaction d'équation :



est une réaction acide-base entre solides ; un peu de l'ammoniac formé peut se dégager ; éviter de le respirer. Une fois la température stabilisée (elle peut descendre jusqu'à $-20 \text{ }^\circ\text{C}$), placer le mélange sous la hotte après l'avoir dilué à l'eau.

Interprétation

La diminution de la température montre que le processus qui se déroule à l'intérieur du système, la réaction chimique, est endothermique.

1.3 Énergie de réaction ; convention de signe

On parle d'*énergie de réaction* et non de *chaleur de réaction*, ce qui est plus logique puisque une réaction peut se dérouler sans transfert thermique vers l'extérieur.

Grâce aux exemples des *activités 1* et *2*, l'algébrisation des énergies de réaction se fait naturellement : on s'appuie sur la conservation de l'énergie d'un système isolé et sur la relation entre température et agitation thermique.

Cette convention de signe est compatible avec la convention générale utilisée en Physique : le système étant défini, tous les transferts (matière, énergie, charge, ...) sont comptabilisés pour celui-ci : le sens *conventionnel* des transferts peut être visualisé par une flèche allant DE L'EXTÉRIEUR VERS LE SYSTÈME. Le signe de la quantité transférée donne le sens *réel* du transfert considéré.

1.4 Énergie de réaction et avancement

Bien que le programme ne le prévoit pas explicitement, il nous a paru indispensable de mettre en évidence *expérimentalement* la relation entre énergie de réaction et avancement.

Activité 2

Interprétation

L'interprétation de cette expérience nécessitant la connaissance de la notion de capacité calorifique, nous avons donné une définition simple de cette quantité : *La capacité thermique d'un système est le quotient de l'énergie thermique fournie à ce système par la variation de température qui en résulte en l'absence de changement d'état et de réaction chimique.*

À ce niveau, il est inutile de distinguer les capacités à volume constant et sous pression constante, d'autant plus que pour les phases condensées, ces deux quantités sont très voisines.

La démarche suivie pour effectuer le bilan utilise le caractère de fonction d'état de l'énergie interne : on remplace la transformation réelle où T et x varient simultanément par une transformation fictive en 2 étapes au cours desquelles un seul des paramètres varie : déroulement de la réaction à T constant qui s'accompagne de $\Delta U_1 = \Delta E_{\text{chim}}$ puis échauffement sans réaction chimique qui s'accompagne de $\Delta U_2 = \Delta E_{\text{th}} = C \cdot \Delta T$.

1.5 Énergie molaire de réaction

Cette notion fait intervenir la notion d'avancement d'une réaction ; il est donc fondamental que les élèves prennent l'habitude d'écrire d'abord l'équation de la réaction considérée.

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. Elle s'exprime en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ *i.e.* par mole d'avancement.

1.6 Origine des énergies de réaction

La variation d'énergie chimique d'un système au cours d'une réaction chimique résulte des redistributions d'électrons au niveau des couches externes des atomes : transfert d'électrons, rupture et formation de liaisons covalentes mais aussi, si le système comporte des phases condensées, de la modification des interactions intermoléculaires.

2. Comment relier l'énergie d'une réaction aux modifications de structure ?

2.1 Combustion du méthane dans le dioxygène

On peut signaler que le chemin utilisé pour évaluer l'énergie de réaction n'est pas le chemin réel suivi par le système : la réaction de combustion ne commence pas par l'atomisation des réactifs. Une fois de plus, on utilise la propriété fondamentale des fonctions d'état : leur variation ne dépend que des états extrêmes et pas du chemin suivi pour les relier !

2.2 Généralisation

Les interactions *intermoléculaires* étant pratiquement négligeables dans les gaz :

Énergie molaire de réaction = Somme des énergies des liaisons rompues - Somme des énergies des liaisons formées

Les énergies de liaison utilisées étant des valeurs moyennes, les énergies molaires de réaction calculées par cette méthode ne sont pas très précises.

En revanche, on peut noter que si la réaction se déroule en phase condensée, il y a *simultanément* modification des interactions intra et intermoléculaires.

3. Comment varie l'énergie d'un système lors d'un changement d'état ?

3.1 Changement d'état du thymol

Activité 3

Remuer pour homogénéiser le contenu du tube lors de son chauffage comme lors de son refroidissement. Utiliser une quantité suffisante de thymol de manière à pouvoir observer clairement le palier de température lors de l'équilibre liquide-solide.

Faire remarquer qu'un transfert thermique ne s'accompagne pas toujours d'une variation de température ; dans le cas d'un corps pur à l'équilibre sous deux états physiques, un transfert thermique provoque un changement d'état à température constante, c'est-à-dire une modification des interactions intermoléculaires.

Cette propriété est caractéristique des corps purs ; pour les mélanges, les changements d'état n'ont pas lieu à température constante (cf. distillation).

3.2 Effet thermique

Il est important d'associer le caractère thermique et la variation d'ordre au cours d'un changement d'état : cela permet la mémorisation facile du signe des énergies de changements d'état.

3.4 Ordre de grandeur

Pour les corps moléculaires, les ordres de grandeur des énergies de changement d'état et de réaction sont très différents ; cela n'est plus vrai pour les métaux ou les solides covalents ou métalliques, dans lesquels il n'existe pas de molécules individuelles : ainsi la sublimation du carbone graphite nécessite $717 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et celle du cuivre $339 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4. Quelles sont les applications à la vie quotidienne ?

4.1 Transferts thermiques

Pour évaluer l'impact des réactions chimiques et des changements d'état sur le milieu extérieur, il est nécessaire de connaître certaines propriétés de ce milieu, sa capacité calorifique en particulier ; bien que le programme passe ce point sous silence, nous avons proposé un certain nombre d'exercices utilisant cette notion, qui a été rappelée dans chacun des énoncés (*exercices n° 23, 24, 25, 26, 29, 31 et 33*).

4.2 Transformation en énergie mécanique

Ce paragraphe ne peut être que descriptif car les notions de Physique nécessaires à un approfondissement ne sont pas connues des élèves.

4.3 Effets liés aux réactions de combustion

Il importe de distinguer les aspects chimique et thermique.

Effet chimique

La formation de polluants peut être réduite en modifiant les conditions dans lesquelles s'effectuent les combustions ; cependant, l'amélioration du rendement

énergétique, qui nécessite des températures de fonctionnement élevées, a pour conséquence une production accrue en oxydes d'azote NO_x .

Forçage de l'effet de serre

Quelles que soient les conditions de combustion, l'un des produits est toujours CO_2 , dont l'accumulation dans l'atmosphère provoque le forçage de l'effet de serre naturel : il est temps de sensibiliser les citoyens à ce problème.

Rechercher et expérimenter

1. L'évolution de l'atmosphère de la Terre s'accélère-t-elle ?

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

1. *ppm* : partie par million.

Anthropique : d'origine humaine.

Anaérobique : qui a lieu en l'absence d'air (ou plus précisément de dioxygène).

2. La principale origine du dioxyde de carbone est anthropique.

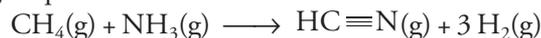
3. Un CFC est chlorofluorocarbure (ou carbone) c'est-à-dire un composé de formule $\text{C}_x\text{Cl}_y\text{F}_z$.

II. Exploitation du texte

1. Dans la première phrase, les expressions « l'azote » et « l'oxygène » désignent les corps simples N_2 et O_2 ; en effet, l'élément oxygène est présent dans le dioxyde de soufre SO_2 .

Formulation correcte : « Dans l'atmosphère primitive de la Terre, le dioxyde de carbone et le diazote prédominaient ; il y avait des traces de méthane, d'ammoniac, de dioxyde de soufre, de chlorure d'hydrogène mais pas de dioxygène. »

2. a. La réaction pouvant donner naissance à la matière organique :



b. L'énergie molaire de réaction est :

$$E_r = (3 D_{\text{C-H}} + 3 D_{\text{N-H}}) - (3 D_{\text{H-H}} + D_{\text{C}\equiv\text{N}}) \\ = + 217 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

E_r est > 0 : la réaction est endothermique.

3. Les algues océaniques ont produit « l'oxygène » (en fait du dioxygène) par synthèse chlorophyllienne. Le dioxygène était utilisé pour oxyder les composés oxydables (donc des réducteurs) contenus dans les océans anciens. Par exemple : $4 \text{Fe} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$

2. Comment évaluer une énergie de combustion ?

1. L'énergie électrique consommée lors de cette expérience est $W = P \cdot \Delta t$. Si on néglige les fuites thermiques, cette énergie a servi à chauffer l'eau et le récipient de θ_1 à θ_2 .

2. L'énergie nécessaire pour faire varier la température de l'eau et du récipient de 1°C est : $\frac{P \cdot \Delta t}{\theta_2 - \theta_1}$

2.2 Échauffement de l'eau grâce à l'énergie de combustion

3. La masse de bougie utilisée lors de cette expérience s'obtient par différence entre la masse initiale et la masse finale : $m_u = (m_1 - m_2)$.

4. a. L'énergie nécessaire pour faire varier la température de l'eau et du récipient de θ'_1 à θ'_2 est :

$$P \cdot \Delta t \cdot \left(\frac{\theta'_2 - \theta'_1}{\theta_2 - \theta_1} \right)$$

En supposant les pertes thermiques négligeables, cette énergie a été fournie par la combustion de la masse m_u de bougie. L'énergie fournie par la combustion de 1 g de bougie est donc :

$$\frac{P \cdot \Delta t}{m_u} \cdot \left(\frac{\theta'_2 - \theta'_1}{\theta_2 - \theta_1} \right)$$

b. La masse molaire de l'acide stéarique, de formule $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{CO}_2\text{H}$ est $M = 284 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'énergie molaire de combustion de l'acide stéarique est

$$E_{\text{comb}} = P \cdot \Delta t \cdot \left(\frac{\theta'_2 - \theta'_1}{\theta_2 - \theta_1} \right) \cdot \frac{M}{m_u}$$

5. a. Équation de la combustion de l'acide stéarique : $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2(\text{g}) + 26 \text{ O}_2(\text{g}) \longrightarrow 18 \text{ CO}_2(\text{g}) + 18 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$

b. Au cours de la combustion d'une mole d'acide stéarique :

– liaisons rompues : 26 liaisons $\text{O}=\text{O}$; 17 liaisons $\text{C}-\text{C}$; 35 liaisons $\text{C}-\text{H}$; 1 liaison $\text{C}-\text{O}$; 1 liaison $\text{C}=\text{O}$; 1 liaison $\text{O}-\text{H}$

– liaisons formées : 36 liaisons $\text{C}=\text{O}$ (dans CO_2) ; 36 liaisons $\text{O}-\text{H}$.

L'énergie molaire de combustion de l'acide stéarique gazeux est donc :

$$E_{\text{comb}} = (26 \times D_{\text{C}=\text{O}} + 17 D_{\text{C}-\text{C}} + 35 D_{\text{C}-\text{H}} + 1 D_{\text{C}-\text{O}} + 1 D_{\text{C}=\text{O}}) - (36 D'_{\text{C}=\text{O}} + 35 D_{\text{O}-\text{H}})$$

$$E_{\text{comb}} = (26 \times 498 + 17 \times 345 + 35 \times 415 + 356 + 743) - (36 \times 804 + 35 \times 463) = -10\,712 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. Le bilan des deux expériences peut s'exprimer par :
1^{re} expérience :

$$(m_{\text{eau}} \cdot c + C) \cdot \Delta T = m_{\text{acide}} \cdot (|E_{\text{comb}}| - E_{\text{sub}}) / M + Q_f$$

2^e expérience :

$$(m_{\text{eau}} \cdot c + C) \cdot \Delta T = P \cdot \Delta T + Q'_f$$

On a donc :

$$m_{\text{acide}} \cdot (|E_{\text{comb}}|) = [(P \cdot \Delta T + Q'_f - Q_f) \cdot M / m_{\text{acide}}] + E_{\text{sub}}$$

Or on considère en fait que : $m_{\text{acide}} \cdot |E_{\text{comb}}| = U \cdot I \cdot \Delta T$.

On a donc effectué les approximations suivantes :

– on néglige l'énergie nécessaire à la fusion et la vaporisation de l'acide stéarique consommé (énergie de sublimation $\approx 170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

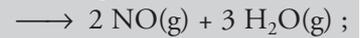
– on néglige les fuites thermiques dans les deux cas mais elles ne sont pas identiques : dans la 1^{re} expérience, l'énergie thermique est libérée par la réaction à l'extérieur de la masse d'eau et une part importante est emportée par les gaz de combustion. Dans la 2^e expérience, l'énergie thermique est libérée par effet Joule à l'intérieur de la masse d'eau et les pertes sont beaucoup plus faibles. Donc : $Q'_f - Q_f > 0$.

On trouve donc des valeurs entachées d'une *erreur systématique par défaut*.

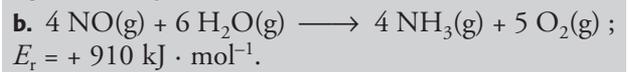
Remarque : C capacité calorifique du vase calorimétrique et de ses accessoires n'intervient pas.

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer



$$E_r = -455 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



2. La variation d'énergie chimique d'un système où 20 moles d'ammoniac ont réagi selon la réaction précédente est $E_r = 5 \times (-910) = -4\,550 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. 1. V.

2. F Lorsqu'un système *isolé* est le siège d'une réaction exothermique, sa température croît.

3. F La rupture d'une liaison est *endothermique*.



2. L'énergie molaire de réaction est :

$$E_r = (2 D_{\text{H}-\text{H}} + D_{\text{C}=\text{O}}) - (4 D_{\text{O}-\text{H}}) = -482 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. La réaction est exothermique puisque E_r est négatif.

4. 1. a. Équation de la combustion complète du propane :



2. L'énergie molaire de réaction est :

$$(8 D_{\text{C}-\text{H}} + 2 D_{\text{C}-\text{C}} + 9/2 D_{\text{O}=\text{O}}) - (6 D_{\text{O}-\text{H}} + 6 D_{\text{C}=\text{O}}) = -1\,351 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. La réaction est exothermique puisque E_r est négatif.

5. 1. a. Énergie molaire de fusion du plomb :

$$E_{\text{fus}} = e_{\text{fus}} \cdot \frac{M}{m} = 5,08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. Énergie mise en jeu lors de la solidification de 3,0 moles de plomb : $-15,24 \text{ kJ}$.

6. $Q = \frac{m}{M} \cdot E_{\text{vap}}$ soit

$$m = \frac{1\,500 \times 86,5}{18,4} = 7,05 \times 10^3 \text{ g} = 7,056 \text{ kg}$$

Exercices

1. 1. La coloration bleue qui apparaît est due aux ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$; le dépôt qui se forme est de l'argent métallique.

Équation de la réaction :



2. Les échanges du système avec le milieu extérieur sont négligeables : $\Delta U = 0$.

3. $\Delta T > 0$ donc $\Delta E_{\text{th}} > 0$ or $\Delta U = \Delta E_{\text{th}} + \Delta E_{\text{chim}} = 0$ donc $\Delta E_{\text{chim}} < 0$: la réaction est exothermique.

4. Diagramme énergétique cf. *doc.* 3 du cours.

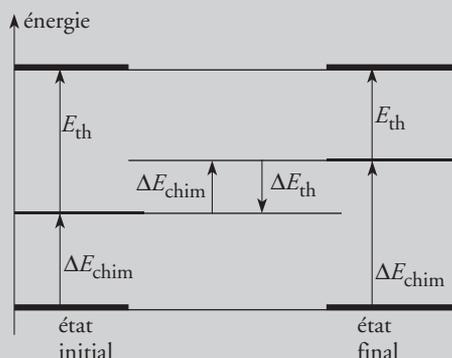
2. 1. Équation de la réaction :



2. Les échanges du système avec le milieu extérieur sont négligeables : $\Delta U = 0$.

3. $\Delta T < 0$ donc $\Delta E_{\text{th}} < 0$ or $\Delta U = \Delta E_{\text{th}} + \Delta E_{\text{chim}} = 0$ donc $\Delta E_{\text{chim}} > 0$: la réaction est endothermique.

4. Diagramme énergétique :

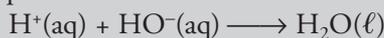


5. ΔE_{chim} est proportionnelle à x_{fin} , avancement final de la réaction ; x_{fin} est égal à la quantité de thiosulfate de sodium apporté.

Si x_{fin} est divisé par 2, il en est de même de ΔE_{chim} et donc de ΔE_{th} ; $\Delta E_{\text{th}} = C \cdot \Delta T$ où C représente la capacité calorifique du système.

Comme le volume d'eau est resté le même, C est restée pratiquement la même (en négligeant la capacité du soluté) ; si x_{fin} est divisé par 2, ΔT est alors divisé par 2 ; on a donc : $\Delta T \approx (13,6 - 19,2) / 2 = -2,8 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. 1. Équation de la réaction :



2. $\Delta T > 0$ donc $\Delta E_{\text{th}} > 0$ or $\Delta U = \Delta E_{\text{th}} + \Delta E_{\text{chim}} = 0$ (système étant thermiquement isolé). Donc $\Delta E_{\text{chim}} < 0$: la réaction est exothermique.

3. Les variations de l'énergie thermique et de l'énergie chimique du système se compensent.

4. a. ΔE_{chim} est proportionnelle à x_{fin} , avancement final de la réaction ; x_{fin} est égal à la quantité d'acide (ou de base) apporté.

Si x_{fin} est divisé par 2, il en est de même de ΔE_{chim} et donc de ΔE_{th} ; comme le volume d'eau est le même, la capacité calorifique du système est restée pratiquement la même (en négligeant la capacité du soluté) ; si x_{fin} est divisé par 2, ΔT est alors divisé par 2 ; on a donc : $\Delta T \approx +2,4 \text{ }^\circ\text{C}$.

b. Avec des volumes de solution deux fois plus grands, x_{fin} et C sont doublés, ΔT est inchangé.

4. 1. $E_r > 0$: la réaction est endothermique.

2. a. Pour que la température d'un système en réaction reste constante, il faut que l'énergie mise en jeu par la transformation chimique soit compensée par le transfert thermique ; la réaction étant endothermique ($E_r > 0$), il faut que $Q > 0$: il faut fournir de l'énergie thermique au système.

$$\text{b. } Q = \Delta E_{\text{chim}} = x_{\text{fin}} \cdot E_r = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{3M(\text{CaCO}_3)} \cdot E_r$$

$$= \frac{1,00 \times 10^6}{3 \times 100,1} \times 419 = 1,395 \times 10^6 \text{ kJ.}$$

$$Q = 1,40 \times 10^9 \text{ J} = 1,40 \text{ GJ.}$$

5. 1. a. $2 \text{ SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ SO}_3(\text{g})$

b. $E_r < 0$: la réaction est exothermique.

2. a. Pour que la température d'un système en réaction reste constante, il faut que l'énergie mise en jeu par la transformation chimique soit compensée par le

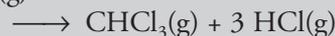
transfert thermique ; la réaction étant exothermique ($E_r < 0$), il faut que $Q < 0$: il faut prélever de l'énergie thermique sur le système.

$$\text{b. } Q = \Delta E_{\text{chim}} = x_{\text{fin}} \cdot E_r = \frac{m(\text{SO}_3)}{2M(\text{SO}_3)} \cdot E_r$$

$$= \frac{1,00 \times 10^6}{2 \times 80,1} \times (-196) = -122,35 \times 10^6 \text{ kJ.}$$

$$Q = -122,3 \times 10^9 \text{ J} = -122,3 \text{ GJ.}$$

6. 1. $\text{CH}_4(\text{g}) + 3 \text{ Cl}_2(\text{g})$



2. $E_r = 3[(D_{\text{C-H}} + D_{\text{Cl-Cl}}) - (D_{\text{C-Cl}} + D_{\text{H-Cl}})]$

3. $E_r = -303 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La réaction est exothermique.

7. 1. $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 4 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\text{2. } E_r = (4 D_{\text{N-H}} + D_{\text{N-N}} + 2 D_{\text{O-O}}) - (D_{\text{N=N}} + 4 D_{\text{O-H}}) = -792 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3. 850 kg de peroxyde d'hydrogène ;

$$\Delta E_{\text{chim}} = x_{\text{fin}} \cdot E_r = \frac{m(\text{N}_2\text{H}_4)}{M(\text{N}_2\text{H}_4)} \cdot E_r$$

$$= \frac{400 \times 10^3}{32} \times (-192) = -9,90 \times 10^6 \text{ kJ.}$$

8. 1. $\text{CH}_3\text{—CH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

2. Liaisons rompues : 2 C—H et 1 C—C ;

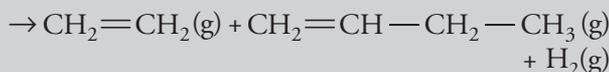
liaisons formées : 1 H—H et 1 C=C.

$$\text{3. } E_r = (2 D_{\text{C-H}} + D_{\text{C-C}}) - (D_{\text{H-H}} + D_{\text{C=C}}) = 124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction est endothermique car $E_r > 0$.

4. La réaction de vapo-craquage, étant endothermique, est favorisée à haute température.

9. 1. $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_4\text{—CH}_3(\text{g})$



2. Liaisons rompues : 2 C—H et 3 C—C ; liaisons formées : 1 H—H et 2 C=C.

$$\text{3. } E_r = (2 D_{\text{C-H}} + D_{\text{C-C}}) - (D_{\text{H-H}} + 2 D_{\text{C=C}}) = 199 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction est endothermique car $E_r > 0$.

10. 1. Le butène : $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—CH}_3$ et le 2-méthylpropène : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ sont des isomères de chaîne.

2. $\text{C}_4\text{H}_8(\text{g}) + 6 \text{ O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{ CO}_2(\text{g}) + 4 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$

3. Liaisons rompues : 8 C—H, 2 C—C, 1 C=C, 6 O=O ; liaisons formées : 8 O—H et 8 C=O.

L'énergie molaire de réaction est :

$$E_r = (8 D_{\text{C-H}} + 2 D_{\text{C-C}} + 1 D_{\text{C=C}} + 6 D_{\text{O=O}}) - (8 D_{\text{O-H}} + 8 D_{\text{C=O}}).$$

Les énergies molaires de combustion de deux isomères de chaîne sont les mêmes.

11. 1. L'hex-1-ène : $\text{CH}_2=\text{CH—}(\text{CH}_2)_3\text{—CH}_3$ et le cyclohexane $(\text{CH}_2)_6$ sont des isomères de fonction.

2. $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{g}) + 9 \text{ O}_2(\text{g}) \longrightarrow 6 \text{ CO}_2(\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$

3. Pour l'hex-1-ène : liaisons rompues : 12 C—H, 4 C—C, 1 C=C, 9 O=O ;

liaisons formées : 12 O—H et 12 C=O.

$$E_r = (12 D_{C-H} + 4 D_{C-C} + 1 D_{C=C} + 9 D_{O=O}) - (12 D_{O-H} + 12 D_{C=O}) = -3\,747 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pour le cyclohexane : liaisons rompues : 12 C—H, 6 C—C, 9 O=O ; liaisons formées : 12 O—H et 12 C=O.

$$E_r = (12 D_{C-H} + 6 D_{C-C} + 9 D_{O=O}) - (12 D_{O-H} + 12 D_{C=O}) = -3\,672 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les énergies molaires de combustion de deux isomères de fonction sont, en général, différentes.

12. 1. $Q = \frac{\mu \cdot V}{M} \cdot E_{\text{vap}} = 26 \text{ J}$.

13. $Q = \frac{\mu \cdot S \cdot h}{M} \cdot (-E_{\text{fus}}) = -26,6 \times 10^3 \text{ kJ}$.

14. 1. Pour le diazote : $Q_1 = \frac{\mu_1 \cdot V_1}{M_1} \cdot E_{\text{vap}1} = 6,41 \times 10^3 \text{ kJ}$;

pour l'hélium : $Q_2 = \frac{\mu_2 \cdot V_2}{M_2} \cdot E_{\text{vap}2} = 1,3 \times 10^2 \text{ kJ}$.

2. Pour le diazote : $P_1 = \frac{Q_1}{\Delta t_1} = 11 \text{ W}$;

pour l'hélium : $P_2 = \frac{Q_2}{\Delta t_2} = 12 \text{ mW}$.

15. 1. L'eau doit céder de la chaleur à l'air ambiant pour se solidifier.

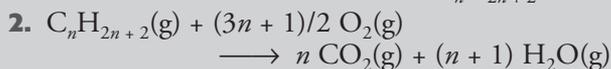
2. $Q = \mu \cdot S \cdot e \cdot (-E_{\text{fus}}) = -26,4 \times 10^9 \text{ kJ}$.

16. 1. Combustion complète de l'éthane : $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7/2 \text{ O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ CO}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$

2. $E_{\text{comb}} = [6D_{C-H} + D_{C-C} + 3,5 D_{O=O}] - [6D_{O-H} + 4D_{C=O}] = -1\,416 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. $\text{PCI} = |E_{\text{comb}}| / V_m = 63,2 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$.

17. 1. Formule brute des alcanes : $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$



3. Liaisons rompues : $(2n+2) \text{ C—H}$,

$(n-1) \text{ C—C}$, $(3n+1)/2 \text{ O=O}$;

liaisons formées : $(2n+2) \text{ O—H}$ et $2n \text{ C=O}$.

4. $E_{\text{comb}} = [(2n+2) \cdot D_{C-H} + (n-1) \cdot D_{C-C} + (3n+1)/2 D_{O=O}] - [(2n+2) \cdot D_{O-H} + 2n \cdot D_{C=O}]$
 $E_{\text{comb}} = [(2D_{C-H} + D_{C-C} + 3/2 D_{O=O} - 2D_{O-H} - 2D_{C=O}) \cdot n + [2D_{C-H} - D_{C-C} + 1/2 D_{O=O} - 2D_{O-H}]]$.

L'énergie molaire de combustion d'un alcane est une fonction affine du nombre d'atomes de carbone de la molécule, n .

5. $E_{\text{comb}}(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = (-612 \cdot n - 192) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

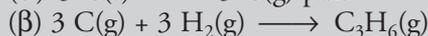
A.N. : $E_{\text{comb}}(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -2\,640 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$E_{\text{comb}}(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -5\,088 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

18. 1. Formule développée du propène :



2. On peut considérer que la réaction se fait en deux étapes :

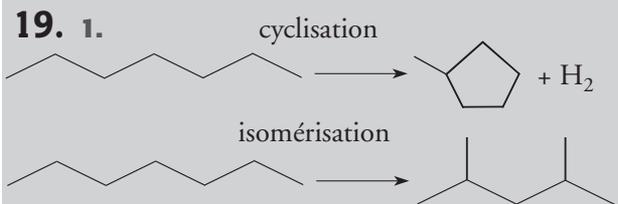


$E_{r\alpha} = 3 E_{\text{sub}}(\text{C}) = 2\,151 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$E_{r\beta} = (3 D_{\text{H—H}}) - (1 D_{\text{C—C}} + 1 D_{\text{C=C}} + 6 D_{\text{C—H}}) = -2\,142 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour la réaction globale de formation :

$E_r = +9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



2. 3. Isomérisation : des isomères de chaîne ont exactement les mêmes liaisons ; le bilan des liaisons rompues et formées est donc nul. Dans le cadre du programme (approximation des liaisons localisées) : $E_r = 0$. La réaction est *athermique*.

Remarque : l'expérience montre qu'en réalité, cette réaction est légèrement exothermique :

$\Delta_r H^0 = -10,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

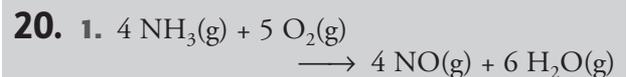
Cyclisation :

$(2 D_{\text{C—H}}) - (D_{\text{H—H}} + D_{\text{C—C}}) = +49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La réaction est endothermique car $E_r > 0$

Remarque : l'expérience fournit, pour cette réaction :

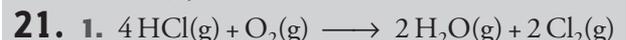
$\Delta_r H^0 = +60,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



2. $E_r = (12 D_{\text{N—H}} + 5 D_{\text{O=O}}) - (4 D_{\text{N=O}} + 12 D_{\text{O—H}}) = -910 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. Pour que la température d'un système en réaction reste constante, il faut que l'énergie mise en jeu par la transformation chimique soit compensée par le transfert thermique ; la réaction étant exothermique ($E_r < 0$), il faut que $Q < 0$: il faut prélever de l'énergie thermique sur le système.

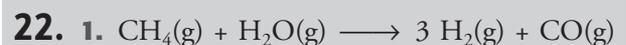
b. $Q = \Delta E_{\text{chim}} = x_{\text{fin}} \cdot E_r = \frac{m(\text{NH}_3)}{4 M(\text{NH}_3)} \cdot E_r = \frac{500 \times 10^6}{4 \times 17,0} \times (-910) = -6,69 \times 10^9 \text{ kJ}$.



2. $E_r = (4 D_{\text{H—Cl}} + D_{\text{O=O}}) - (2 D_{\text{Cl—Cl}} + 4 D_{\text{O—H}}) = -112 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. L'énergie thermique libérée par mole de dichlore formée est 56 kJ ; pour 500 t, l'énergie libérée est de $394,4 \times 10^3 \text{ kJ}$.

Pour que le réacteur garde une température constante, il faut transférer cette énergie du réacteur vers le milieu extérieur.



2. $E_r = (4 D_{\text{C—H}} + 2 D_{\text{O—H}}) - (D_{\text{CO}} + 3 D_{\text{H—H}}) = 202 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

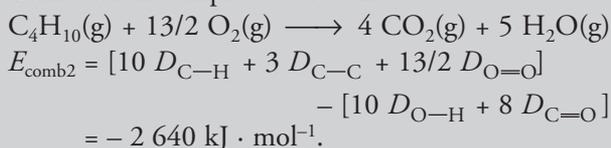
3. Endothermique $Q = 1,26 \cdot 10^9 \text{ kJ}$.

23. 1. Combustion complète du propane :



$E_{\text{comb}1} = [8 D_{\text{C—H}} + 2 D_{\text{C—C}} + 5 D_{\text{O=O}}] - [8 D_{\text{O—H}} + 6 D_{\text{C=O}}] = -2\,028 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Combustion complète du butane :



2. Le « pouvoir calorifique massique » d'une espèce de masse molaire M est donné $|E_{\text{comb}}| / M$.

a. Pouvoir calorifique massique

– du propane : $P_1 = 46,1 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

– du butane : $P_2 = 45,5 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

b. Pouvoir calorifique massique d'un mélange équimolaire :

$$P_1 = |E_{\text{comb}1} + E_{\text{comb}2}| / (M_1 + M_2) = 45,8 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

3. Énergie thermique obtenue à partir de 13 kg de mélange : $E = 595 \times 10^3 \text{ kJ}$.

4. 80 % de cette énergie thermique peuvent chauffer 1 898 kg soit 1,9 t d'eau de 20 °C à 80 °C.

24. 1. $Q_1 = \frac{\mu \cdot V}{M} \cdot (-E_{\text{vap}}) = -2,33 \text{ kJ}$.

2. $Q_2 = \mu \cdot V \cdot C \cdot \Delta T = -0,25 \text{ kJ}$.

25. 1. $Q_1 = \frac{m}{V} \cdot C \cdot \Delta T = 1,80 \times 10^6 \text{ J}$.

2. $Q_2 = \frac{m}{V} \cdot (E_{\text{fus}}) = 796,3 \times 10^3 \text{ J}$.

3. $Q = Q_1 + Q_2 = 2,60 \times 10^6 \text{ J}$.

26. 1. La masse de zinc contenu dans la cellule de galvanisation est :

$$m = (L \cdot l \cdot H) \cdot \mu = 255 \times 10^3 \text{ kg} = 255 \text{ t}.$$

2. On observe l'échauffement du solide puis sa fusion à température constante est égale à θ_{fus} ; quand le métal est entièrement liquide, la température peut recommencer à croître.

3. Transfert thermique reçu par le zinc solide pour passer de la température initiale à sa température de fusion : $Q_1 = m \cdot c_s \cdot (\theta_{\text{fus}} - \theta_{\text{fin}}) = 43,0 \times 10^{12} \text{ J}$.

Transfert thermique reçu par le zinc lors de sa fusion : $Q_2 = m \cdot (E_{\text{fus}}) = 28,8 \times 10^9 \text{ J}$.

Transfert thermique reçu par le zinc liquide pour passer de sa température de fusion à la température finale : $Q_3 = m \cdot c_l \cdot (\theta_{\text{fin}} - \theta_{\text{fus}}) = 3,81 \times 10^{12} \text{ J}$.

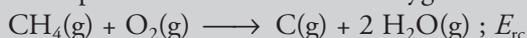
Au total : $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 46,8 \times 10^{12} \text{ J}$.

27. 1. a. En présence d'un excès de dioxygène : $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) ; E_{\text{ra}}$

b. En présence d'un défaut de dioxygène :



c. En présence d'un défaut de dioxygène :



2. a. $E_{\text{ra}} = (4 D_{\text{CH}} + 2 D_{\text{O=O}}) - (4 D_{\text{OH}} + 2 D_{\text{C=O}}) = -804 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

b. $E_{\text{ra}} = (4 D_{\text{CH}} + 3/2 D_{\text{O=O}}) - (4 D_{\text{OH}} + D_{\text{C=O}}) = -521 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

c. $E_{\text{ra}} = (4 D_{\text{CH}} + D_{\text{O=O}}) - (4 D_{\text{OH}}) = +306 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

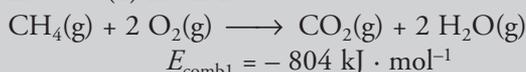
3. Le fonctionnement normal d'une chaudière correspond à la réaction **a**.

La réaction **b** est moins exothermique et surtout produit un gaz très toxique, le monoxyde de carbone.

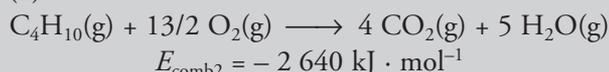
La réaction **c** est endothermique, ce qui n'est vraiment pas souhaitable pour une chaudière !

28. 1. Effet de serre cf. cours

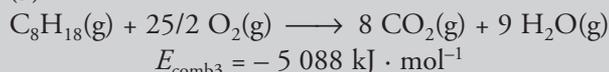
2. et **3.** (1) méthane :



(2) butane :



(3) octane :



4. Par mole de CO_2 produit :

– méthane : $e_1 = 804 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

– butane : $e_2 = 660 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

– octane : $e_3 = 636 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le méthane est l'hydrocarbure dont la combustion contribue le moins à l'effet de serre.



2. $n_0(\text{Al}) = 18,5 \text{ mmol}$; $n_0(\text{H}^+) = C \cdot V = 4,5 \text{ mmol}$. Le réactif limitant est l'ion H^+ .

$$[\text{Al}^{3+}]_f = C / 3 = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

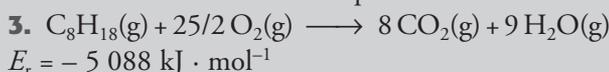
3. $Q = n_0(\text{H}^+) \cdot E_r / 3 = -797 \text{ J}$.

4. a. $|Q| = \mu \cdot c \cdot V \cdot \Delta T$ d'où : $\Delta T = 38,1 \text{ }^\circ\text{C}$.



2. $E_r = (2 D_{\text{CO}} + 2 D_{\text{NO}}) - (4 D_{\text{C=O}} + D_{\text{N=N}})$
 $= (2 \times 1\,076 + 2 \times 631) - (4 \times 804 + 945)$
 $= -747 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La réaction est très exothermique.



4. Un catalyseur est un corps qui accélère une réaction chimique sans subir lui-même de modifications permanentes. L'action d'un catalyseur sur une réaction constitue une catalyse de cette réaction.

Les pots catalytiques contiennent des métaux comme le platine qui rendent rapides les réactions de dépollution des gaz d'échappement.

31. 1. Pour un système isolé, $\Delta E_{\text{th}} + \Delta E_{\text{ch}} = 0$ avec $\Delta E_{\text{ch}} < 0$;

$$\text{soit } m \cdot c \cdot \Delta\theta + \Delta E_{\text{ch}} = 0 ; \Delta\theta = 3,7 \text{ }^\circ\text{C}.$$

2. On a alors : $\frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M} \cdot E_{\text{vap}} = -\Delta E_{\text{ch}}$

$$\text{soit } m(\text{H}_2\text{O}) = 0,41 \text{ kg}.$$

32. 1. Le volume de glace correspondant est :

$$V = \pi \cdot R^2 \cdot h = 38 \times 10^6 \text{ km}^3 = 38 \times 10^{15} \text{ m}^3.$$

2. L'énergie thermique nécessaire à la fusion de cette calotte est :

$$Q_{\text{fus}} = \frac{\mu_{\text{g}} \cdot V}{M} \cdot (E_{\text{fus}}) = 116 \times 10^{18} \text{ kJ}.$$

Le volume d'eau liquide qui en résultera est :

$$V_1 = \frac{\mu_{\text{g}} \cdot V}{\mu_{\text{c}}} = 35 \times 10^{15} \text{ m}^3.$$

3. La hausse Δz du niveau marin liée à la fonte totale de cette calotte est :

$$\Delta z = \frac{V_1}{0,71 \cdot (4\pi \cdot R_T^2)} = 96 \text{ m}.$$

33. 1. a. Volume des océans :

$$V_{oc} = 0,71 \cdot (4\pi \cdot R_T^2) \cdot h = 1,45 \times 10^9 \text{ km}^3 \\ = 1,45 \times 10^{18} \text{ m}^3.$$

Variation de volume provoquée par une élévation de température de 5 °C :

$$\Delta V_{oc} = \alpha \cdot V_{oc} \cdot \Delta T = 1,45 \times 10^6 \text{ km}^3 \\ = 1,45 \times 10^{15} \text{ m}^3.$$

b. Hausse Δz du niveau marin provoquée par ce réchauffement :

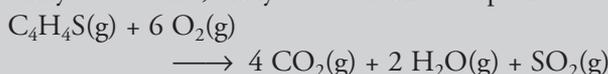
$$\Delta z = \frac{\Delta V_{oc}}{0,71 \cdot (4\pi \cdot R_T^2)} = 4,0 \text{ m}.$$

2. L'énergie thermique nécessaire au réchauffement des océans est :

$$Q_3 = \mu \cdot V_{oc} \cdot c \cdot (\theta_{fin} - \theta_{fus}) = 30,3 \times 10^{24} \text{ J}.$$

34. 1. La formule brute du thiophène est C_4H_4S .

2. a. Équation de la combustion du thiophène en dioxyde de soufre, dioxyde de carbone et vapeur d'eau.

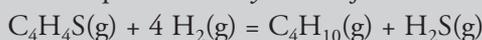


b. 1 tonne d'une coupe pétrolière contenant 0,75 % en masse de thiophène contient 7,5 kg de thiophène. La masse de dioxyde de soufre libérée par la combustion de 1 tonne de cette coupe pétrolière est :

$$m(SO_2) = M(SO_2) \cdot \frac{m(C_4H_4S)}{M(C_4H_4S)} = 5,72 \text{ kg}.$$

c. SO_2 est un gaz irritant. De plus, dans l'atmosphère, il est transformé en acide sulfurique qui est à l'origine du phénomène des pluies acides.

3. a. Équation de l'hydrodésulfuration :



b. Liaisons rompues : 2 C—S, 2 C=C, 4 H—H ; liaisons formées : 6 C—H ; 2 C—C ; 2 S—H.

L'énergie molaire de réaction est :

$$E_r = (2 D_{C-S} + 2 D_{C=C} + 4 D_{H-H}) \\ - (6 D_{C-H} + 2 D_{C-C} + 2 D_{S-H}) \\ = -318 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction est exothermique.

c. À 700 K et sous 7 bars, le volume molaire des gaz est :

$$V_m = \frac{R \cdot T}{p} = 8,31 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

D'après l'équation, la quantité de dihydrogène nécessaire est égale à 4 fois la quantité de thiophène à traiter :

$$n(H_2) = 4 \cdot \frac{m(C_4H_4S)}{M(C_4H_4S)} = 357 \text{ mol}.$$

D'où : $V(H_2) = n(H_2) \cdot V_m = 2,97 \text{ m}^3$.

4. a. H est au sommet de la 1^{re} colonne et S dans la 16^e colonne de la classification périodique des éléments. S est plus électronégatif que H : la liaison SH est polarisée $S^{\delta-}-H^{\delta+}$.

b. La molécule de H_2S est polaire, ce qui favorise sa dissolution dans l'eau, solvant constitué de molécules polaires. Le butane, constitué de molécules apolaires, est pratiquement insoluble dans l'eau.

Énoncés

1. Liaisons azote-azote

1. Établir la formule de LEWIS des molécules de diazote N_2 et d'hydrazine N_2H_4 , sachant que tous les atomes des ces molécules obéissent à la règle du duet ou de l'octet.

2. Soit les deux réactions (1) et (2) d'équations :



Déterminer les énergies de liaison des liaisons NN dans les molécules N_2 et N_2H_4 . Commenter le résultat.

Données :

$$D_{H-H} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; D_{N-H} = 390 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2. Combustion de l'ammoniac

En l'absence de catalyseur, la réaction de l'ammoniac avec le dioxygène donne du diazote et l'eau vapeur.

1. Établir l'équation de cette réaction avec des nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

2. Calculer l'énergie molaire de réaction E_r .

Données :

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

$$D_{N-H} = 390 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; D_{N=N} = 945 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3. Énergies de combustion et isomérisation

1. a. Écrire les formules topologiques des molécules de 2-méthylhex-2-ène et de 1,3-diméthylcyclopentane. Quelle relation existe-t-il entre elles ?

b. Écrire les équations de combustion complète de ces deux espèces.

c. Faire le bilan des liaisons rompues et des liaisons formées pour passer des réactifs aux produits. Exprimer littéralement puis numériquement leurs énergies molaires de combustion en fonction des énergies de liaison.

2. a. Écrire les formules topologiques des molécules de 2,3-diméthylbut-2-ène et de hex-3-ène. Quelle relation existe-t-il entre elles ?

b. Écrire les équations de combustion complète de ces deux espèces.

c. Faire le bilan des liaisons rompues et des liaisons formées pour passer des réactifs aux produits. Exprimer littéralement puis numériquement l'énergie molaire de combustion de ces deux espèces, en fonction des énergies de liaison.

3. Quelle influence l'isomérisation a-t-elle sur les énergies de combustion ?

Données :

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

$$D_{C-H} = 415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; D_{C=C} = 615 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

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

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

4. Reformage catalytique

Le reformage catalytique permet d'améliorer l'indice d'octane des essences : ainsi, l'isomérisation de l'hexane fournit le 2,3-méthylbutane ; sa cyclisation donne du méthylcyclopentane et du dihydrogène.

1. Établir l'équation de ces deux réactions ; écrire les formules semi-développées des molécules mises en jeu.
2. Faire le bilan des liaisons rompues et des liaisons formées pour passer des réactifs aux produits.
3. En déduire l'énergie molaire de ces deux réactions. Sont-elle exo- ou endothermiques ?

Données :

$$D_{C-H} = 415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; D_{C-C} = 345 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$D_{H-H} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; D_{C=C} = 615 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

5. Synthèse du tétrachlorométhane

1. En présence de lumière, le méthane CH_4 réagit avec le dichlore Cl_2 pour donner le tétrachlorométhane CCl_4 et du chlorure d'hydrogène HCl . Écrire l'équation de la réaction mettant en jeu une mole de méthane.
2. Faire le bilan des liaisons rompues et des liaisons formées pour passer des réactifs aux produits.
3. En déduire l'énergie molaire de cette réaction. Est-elle exo- ou endothermique ?

Données :

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

$$D_{Cl-Cl} = 243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; D_{H-Cl} = 432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

6. Fusion d'un glacier

1. La fusion d'une mole de glace nécessite 6,0 kJ. Quelle est l'énergie thermique nécessaire pour la fonte d'un glacier de 500 000 km^2 et de 2,5 km d'épaisseur ?
 2. En moyenne, chaque m^2 de surface terrestre dispose de 80 W provenant du rayonnement solaire. Quelle est la durée de la fonte du glacier précédent ?
 3. Comment expliquer que les glaciers aient persisté essentiellement dans les régions polaires ?
- Masse volumique de la glace : $\mu = 0,92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

7. Énergie de combustion des cyclanes gazeux

1. Quelle est la formule brute des cyclanes ?
2. Écrire l'équation de combustion complète d'un cyclane à n atomes de carbone, *mettant en jeu une mole de cyclane*.
3. Faire le bilan des liaisons rompues et des liaisons formées pour passer des réactifs aux produits.
4. Montrer que l'énergie molaire de combustion E_{comb} d'un cyclane est une fonction simple du nombre n d'atomes de carbone de la molécule.
5. Exprimer numériquement E_{comb} en fonction de n .

Données :

$$\text{Dans la molécule de } \text{CO}_2 : D_{C=O} = 804 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

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

$$D_{C-H} = 415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; D_{C=C} = 615 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

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

8. Synthèse des CFC

Le F22 ou chlorodifluorométhane est préparé par réaction du fluorure d'hydrogène sur le trichlorométhane. Le F11 ou trichlorofluorométhane est préparé par réaction du fluorure d'hydrogène sur le tétrachlorométhane. Dans les deux cas, il se forme aussi du chlorure d'hydrogène HCl .

1. Écrire les équations de ces réactions fournissant une mole de CFC.

2. Déterminer les énergies molaires de ces réactions. Sont-elles exo- ou endothermiques ?

Données :

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

$$D_{C-F} = 439 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; D_{H-Cl} = 432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$D_{H-F} = 590 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

9. Réaction entre le zinc et l'acide chlorhydrique

Dans un tube à essai, on introduit 0,53 g de zinc en grenaille et 5 mL d'acide chlorhydrique de concentration $C = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Quelle est l'équation de la réaction qui se déroule ?
2. Le mélange est-il stœchiométrique ? Quelle est la concentration finale en ions zinc $[\text{Zn}^{2+}]_f$?
3. L'énergie de réaction pour l'oxydation d'une mole de métal est $E_r = -153,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Quelle est l'énergie mise en jeu au cours de l'expérience précédente ?
4. Le verre étant mauvais conducteur de la chaleur, on peut admettre que cette énergie n'est pas transmise au milieu extérieur mais captée par la solution. Quelle est, dans cette hypothèse, la variation de température ΔT de la solution ? On admet que la solution se comporte, du point de vue thermique, comme de l'eau.

Données :

$$\text{Masse atomique de Zn : } 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\text{masse volumique de l'eau : } 1,0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} ;$$

$$\text{capacité thermique massique de l'eau :}$$

$$c = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}.$$

10. Four métallurgique

Le gaz naturel, qui est pratiquement du méthane pur, est très utilisé dans l'industrie métallurgique : on considère un four industriel destiné à chauffer des lingots d'acier avant leur laminage. Il consomme $8 \times 10^3 \text{ m}^3$ de gaz par heure, et permet de porter 200 tonnes d'acier de 25 °C à 1 300 °C.

1. **a.** Déterminer l'énergie molaire de combustion complète du méthane.
- b.** On appelle « pouvoir calorifique volumique » la valeur absolue de l'énergie thermique libérée par la combustion d'un mètre cube de gaz (le gaz étant pris à 25 °C sous 101,3 kPa). Déterminer le pouvoir calorifique massique (en $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$) du gaz.
- c.** Déterminer E_1 , énergie thermique totale obtenue par heure.
2. **a.** Déterminer E_2 , énergie thermique totale nécessaire pour porter 200 tonnes d'acier, que l'on assimilera à du fer pur, de 25 °C à 1 300 °C.
- b.** Déterminer le rendement énergétique de l'installation, c'est-à-dire la proportion d'énergie de combustion utilisée dans l'échauffement du métal.
3. Le four est alimenté par de l'air en excès.
 - a.** Pourquoi l'air est-il utilisé en excès ?
 - b.** Sachant que l'on utilise un excès d'air de 10 % par rapport aux proportions stœchiométriques, déterminer le volume d'air (pris à 25 °C sous 101,3 kPa) consommé par heure.

Données :

La capacité calorifique molaire moyenne du fer entre 50 °C et 1 300 °C est $c_{Fe} = 52 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$.

Pour faire varier la température de n moles de fer de ΔT , il faut leur transférer une énergie $E = n \cdot c_{Fe} \cdot \Delta T$. L'air peut être assimilé à un mélange de 80 % de diazote et de 20 % de dioxygène.

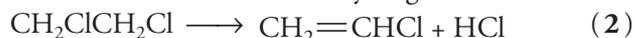
11. Synthèse industrielle du chlorure de vinyle

La synthèse industrielle du chlorure de vinyle est réalisée en deux étapes à partir de l'éthylène, avec d'excellents rendements :

– addition de dichlore, en phase gazeuse vers 90-130 °C, selon :



– élimination de chlorure d'hydrogène selon :



en phase gazeuse, vers 500-600 °C, sous pression de 25-35 bars.

1. Calculer l'énergie des réactions (1) et (2).

2. Calculer l'énergie thermique nécessaire pour chauffer une mole de 1,2-dichloroéthane de 100 °C à 600 °C.

3. Faire le bilan thermique du passage du système ($\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2$) à 100 °C au système ($\text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{HCl}$) à 600 °C.

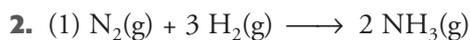
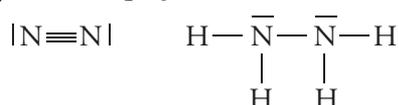
Données :

Capacité calorifique molaire du 1,2-dichloroéthane $C = 27,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour faire varier la température de n moles de 1,2-dichloroéthane de ΔT , il faut leur transférer une énergie $E = n \cdot C \cdot \Delta T$.

Corrigés

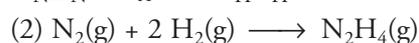
1. 1. Formules de LEWIS des molécules de diazote N_2 et d'hydrazine N_2H_4 :



$$\text{et } E_{r1} = (D_{\text{N} \equiv \text{N}} + 3 D_{\text{H}-\text{H}}) - (6 D_{\text{N}-\text{H}})$$

D'où :

$$D_{\text{N} \equiv \text{N}} = E_{r1} - 3 D_{\text{H}-\text{H}} + 6 D_{\text{N}-\text{H}} = 945 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

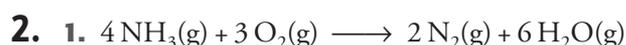


$$\text{et } E_{r2} = (D_{\text{N} \equiv \text{N}} + 2 D_{\text{H}-\text{H}}) - (4 D_{\text{N}-\text{H}} + D_{\text{N}-\text{N}})$$

D'où :

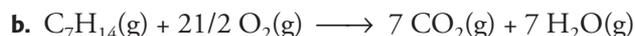
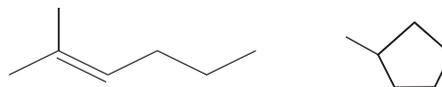
$$\begin{aligned} D_{\text{N}-\text{N}} &= (D_{\text{N} \equiv \text{N}} + 2 D_{\text{H}-\text{H}}) - 4 D_{\text{N}-\text{H}} - E_{r2} \\ &= 159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

L'énergie de la triple liaison $\text{N} \equiv \text{N}$ est très supérieure à celle de la simple liaison $\text{N}-\text{N}$.



2. 3. $E_r = (12 D_{\text{N}-\text{H}} + 3 D_{\text{O}=\text{O}}) - (2 D_{\text{N} \equiv \text{N}} + 12 D_{\text{O}-\text{H}})$
 $= -1 272 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. 1. a. Le 2-méthylhex-2-ène et le 1,3 diméthylcyclopentane sont des isomères de fonction.



c. Pour le 2-méthylhex-2-ène : liaisons rompues : 14 C—H, 5 C—C, 1 C=C, 10,5 O=O ; liaisons formées : 14 O—H et 14 C=O.

$$\begin{aligned} E_r &= (14 D_{\text{C}-\text{H}} + 5 D_{\text{C}-\text{C}} + 1 D_{\text{C}=\text{C}} + 10,5 D_{\text{O}=\text{O}}) \\ &\quad - (14 D_{\text{O}-\text{H}} + 14 D_{\text{C}=\text{O}}) \\ &= -4 359 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Pour le 1,3-diméthylcyclopentane :

liaisons rompues : 14 C—H, 7 C—C, 10,5 O=O ; liaisons formées : 14 O—H et 14 C=O.

$$\begin{aligned} E_r &= (14 D_{\text{C}-\text{H}} + 7 D_{\text{C}-\text{C}} + 10,5 D_{\text{O}=\text{O}}) \\ &\quad - (14 D_{\text{O}-\text{H}} + 14 D_{\text{C}=\text{O}}) \\ &= -4 284 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2. a. Le 2,3-diméthylbut-2-ène :

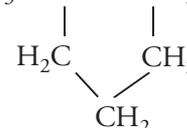
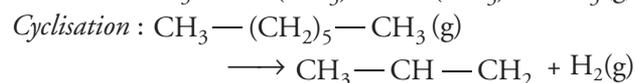
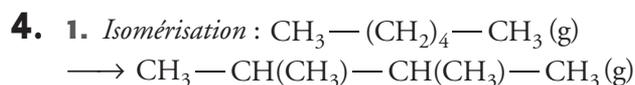
$\text{CH}_3-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ et l'hex-3-ène : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ sont des isomères de chaîne.



c. Pour les 2 molécules : liaisons rompues : 12 C—H, 4 C—C, 1 C=C, 9 O=O ; liaisons formées : 12 O—H et 12 C=O.

$$\begin{aligned} E_r &= (12 D_{\text{C}-\text{H}} + 4 D_{\text{C}-\text{C}} + 1 D_{\text{C}=\text{C}} + 9 D_{\text{O}=\text{O}}) \\ &\quad - (12 D_{\text{O}-\text{H}} + 12 D_{\text{C}=\text{O}}) \\ &= -3 747 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

3. Les énergies molaires de combustion de deux isomères de fonction sont, en général, différentes alors que les énergies molaires de combustion de deux isomères de chaîne sont les mêmes (dans le modèle des liaisons localisées).

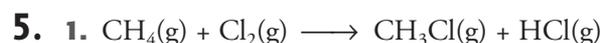


2. 3. Isomérisation : des isomères de chaîne ont exactement les mêmes liaisons ; le bilan des liaisons rompues et formées est donc nul. La réaction est *athermique* car $E_r = 0$.

Cyclisation :

$$(2 D_{\text{C}-\text{H}}) - (D_{\text{H}-\text{H}} + D_{\text{C}-\text{C}}) = +49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction est endothermique car $E_r > 0$.



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

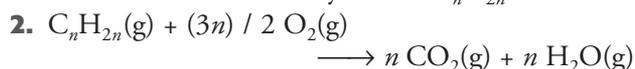
La réaction est exothermique.

6. 1. Masse du glacier : $m = 1,15 \times 10^{18} \text{ kg}$;
quantité d'eau : $n = 6,39 \times 10^{19} \text{ mol}$;
énergie de fusion : $3,83 \times 10^{20} \text{ kJ}$.

2. Le glacier devrait fondre en 303 ans ; en réalité, une part importante de l'énergie est réfléchiée par la glace et la durée est très supérieure.

3. 80 W est une valeur moyenne. Les régions polaires sont celles qui sont le moins ensoleillées à cause de la courbure de la Terre et de l'inclinaison de l'axe de pôles.

7. 1. Formule brute des cyclanes : C_nH_{2n}



3. 4. Liaisons rompues : $(2n) C-H$; $(n) C-C$; $(3n) / 2 O=O$;

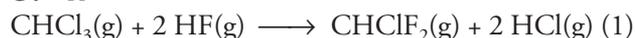
liaisons formées : $(2n) O-H$ et $(2n) C=O$.

$$E_{\text{comb}}(C_nH_{2n}) = [(2n) \cdot D_{C-H} + (n) \cdot D_{C-C} + (3n) / 2 D_{O=O}] - 2n \cdot [D_{O-H} + D_{C=O}]$$

$$E_{\text{comb}}(C_nH_{2n}) = [(2D_{C-H} + D_{C-C} + 3 / 2 D_{O=O} - 2D_{O-H} - 2D_{C=O}) \cdot n = (-612 \cdot n) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

L'énergie molaire de combustion d'un alcane est une fonction linéaire du nombre d'atomes de carbone de la molécule, n .

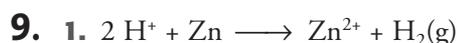
8. 1.



$$2. E_{r1} = 2 (D_{C-Cl} + D_{H-F}) - 2 (D_{C-F} + D_{H-Cl}) = +92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$E_{r2} = (D_{C-Cl} + D_{H-F}) - (D_{C-F} + D_{H-Cl}) = E_{r1/2} = +46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Ces réactions sont endothermiques.



2. $n_0(Zn) = 8,10 \text{ mmol}$; $n_0(H^+) = C \cdot V = 20 \text{ mmol}$.

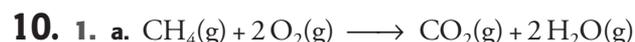
Le réactif limitant est le métal zinc.

$$[Zn^{2+}]_f = n_0(Zn) / V = 0,81 \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

$$3. E = n_0(Zn) \cdot E_r = -1,25 \text{ kJ}.$$

$$4. |Q| = \mu \cdot c \cdot V \cdot \Delta T \text{ d'où : } \Delta T = 59,7 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Le tube devient brûlant.



$$E_{\text{comb}} = -804 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b. Pouvoir calorifique volumique du gaz :

$$P_V = |E_{\text{comb}}| \cdot P \cdot V / (R \cdot T) = 32,9 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$$

c. Énergie thermique totale obtenue par heure :

$$E_1 = 263 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{h}^{-1} = 263 \text{ MJ} \cdot \text{h}^{-1}$$

2. a. Pour porter 200 t d'acier de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ à $1\,300 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$E_2 = \frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} \cdot c_{\text{Fe}} \cdot \Delta\theta$$

$$\text{soit } E_2 = 237,6 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{h}^{-1} = 238 \text{ MJ} \cdot \text{h}^{-1}$$

b. Rendement énergétique : $\rho = E_2 / E_1 = 90,3 \%$.

3. a. L'air est utilisé en excès afin d'obtenir une combustion complète du gaz.

b. D'après l'équation de la combustion complète, la combustion d'un volume V de gaz nécessite un volume $2V$ de dioxygène, ce qui correspond à un volume $10V$ d'air. Avec un excès d'air de 10 %, il faut donc utiliser $11V$ d'air. Le volume d'air consommé par heure est : $V_{\text{air}} = 88 \times 10^3 \text{ m}^3$.

11. 1. Énergie des réactions (1) et (2) :

$$E_{r1} = (D_{C=C} + D_{Cl-Cl}) - (2D_{C-C} + D_{C-Cl}) = -141 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction (1) est exothermique.

$$E_{r2} = (D_{C-C} + D_{C-Cl} + D_{C-H}) - (D_{C=C} + D_{H-Cl}) = +40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction (2) est endothermique.

2. Énergie pour chauffer une mole de 1,2-dichloroéthane de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ à $600 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$E_{\text{ch}} = C \cdot \Delta T = +13,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3. Bilan thermique du passage

du système $(CH_2=CH_2 + Cl_2)$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$

au système $(CH_2=CHCl + HCl)$ à $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$E_{\text{total}} = E_{r1} + E_{\text{ch}} + E_{r2} = -87,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Le bilan thermique de l'ensemble des transformations est négatif : le processus est globalement exothermique.

Bibliographie

Ouvrages

- *Chimie I, PCSI*, A. DURUPHTY, M. GIACINO, A. JAUBERT, C. MESNIL, H-Prépa, Hachette, 2003. Le chapitre 2 est consacré à l'architecture moléculaire.

Revue

- Dossier « Coup de chaud sur la planète », *Le Monde*, 18 novembre 2000.
- « Énergies renouvelables », *Énergies*, Revue du groupe Total, automne 1997.
- « Énergies et environnement », *Énergies*, Revue du groupe Total, automne 1997.
- « L'effet de serre », *La Jaune et la Rouge*, Revue des anciens élèves de l'École Polytechnique, mai 2000.
- « L'effet de serre », *La Recherche*, numéro spécial n° 243, mai 1992.
- G. CHEVALIER, D. CASTELNAU, L. BOYER, « Le feu », *La Recherche*, n° 290, juin 1996.
- Cl. FRAPPART, « Feu, flammes, incendie... et physico-chimie », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 823, avril 2000.
- P. de ROSNAY, « Interactions entre le cycle de l'eau et le climat », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 826, juillet-septembre 2000.
- Y. FOUQUART, « Effet de serre et climat : l'influence humaine », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 833, avril 2001.
- D. SCACHE, « Aspect cinétique et thermodynamique de la combustion normale dans les moteurs à allumage commandé », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 699, décembre 1987.
- D. SCACHE, « Approche expérimentale de la notion d'indice d'octane », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 705, juin 1988.
- J.-P. SAWERYSYN, « Caractéristiques de combustion d'un combustible », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 732, mars 1991.
- J.-P. SAWERYSYN, « Les pouvoirs calorifiques », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 752, mars 1993.
- A. MATHIS, « Chimie et climat », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 733, avril 1991.
- A. MATHIS, « Les CFC et leurs substituts », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 762, mars 1994.