

IL1PC

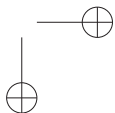
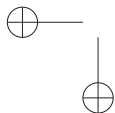


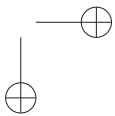
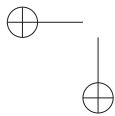
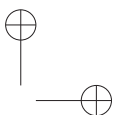
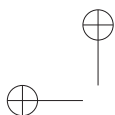
Table des matières

Première partie CHIMIE

Chap 1	Détermination de la composition d'un système chimique	3
● Cours		3
● Interros		26
● Corrigés		48

Première partie

CHIMIE



Chapitre

1

Détermination de la composition d'un système chimique

Plan du chapitre

1. Introduction
2. Concentration d'une espèce en solution
3. Spectrophotométrie et avancement d'un système chimique
4. Oxydo-réduction

1 Introduction

Ce chapitre traite des méthodes permettant de déterminer la composition d'un système chimique puis explore les réactions d'oxydo-réduction.

Pour cela, nous commencerons par rappeler trois notions fondamentales :

- *Soluté, solvant et solution* : une solution est un mélange homogène obtenu en dissolvant une espèce chimique (le soluté) dans un liquide (le solvant). Par exemple, dans l'eau sucrée, le sucre est le soluté et l'eau le solvant.
- *Concentration en masse* : elle est le rapport de la masse de soluté dissout avec le volume de la solution, souvent exprimé en grammes par litre.
- *La mole* : unité de la quantité de matière. Une mole contient toujours le même nombre d'entités élémentaires (atomes, molécules ou ions), appelé nombre d'Avogadro, noté N_A , et valant $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

2 Concentration d'une espèce en solution

Exercice type 1

Lycée Lakanal, Sceaux

On introduit 2,5 g de saccharose, de formule $C_{12}H_{22}O_{11}$, dans de l'eau afin d'obtenir 5,0 mL de solution.

On ajoute ensuite de l'acide chlorique concentré à la solution, et il se forme alors un volume $V = 2,1 \text{ L}$ de dioxyde de carbone à 25°C .

...

Exercice type 1 (suite)

Lycée Lakanal, Sceaux

- 1 Calculer la masse molaire du saccharose.
- 2 Quelle était la concentration en quantité de matière de saccharose de la solution aqueuse obtenue avant d'avoir ajouté l'acide chlorique ?
- 3 Quelle est la quantité de dioxyde de carbone qui a ainsi été formée ?

Données : • $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$. • $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$.
• $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$. • $V_m(25^\circ\text{C}) = 24 \text{ L.mol}^{-1}$

Voir corrigé page 7

Le but de cette section est de savoir déterminer les quantités de matière des différents constituants d'un mélange. C'est en effet un prérequis indispensable pour pouvoir, par la suite, étudier l'évolution d'un système chimique. Il faut pour cela maîtriser les notions de masse molaire, de volume molaire et de concentration en quantité de matière. Ces notions viendront compléter celles de composition massique et de concentration en masse vues en classe de seconde.

2.1 Masse molaire

Définition 1

La *masse molaire* d'une entité correspond à la masse d'une mole de cette entité.

Elle s'exprime généralement en grammes par mole (g.mol^{-1}), et est notée M .

Exemple : la masse molaire du carbone 12 vaut exactement 12 g.mol^{-1} (par définition de la mole).

Plus généralement, la masse molaire d'un élément, exprimée en grammes par mole, est toujours très proche de son nombre de masse, ce qui justifie ici son appellation.

La notion de masse molaire peut également s'appliquer à un composé moléculaire.

À RETENIR

La masse molaire d'un composé moléculaire peut se calculer en additionnant les masses molaires atomiques de tous les atomes qui composent la molécule.

Exemple : la masse molaire de l'eau s'obtient en additionnant les masses molaires des atomes constituant une molécule d'eau. Ainsi :

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times M(\text{H}) + M(\text{O}).$$

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

Comme $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, on trouve :

$$M(H_2O) = 2 \times 1 + 16 = 18 \text{ g.mol}^{-1}.$$

Il est important de savoir que l'on peut déterminer la quantité de matière d'un échantillon si l'on connaît la masse de l'échantillon et la masse molaire de l'entité.

À RETENIR

La quantité de matière n d'un échantillon d'une espèce chimique de masse m et de masse molaire M est :

$$n = \frac{m}{M}$$

où n est en mol, m en g et M en g.mol^{-1} .

Notons enfin que l'on peut retrouver la masse m_{molec} d'une molécule à partir de la masse molaire M (et réciproquement) grâce à la constante d'Avogadro N_A :

$$M = m_{molec} \times N_A$$

où N_A vaut toujours $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

2.2 Volume molaire

Définition 2

Le *volume molaire* d'une entité correspond au volume occupé par une mole de cette entité.

Il s'exprime généralement en litre par mole (L.mol^{-1}), et est noté V_m .

Le volume molaire d'un gaz à la température de 0°C et à la pression atmosphérique standard est égal à $22,4 \text{ L.mol}^{-1}$. Ce volume est *indépendant* de la nature du gaz.

À la pression atmosphérique standard et pour une température de 25°C , le volume molaire d'un gaz (indépendamment de sa nature) est 24 L.mol^{-1} .

Il est important de savoir que l'on peut déterminer la quantité de matière présente dans un gaz si l'on connaît le volume occupé par ce gaz et le volume molaire dans les conditions de l'expérience.

À RETENIR

La quantité de matière n présente dans un gaz occupant un volume V est lié au volume molaire V_m :

$$n = \frac{V}{V_m}$$

où n est en mol, V en L et V_m en L.mol^{-1} .

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

2.3 Concentration en quantité de matière

Définition 3

La concentration en quantité de matière d'une espèce moléculaire dissoute est la quantité de matière de cette espèce présente par unité de volume de la solution.

La concentration en quantité de matière est le plus fréquemment exprimée en mol.L^{-1} .

Supposons que l'on dissolve 1 mol de diiode I_2 dans un litre d'eau. Alors bien évidemment dans ce cas nous obtenons une mole de diiode dissous par litre d'eau : la concentration de la solution est $c = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. On peut également noter la concentration d'une espèce dissoute en mettant le nom de l'espèce entre crochets :

$$[\text{I}_{2\text{aq}}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Ici l'indice *aq* signifie que l'espèce moléculaire I_2 est en solution aqueuse.

À RETENIR

Si on dissout une quantité de matière n d'une espèce moléculaire et que l'on obtient une solution de volume V , alors la concentration molaire de l'espèce moléculaire dissoute est :

$$c = \frac{n}{V}.$$

Exemples

- Dans l'exemple précédent la concentration molaire s'obtient simplement par $c = \frac{1}{1} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Supposons que l'on dissolve 0,1 mol de diiode dans 2 L d'eau. Alors la concentration molaire en diiode est $\frac{0,1}{2} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

Notons que l'on ne peut pas augmenter indéfiniment la concentration d'une solution en y rajoutant du soluté. À partir d'une certaine concentration qui dépend du couple (solvant, soluté), la solution est dite *saturée* et les molécules de soluté qui sont rajoutées après saturation ne sont plus dissoutes.

Les résultats énoncés précédemment ne s'appliquent qu'aux solutions non saturées.

ATTENTION

Malgré la ressemblance des formules, il ne faut pas confondre la concentration en masse C_M (qui s'exprime en g.L^{-1}) et la concentration en quantité de matière c (qui s'exprime en mol.L^{-1}).

On peut néanmoins passer d'une grandeur à l'autre si on connaît la masse molaire M de l'entité, car

$$c = \frac{C_M}{M}.$$

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

➔ Solution de l'exercice type 1

Lycée Lakanal, Sceaux

- 1** La masse molaire de la molécule s'obtient en additionnant les masses molaires des atomes la constituant :

$$M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 12 \times M(C) + 22 \times M(H) + 11 \times M(O)$$

$$M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 12 \times 12 + 22 \times 1 + 11 \times 16$$

$$M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342 \text{ g.mol}^{-1}.$$

- 2** Calculons d'abord la quantité de matière de saccharose introduite :

$$n = \frac{m}{M(C_{12}H_{22}O_{11})}$$

$$n = \frac{2,5}{342} = 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

On en déduit la concentration en saccharose de la solution :

$$c = \frac{n}{V}$$

$$c = \frac{7,31 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}.$$

- 3** Pour connaître la quantité de dioxyde de carbone, on utilise le volume molaire à 25°C :

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{2,1}{24} = 8,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Voir énoncé page 3

COURS

INTERROS

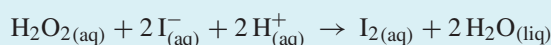
CORRIGÉS

3 Spectrophotométrie et avancement d'un système chimique

Exercice type 2

Lycée Jean-Pierre Vernant, Pins-Justaret

L'eau oxygénée $H_2O_{2(aq)}$ se décompose lentement en présence d'ions iode $I_{(aq)}^-$ et d'ions hydrogène $H_{(aq)}^+$ selon la réaction modélisée par l'équation :



Cette réaction produit une espèce colorée, le diiode $I_{2(aq)}$ de couleur orange. L'apparition du diiode est suivie par spectrophotométrie.

- 1** *Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre.*

On dispose d'une solution mère S_0 de diiode $I_{2(aq)}$, de concentration molaire $C_0 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. À partir de S_0 , on fabrique quatre solutions filles S_1 , S_2 , S_3 et S_4 de concentration $C(I_2)$ qui serviront à étalonner le spectrophotomètre. Leurs absorbances, mesurées à 500 nm, sont données page suivante.

Exercice type 2 (suite)

Lycée Jean-Pierre Vernant, Pins-Justaret

Solution	Eau distillée	S_1	S_2	S_3	S_4
$C(I_2)$ en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	0,50	1,0	2,0	?
A	0	0,12	0,22	0,51	0,65

- Tracer la courbe d'étalonnage A en fonction de C . Justifier le fait que l'absorbance A et la concentration C sont liées par la relation $A = k \times C(I_2)$. En déduire la valeur numérique de k .
- Déterminer, par un calcul, la concentration molaire de la solution S_4 .

2 *Suivi de la réaction.*

À la date $t = 0$ s, on mélange un volume $V_1 = 20,0$ mL d'une solution acidifiée contenant des ions iodure $I_{(aq)}^-$ de concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, avec un volume $V_2 = 2,0$ mL d'eau oxygénée de concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On ajoute un volume $V_3 = 8,0$ mL d'eau.

- Dresser le tableau d'avancement (x) de la réaction entre l'eau oxygénée et les ions iodure.
- Le mélange est-il stœchiométrique ?
- Déterminer l'avancement maximal x_{max} .
- Calculer les quantités de réactif et de produit présents en fin de réaction.
- En déduire la concentration molaire du diiode $I_{2(aq)}$ dans le mélange, en fin de réaction.
- Déterminer l'absorbance du mélange en fin de réaction.

Voir corrigé page 17

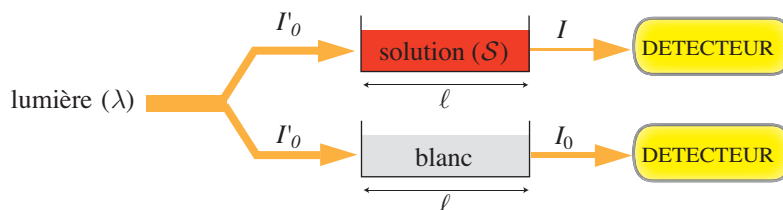
Dans ce paragraphe, nous présenterons tout d'abord une technique permettant de déterminer la concentration d'une espèce colorée en solution : la spectrophotométrie. Nous aborderons ensuite une notion essentielle en chimie : l'avancement d'une réaction. Le fait de savoir écrire un tableau d'avancement est en effet indispensable pour pouvoir étudier simplement l'évolution d'une réaction chimique.

3.1 Spectrophotométrie

3.1.1 - Principe d'un spectrophotomètre

Un spectrophotomètre envoie de la lumière, de longueur d'onde λ connue, à travers deux cuves de longueur ℓ connue : l'une contenant une solution (S) avec une substance colorée et l'autre (appelée *blanc*) contenant la même solution dépourvue de la substance colorée.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1



Les faisceaux incidents qui arrivent sur les cuves ont la même intensité I'_0 et deux détecteurs mesurent simultanément les intensités I et I_0 des faisceaux qui ont traversé respectivement la solution (S) et le blanc. Un dispositif permet alors le calcul de la transmittance : $T = \frac{I}{I_0}$, encore appelée *facteur de transmission*.

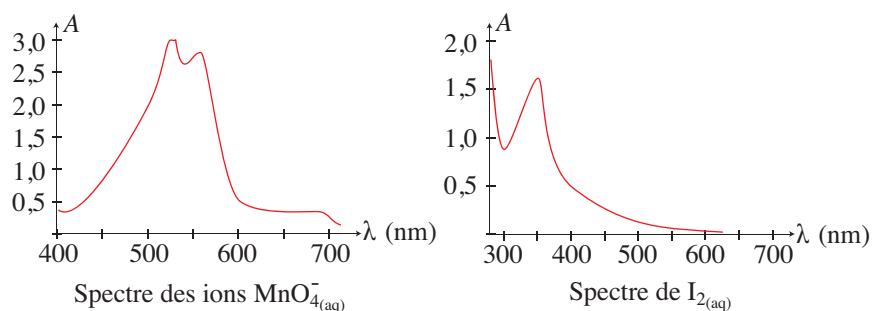
Définition 4

L'*absorbance* (ou *densité optique*) est l'exposant A permettant d'écrire : $T = 10^{-A}$; il s'agit d'un nombre sans dimension.

En général, les spectrophotomètres fournissent les absorbances plutôt que les transmittances.

3.1.2 - Spectre d'absorption et couleur d'une solution

La courbe donnant A en fonction de λ est spécifique à chaque substance colorée et peut ainsi servir de signature.

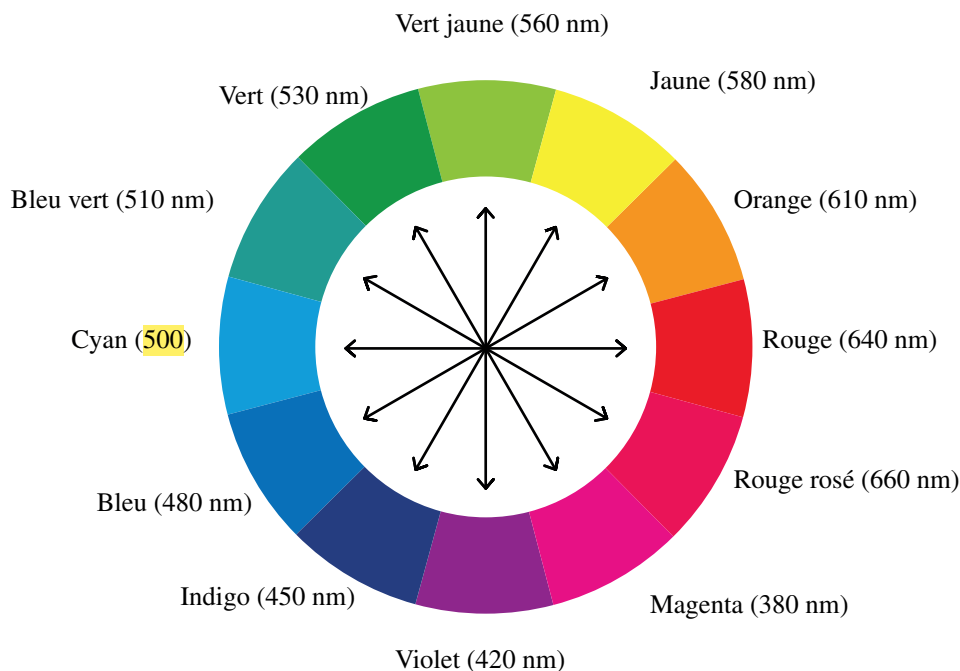


Ce type de courbe permet de prévoir la couleur d'une solution : on regarde tout d'abord la longueur d'onde λ correspondant au maximum d'absorbance. La valeur en nanomètre nous permet de trouver la couleur qui est la plus absorbée par la solution.

COURS

INTERROS

CORRIGÉS



La couleur perçue est alors la couleur diamétralement opposée à celle de la longueur d'onde la plus absorbée. C'est sa couleur complémentaire.

Par exemple, pour les ions MnO_4^- , l'absorbance est maximale autour de 525 nm. Cette longueur d'onde correspond à du vert. La solution est donc perçue magenta, c'est-à-dire la couleur complémentaire du vert.

3.1.3 - Loi de Beer-Lambert



Retrouvez cette partie du cours en vidéo.

La loi de Beer-Lambert précise que, pour une concentration C en espèce colorée pas trop élevée, l'absorbance est proportionnelle à C :

$$A = \varepsilon \ell C$$

où ℓ est la longueur (en cm) de la cuve traversée par la lumière et ε est :

- le *coefficient d'extinction molaire* (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) si C est exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- le *coefficient d'extinction spécifique* (en $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) si C est exprimée en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Lorsqu'une solution contient plusieurs substances colorées, d'absorbances individuelles $A_1, A_2, \dots$, l'absorbance totale est la somme des absorbances :

$$A = A_1 + A_2 + \dots$$

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

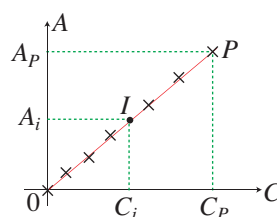
Remarque : dans la pratique, on travaille à une longueur d'onde λ_i pour laquelle le coefficient ε_i d'une espèce est *maximum*, les autres coefficients étant beaucoup plus faibles. Dans ce cas, l'expression de l'absorbance de la solution se simplifie et suit la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon_1 \ell C_1 + \varepsilon_2 \ell C_2 + \dots + \varepsilon_i \ell C_i + \dots \approx \varepsilon_i \ell C_i.$$

La loi de Beer-Lambert sert fréquemment aux dosages des espèces colorées.

Pour cela :

- on procède au tracé de la courbe d'étalonnage : pour une longueur d'onde λ_0 donnée (correspondant généralement au *maximum* d'absorbance de l'espèce X étudiée), on mesure l'absorbance de solutions contenant X à des concentrations C connues, puis on trace la courbe $A = f(C)$. Si la courbe est linéaire, la loi de Beer-Lambert est vérifiée :



$$A = \varepsilon \ell \times C$$

où $\varepsilon \ell$ s'identifie au coefficient directeur de la droite (la connaissance des coordonnées d'un point P de cette courbe permet de connaître ce coefficient :

$$\varepsilon \ell = \frac{A_P}{C_P};$$

- on introduit, dans le spectrophotomètre, la solution contenant X à une concentration C_i inconnue. La mesure de son absorbance A_i est réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que celles ayant servi à l'étalonnage (même longueur d'onde λ_0 , même longueur ℓ de cuve, ...). Deux méthodes permettent alors de déterminer C_i :
 - le point I , d'ordonnée A_i , est représenté sur la courbe d'étalonnage ; son abscisse C_i est alors lue directement sur le graphe.
 - selon la loi de Beer-Lambert :

$$\varepsilon \ell = \frac{A_i}{C_i} = \frac{A_P}{C_P} \Rightarrow C_i = \frac{A_i}{A_P} \times C_P.$$

3.2 Tableaux d'avancement

3.2.1 - Notion d'avancement

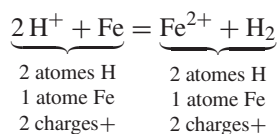
Une réaction chimique est décrite par une *équation-bilan*, dans laquelle apparaissent les formules chimiques des espèces qui réagissent ainsi que des coefficients stœchiométriques qui décrivent les proportions des espèces qui réagissent ou qui se forment. Ces coefficients sont introduits de manière à équilibrer l'équation chimique (conservation des éléments et des charges).

COURS

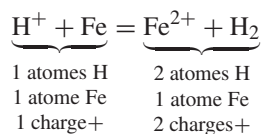
INTERROS

CORRIGÉS

Par exemple, l'équation chimique :



est équilibrée, contrairement à l'équation :



Définition 5

L'*avancement d'une réaction*, généralement notée x , est une grandeur exprimée en mole qui permet de décrire l'évolution d'un système chimique.

Grâce à cette grandeur, il est possible de déterminer facilement la quantité de chaque réactif et de chaque produit dans un état donné.

L'évolution du système chimique peut être suivie à l'aide d'un *tableau d'avancement* dans lequel apparaissent : l'équation chimique équilibrée de la réaction (avec la formule des espèces X_i et leurs coefficients stœchiométriques a_i), les quantités initiales de matière (n_i^0) connues et l'avancement x de la réaction. À tout instant, les quantités de matière n_i peuvent s'exprimer en fonction de x :

$$\begin{cases} n_i = n_i^0 - a_i \times x \text{ pour les réactifs (à gauche de l'équation)} \\ n_i = n_i^0 + a_i \times x \text{ pour les produits (à droite de l'équation)} \end{cases}$$

Remarque : en début de réaction, l'avancement est généralement nul.

	avancement	$a_1X_1 + a_2X_2 \rightarrow a_3X_3 + a_4X_4$			
Initiale	$x = 0$	n_1	n_2	0	0
Intermédiaire	$x \neq 0$	$n_1 - a_1x$	$n_2 - a_2x$	a_3x	a_4x
Finale	x_f	$n_1 - a_1x_f$	$n_2 - a_2x_f$	a_3x_f	a_4x_f

⚠ ATTENTION

Ne faire apparaître, dans le tableau d'avancement, que les quantités de matière connues (par exemple, on ignore en général les quantités de solvant $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$ ou d'ions $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ introduits pour acidifier le milieu).

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

3.2.2 - Réactions totales

Définition 6

Une réaction est dite *totale* lorsqu'elle n'a lieu que dans un seul sens. La réaction a lieu jusqu'à ce qu'un des réactifs ait complètement disparu. La transformation est alors indiquée par une simple flèche $\rightarrow$.

Considérons l'exemple du dosage, en milieu acide, de l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})}$) par des ions dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$). Au cours de cette réaction, les seules espèces qui colorent la solution sont les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$ (oranges) et $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ (verts).

Plusieurs cas peuvent se présenter :

- *L'éthanol est en excès*, ce qui signifie que, si la réaction est totale, elle cesse par disparition de l'espèce en défaut ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$), l'espèce en excès demeurant dans le milieu.

	$2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})} + 16 \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow 11 \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} + 4 \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$			
	orange		vert	
$x = 0$	1	2	0	0
$x \neq 0$	$1 - 2x$	$2 - 3x$	$4x$	$3x$

La réaction cesse lorsque x prend une valeur :

- x_f telle que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$ disparaît :

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 1 - 2x_f = 0 \Rightarrow x_f = \frac{1}{2} = 0,50 \text{ mol}$$

- ou x'_f telle que $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})}$ disparaît :

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 2 - 3x'_f = 0 \Rightarrow x'_f = \frac{2}{3} = 0,67 \text{ mol.}$$

Puisque $x_f < x'_f$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$ disparaît en premier, ce qui confirme que $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})}$ est en excès ; on dit aussi que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$ est le réactif *limitant* de la réaction.

En fin de réaction, le milieu devient vert car seuls les ions $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ contribuent à cette coloration.

- Les réactifs sont introduits dans les *proportions stœchiométriques*, ce qui signifie qu'ils disparaissent simultanément :

	$2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})} + 16 \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow 11 \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} + 4 \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$			
	orange		vert	
$x = 0$	$n_1 = 1,34$	$n_2 = 2$	0	0
$x \neq 0$	$n_1 - 2x$	$n_2 - 3x$	$4x$	$3x$

Puisque les deux réactifs disparaissent simultanément, x prend une valeur x_f telle que :

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = n_1 - 2x_f = 0 \Rightarrow x_f = \frac{n_1}{2} = \frac{1,34}{2} = 0,67 \text{ mol}$$

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

et :

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = n_2 - 3x_f = 0 \Rightarrow x_f = \frac{n_2}{3} = \frac{2}{3} = 0,67 \text{ mol.}$$

On s'assurera que, dans les deux cas, x_f prend la même valeur et que, dans cette situation, les quantités initiales de matière sont liées aux coefficients stœchiométriques :

$$\frac{n_1}{2} = \frac{n_2}{3} \text{ ou encore : } \frac{n_1}{a_1} = \frac{n_2}{a_2}.$$

Dans le cas d'un dosage, cet état est appelé *l'équivalence*.

Définition 7

Un mélange est dit *stœchiométrique* quand tous les réactifs disparaissent simultanément. Les réactifs sont présents dans les proportions stœchiométriques.

- *L'éthanol est en défaut*, ce qui se traduit par sa disparition en fin de réaction (totale) :

	$2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})} + 16 \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow 11 \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} + 4 \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	
	orange	
$x = 0$	2	0
$x \neq 0$	$2 - 2x$	$4x$
	2	0
	$2 - 3x$	$3x$
	vert	

Si la réaction est totale, elle cesse dès que x prend une valeur :

- x_f qui assure la disparition de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$:

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 2 - 2x_f = 0 \Rightarrow x_f = \frac{2}{2} = 1,0 \text{ mol}$$

- ou x'_f qui assure la disparition de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})}$:

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 2 - 3x'_f = 0 \Rightarrow x'_f = \frac{2}{3} = 0,67 \text{ mol.}$$

L'inégalité $x'_f < x_f$ confirme que $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ est en défaut.

Dans ces conditions, le milieu réactionnel contient simultanément des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$ (oranges) et $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ (verts) ; elle prend la couleur obtenue par synthèse soustractive : vert-kaki.

Lorsque la réaction est totale, il est possible d'automatiser les procédures de calcul pour déterminer la composition d'un système dans l'état final à partir de l'état initial du système. En classe de première, il est important de savoir comprendre (voire réaliser) un programme de ce type en python (voir page ci-contre).

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1



Détermination de la composition à partir d'un tableau d'avancement

```
print("On considère la réaction totale a.A+b.B->c.C+d.D")
# Entrée des paramètres initiaux
a= float(input("Valeur de a (1 par défaut): ") or "1")
b= float(input("Valeur de b (1 par défaut): ") or "1")
c= float(input("Valeur de c (1 par défaut): ") or "1")
d= float(input("Valeur de d (1 par défaut): ") or "1")
n0A= float(input("Quantité initiale de A en mol: "))
n0B= float(input("Quantité initiale de B en mol: "))
n0C= float(input("Quantité initiale de C en mol(0 par défaut):") or "0")
n0D= float(input("Quantité initiale de D en mol(0 par défaut):") or "0")

#On fait les deux hypothèses pour l'avancement final
xf1=n0A/a #Hypothèse 1 : A est le réactif limitant
xf2=n0B/b #Hypothèse 2 : B est le réactif limitant

#On détermine laquelle des deux hypothèses est la bonne
#On détermine alors le réactif limitant et on l'affiche
if xf1<xf2 :
    xf=xf1
    print("A est le réactif limitant")
elif xf1==xf2 :
    xf=xf1
    print("A et B ont été introduits dans les proportions stoechiométriques")
else :
    xf=xf2
    print("B est le réactif limitant")

#On calcule les quantités de réactifs et de produits dans l'état final
nfA=n0A-a*xf
nfB=n0B-b*xf
nfC=n0C+c*xf
nfD=n0D+d*xf

#On affiche la composition de l'état final
print("Composition de l'état final:\n", "nf(A)="+str(nfA)+" mol\n", "nf(B)="+str(nfB)+" mol\n", "nf(C)="+str(nfC)+" mol\n", "nf(D)="+str(nfD)+" mol")
```

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

3.2.3 - Réactions non totales

Une réaction est dite « non totale » ou limitée lorsque les réactifs et les produits coexistent à l'état final. Une telle réaction est notée avec un "double harpon" $\rightleftharpoons$ indiquant que la réaction a lieu simultanément dans les deux sens jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

En toute rigueur, il existe quatre symboles qui peuvent apparaître dans une équation bilan :

- $\rightarrow$ indique que la réaction est totale et ne se fait que dans le sens indiqué par la flèche.
- $\rightleftharpoons$ indique que la réaction est un équilibre : elle se fait simultanément dans les deux sens indiqués par la flèche.
- $\rightleftharpoons$ indique que la transformation est « renversible », c'est à dire qu'elle peut avoir lieu dans un sens ou dans l'autre en fonction des conditions expérimentales.
- $=$ indique que les coefficients stœchiométriques sont équilibrés sans préciser le sens dans lequel la réaction a lieu.

Mais dans certains énoncés, les notations $\rightleftharpoons$ et $\rightleftharpoons$ sont utilisées indifféremment pour désigner une réaction non totale. Il conviendra donc de ne pas attacher trop d'importance à la distinction entre ces deux notations en classe de première.

Le symbole $=$ peut quant-à-lui être utilisé lorsqu'on ne veut pas indiquer si une réaction est totale ou non.

Pour savoir si une réaction est totale ou non, il faut calculer l'avancement maximal x_{max} de la réaction, c'est-à-dire l'avancement qui serait l'avancement final si la réaction était totale, et comparer cet avancement à l'avancement final réel x_f de la transformation.

- Si $x_f = x_{max}$ la réaction est totale.
- Si $x_f < x_{max}$ la réaction est limitée (non totale).

Prenons l'exemple simple où l'acide éthanóique CH_3COOH réagit avec l'eau pour donner des ions éthanóate CH_3COO^- et des ions hydronium H_3O^+ . Supposons que l'on ait initialement 0,1 mol de CH_3COOH en solution et que dans l'état final, nous ayons $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol d'ions H_3O^+ .

Le tableau d'avancement s'écrit :

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
$x = 0$	n_0				0		0
$x \neq 0$	$n_0 - x$				x		x

Calculons l'avancement maximal x_{max} .

Si le réactif limitant (ici l'acide éthanóique) disparaissait totalement, l'avancement serait :

$$x_{max} = n_0 = 0,10 \text{ mol.}$$

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

L'avancement final (réel) x_f est donné par la quantité d'ion H_3O^+ dans l'état final : $[x_f] = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Le fait que $x_f < x_{\max}$ confirme que la réaction est limitée.

Définition 8

On définit le *taux d'avancement* d'une réaction comme le rapport de l'avancement final à l'avancement maximal :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

Cette grandeur est sans unité.

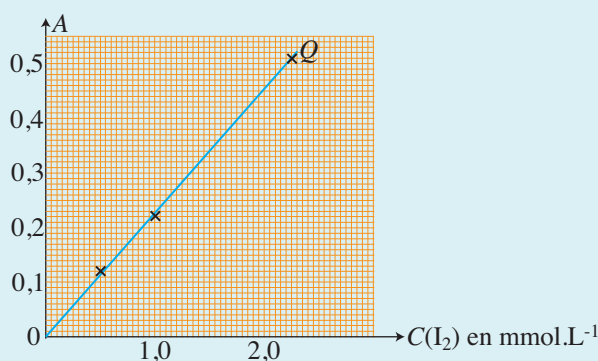
Dans notre exemple, le taux d'avancement vaut $\tau = \frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{0,1} = 1,3 \cdot 10^{-3}$.

➔ Solution de l'exercice type 2

Lycée Jean-Pierre Vernant, Pins-Justaret

1 Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre.

- (a) La courbe d'étalonnage A en fonction de C , représentée page ci-contre, est une droite qui passe par l'origine. Il existe donc une constante k telle que $A = k \times C(\text{I}_2)$.



Puisque le point Q appartient à cette droite, ses coordonnées $A = 0,51$ et $C(\text{I}_2) = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ vérifient la relation de linéarité :

$$k = \frac{A}{C(\text{I}_2)} = \frac{0,51}{2,25 \cdot 10^{-3}} \approx 227 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- (b) D'après ce qui précède, la solution S_4 d'absorbance $A = 0,65$ présente une concentration :

$$C(\text{I}_2) = \frac{A}{k} = \frac{0,65}{227} \approx 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2,9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

➔ Solution de l'exercice type 2

Lycée Jean-Pierre Vernant, Pins-Justaret

2 Suivi d'une réaction.

(a) Initialement, (lorsque l'avancement x est nul) le milieu réactionnel a été constitué par :

- un volume $V_1 = 20.10^{-3}$ L d'une solution d'ions $I_{(aq)}^-$ de concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, c'est-à-dire :

$$n_1 = C_1 \times V_1 = 2.10^{-3} \text{ mol d'ions } I_{(aq)}^-;$$

- un volume $V_2 = 2.10^{-3}$ L d'une solution d'eau oxygénée de concentration $C_2 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit encore :

$$n_2 = C_2 \times V_2 = 0,2.10^{-3} \text{ mol de } H_2O_{2(aq)}.$$

ainsi que de l'eau et de l'acide (en quantités inconnues mais supposées largement excédentaires).

Le tableau d'avancement (en mol) de la réaction s'écrit donc :

	$H_2O_{2(aq)}$	$+ 2 I_{(aq)}^-$	$+ 2 H_{(aq)}^+ \rightarrow I_{2(aq)} + 2 H_2O_{(liq)}$
$x = 0$	$0,2.10^{-3}$	2.10^{-3}	0
$x \neq 0$	$0,2.10^{-3} - x$	$2.10^{-3} - 2x$	x

(b) Les molécules $H_2O_{2(aq)}$ seront totalement consommées pour un avancement x_2 tel que :

$$0,2.10^{-3} - x_2 = 0 \Rightarrow x_2 = 0,2.10^{-3} \text{ mol}$$

tandis que les ions $I_{(aq)}^-$ auront disparu du milieu réactionnel lorsque l'avancement x prendra la valeur x_1 telle que :

$$2.10^{-3} - 2x_1 = 0 \Rightarrow 2x_1 = 2.10^{-3} \Rightarrow x_1 = 10^{-3} \text{ mol}.$$

L'inégalité $x_1 \neq x_2$ rend compte de la non stœchiométrie de ce mélange.

(c) La valeur maximale réellement prise par l'avancement x est celle qui assure la première disparition d'un des réactifs. C'est donc la plus petite des deux valeurs x_1 et x_2 :

$$x_{\max} = x_2 = 0,2.10^{-3} \text{ mol}.$$

(d) Compte tenu du tableau d'avancement, lorsque x prend la valeur $x_{\max}$, les quantités de réactifs et de produits valent :

espèces	$H_2O_{2(aq)}$	$I_{(aq)}^-$	$I_{2(aq)}$
expression	$0,2.10^{-3} - x_{\max}$	$2.10^{-3} - 2x_{\max}$	$x_{\max}$
valeur	0 mol	$1,6.10^{-3} \text{ mol}$	$0,2.10^{-3} \text{ mol}$

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

➔ Solution de l'exercice type 2 (suite)

Lycée Jean-Pierre Vernant, Pins-Justaret

(e) À la quantité finale de diiode $n_{I_2} = 0,2 \cdot 10^{-3}$ mol contenue dans le volume :

$$V = V_1 + V_2 + V_3 = 20 + 2 + 8 = 30 \text{ mL} = 0,03 \text{ L de solution}$$

est associée la concentration :

$$C(I_2) = \frac{n_{I_2}}{V} = \frac{0,2 \cdot 10^{-3}}{0,03} \Rightarrow C(I_2) = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

(f) Cette solution doit présenter une absorbance :

$$A = k \times C(I_2) = 227 \times 6,7 \cdot 10^{-3} \approx 1,51.$$

Voir énoncé page 7

4 Oxydo-réduction

Exercice type 3

Lycée Jacques Amyot, Auxerre

On considère 50 mL d'une solution S_1 contenant des ions Fe^{2+} . On souhaite doser cette solution grâce à une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+, \text{MnO}_4^-$) de concentration $C(\text{MnO}_4^-) = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

1 Écrire, en milieu acide, les demi-équations des deux couples qui entrent en jeu : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.

2 En déduire l'équation du dosage des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^- .

3 Il a fallu introduire un volume $V_{eq} = 22 \text{ mL}$ pour atteindre l'équivalence.

(a) Comment a-t-on su que l'équivalence était atteinte ?

(b) Déterminer la concentration initiale de la solution S_1 en ions Fe^{2+} .

Données (couleur des ions) :

- Mn^{2+} : incolore
- MnO_4^- : rose-violet
- Fe^{2+} : vert pâle (presque incolore)
- Fe^{3+} : jaune pâle (presque incolore)

Voir corrigé page 25

Les réactions d'oxydo-réduction caractérisent les transformations chimiques pour lesquelles il se produit un transfert d'électron entre les réactifs. Dans ce chapitre nous présenterons d'abord le principe général d'une oxydo-réduction. Puis, nous verrons comment il est possible de suivre l'avancement d'une réaction ou de réaliser un titrage en utilisant des réactions d'oxydo-réduction faisant intervenir des réactifs ou des produits colorés.

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

4.1 Réactions d'oxydo-réduction

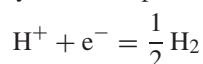
4.1.1 - Définitions

Définition 9

Un *oxydant* est une espèce chimique susceptible de capturer un ou plusieurs électrons.

Un *réducteur* est une espèce chimique susceptible de libérer un ou plusieurs électrons

Par exemple, l'ion H^+ est un oxydant car il peut capturer un électron :



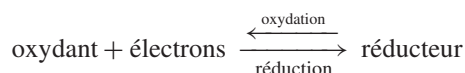
tandis que H_2 est un réducteur, susceptible de libérer des électrons :



Définition 10

Une *oxydation* est une transformation au cours de laquelle une espèce chimique perd un ou plusieurs électrons ; cette espèce est *oxydée* au cours de la transformation.

Une *réduction* est une transformation au cours de laquelle une espèce chimique gagne un ou plusieurs électrons ; cette espèce est alors *réduite* au cours de la transformation.



Définition 11

Un *couple oxydant/réducteur* (ou *couple redox*) est un ensemble de deux espèces chimiques, ayant en commun au moins un élément chimique, dont l'une est oxydante et l'autre est réductrice.

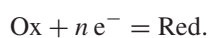
Dans la notation d'un tel couple, l'oxydant est toujours présenté avant le réducteur (Ox/Red).

Par exemple, H^+/H_2 est un couple redox, dont H^+ est l'oxydant et H_2 le réducteur, car c'est en capturant des électrons que H^+ se transforme en H_2 .

4.1.2 - Demi-équation

Définition 12

Une *demi-équation* est une équation chimique dans laquelle apparaissent l'oxydant et le réducteur d'un même couple redox, ainsi que les électrons capturés par l'oxydant :



DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

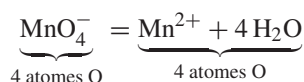
Remarque : dans une demi-équation, les électrons se trouvent toujours dans le même membre que l'oxydant.

Pour équilibrer une demi-équation en milieu acide :

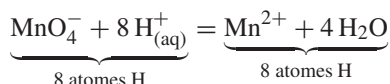
- 1 équilibrer les éléments autres que l'oxygène ou l'hydrogène. Par exemple pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$:



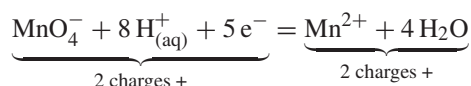
- 2 équilibrer l'élément oxygène à l'aide de H_2O .



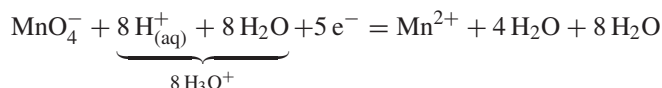
- 3 équilibrer l'élément hydrogène à l'aide de $\text{H}_{(\text{aq})}^+$:



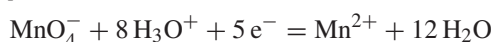
- 4 équilibrer les charges en ajoutant des électrons (e^-) :



Remarque : certains énoncés exigent que la demi-équation soit équilibrée avec H_3O^+ plutôt qu'avec $\text{H}_{(\text{aq})}^+$. Dans ce cas, il convient de procéder comme précédemment puis d'ajouter, dans la demi-équation obtenue, autant de molécules d'eau (dans les deux membres) qu'il y a d'ions $\text{H}_{(\text{aq})}^+$:

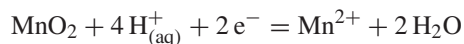


L'association $\text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{H}_2\text{O}$ peut alors être remplacée par H_3O^+ :

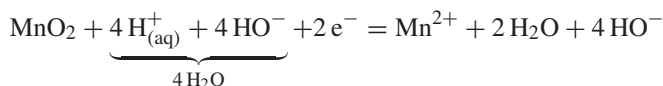


En milieu basique, on procède comme précédemment, puis on poursuit avec les étapes supplémentaires suivantes :

- 5 ajouter, dans les deux membres de la demi-équation, autant d'ions HO^- qu'il y a d'ions $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ et associer $\text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}^-$ en molécules d'eau. Par exemple, en milieu acide, la demi-équation associée au couple s'écrit : $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ s'écrit :



Pour l'écrire en milieu basique, on ajoute 4 HO^- de chaque côté :

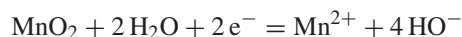


COURS

INTERROS

CORRIGÉS

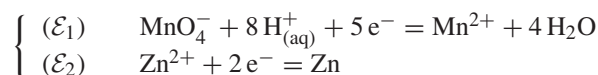
- 6 simplifier les deux membres de la demi-équation par les espèces redondantes :



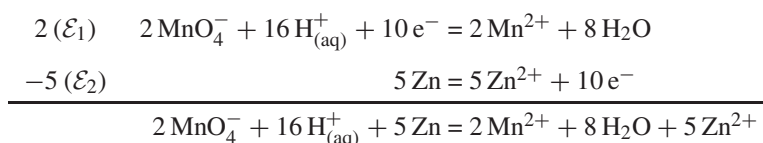
4.1.3 - Équation d'oxydo-réduction

Une équation d'oxydo-réduction montre comment l'oxydant d'un couple redox peut réagir avec le réducteur d'un autre couple (une telle réaction rend compte d'un transfert d'électrons). Pour obtenir une telle équation :

- écrire les demi-équations relatives aux couples redox mis en jeu ; par exemple, pour les couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et Zn^{2+}/Zn , en milieu acide :



- faire une combinaison de ces deux demi-équations de manière, d'une part, à présenter les réactifs dans le membre de gauche et, d'autre part, à présenter la même quantité d'électrons dans les deux membres de l'équation ; par exemple, pour la réaction des ions permanganate MnO_4^- avec le zinc Zn :



4.2 Suivi colorimétrique d'une réaction d'oxydo-réduction

Certaines substances n'ont pas la même couleur lorsqu'elles sont sous forme d'oxydant ou de réducteur. Ces substances peuvent alors être utilisées en tant qu'*indicateurs colorés d'oxydo-réduction*, parfois appelés plus simplement *indicateurs redox*.

Cette propriété va pouvoir être utilisée pour suivre l'avancement d'une réaction ou pour déterminer la fin d'une réaction.

4.2.1 - Suivi spectrophotométrique de la transformation chimique

Si la substance colorée est l'un des réactifs ou un produit, la couleur va permettre de déterminer la concentration de cette substance en solution. On pourra donc suivre, grâce à un spectrophotomètre, l'avancement de la réaction. Exemple : avancement de la réaction en fonction du volume versé.

Remarque : il est également possible de réaliser un suivi temporel de l'avancement si la réaction n'est pas trop rapide et que le spectrophotomètre utilisé est suffisamment performant.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

4.2.2 - Titrage par changement de couleur du milieu réactionnel

4.2.2.1 - Principe général d'un titrage

Effectuer un dosage consiste à déterminer la quantité de matière (ou la concentration) d'une entité particulière en solution.

Un *titrage* est un type de dosage porté par une transformation chimique qui doit être totale et rapide. On utilise une solution contenant un réactif de concentration connu (appelée *solution titrante*) et on mesure le volume de solution titrante à introduire pour que les réactifs aient été introduits dans les proportions stœchiométriques. Ce volume est appelé *volume équivalent*.

Le volume équivalent va permettre de déterminer l'avancement de la réaction à l'équivalence et donc d'en déduire la quantité de matière initialement présente dans la solution à doser.

Le principe d'un titrage est donc le suivant :

- on prélève un volume V_A connu de la solution à doser que l'on place dans un bécher ;
- on introduit la solution titrante de concentration C_B connue dans une *burette* ;
- on mesure, grâce à la burette, le volume équivalent V_{eq} .

INSERER ILLUSTRATION

La réaction qui a lieu peut s'écrire $aA + bB \rightarrow cC + dD$, où A est le réactif à titrer et B le réactif titrant.

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

Il est alors possible d'écrire le tableau d'avancement de la réaction :

	aA	$+ bB$	$\rightarrow$	$cC + dD$
État Initial	$n_0(A)$	$n_0(B)$		0 0
État Final	$n_0(A) - a.x_{eq}$	$n_0(B) - b.x_{eq}$		$c.x_{eq} d.x_{eq}$

⚠ ATTENTION

La subtilité de ce tableau d'avancement réside dans le fait que $n_0(B)$ correspond à la quantité de solution B introduite et non à la quantité initialement présente en solution !

Donc, comme $n_0(A) = C_A \cdot V_A$ et que $n_0(B) = C_B \cdot V_{eq}$, le tableau d'avancement nous permet d'écrire, à l'équivalence,

$$x_{eq} = \frac{C_A \cdot V_A}{a} \text{ et } x_{eq} = \frac{C_B \cdot V_{eq}}{b}.$$

🔄 À RETENIR : Équivalence

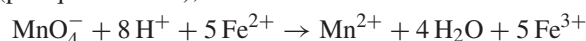
On retiendra qu'à l'équivalence : $\frac{C_A \cdot V_A}{a} = \frac{C_B \cdot V_{eq}}{b}.$

Notons qu'une réaction ne peut être utilisée pour réaliser un titrage, que si elle est rapide, totale. Par ailleurs, il faut être capable de déterminer l'équivalence. D'une manière générale, il existe plusieurs moyens de déterminer l'équivalence, dont la plupart seront abordés en classe de Terminale (conductimétrie, pHmétrie,...). Nous nous contenterons cette année de déterminer l'équivalence par suivi colorimétrique.

4.2.2.2 - Titrage avec suivi colorimétrique

Lors d'un titrage colorimétrique, l'équivalence est repérée par un changement de coloration au sein du mélange réactionnel. On parle de *virage coloré*.

Supposons que nous souhaitions doser les ions fer (II) dans une solution de Sel de Mohr. Nous allons pouvoir effectuer le titrage grâce à une solution d'ions permanganate MnO_4^- contenus dans une solution de concentration connue. Les ions permanganate de couleur violette réagissent avec les ions fer (II) qui sont vert pâle (presque incolore), pour donner des ions manganèse (incolore) et des ions fer (III), jaune pâle (presque incolore), selon la réaction :



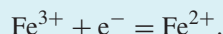
Avant l'équivalence, à chaque goutte versée, le liquide violet va donc se décolorer au contact de la solution à doser car les ions permanganate se transforment en ions manganèse. Lorsque tous les ions fer(II) ont réagi, les ions permanganate ne seront plus transformés et lorsque l'on verse une goutte supplémentaire de solution de permanganate de potassium, le mélange prend une teinte rose. On a alors atteint l'équivalence (à la goutte près). La lecture du volume versé sur la burette permet alors de connaître le volume équivalent.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

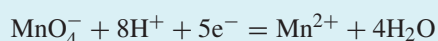
Solution de l'exercice type 3

Lycée Jacques Amyot, Auxerre

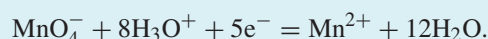
- 1 La demi-équation correspondant au couple $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ s'écrit :



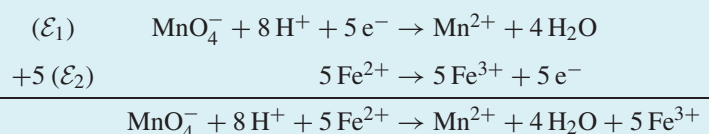
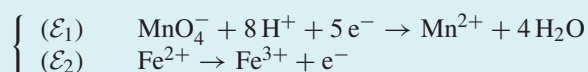
Pour équilibrer la demi-équation en milieu acide du couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$, on vérifie que l'élément manganèse est bien équilibré, puis on équilibre l'élément oxygène en ajoutant $4\text{H}_2\text{O}$ du côté de Mn^{2+} . On équilibre ensuite l'élément hydrogène en ajoutant 8H^+ du côté de MnO_4^- . Et enfin on équilibre les charges en ajoutant les électrons. On obtient donc la demi-équation :



ou, si l'on équilibre avec H_3O^+ :



- 2 Les deux demi-équations se combinent pour donner la réaction globale du dosage :



- 3 (a) Tant que l'équivalence n'est pas atteinte, les ions MnO_4^- introduits réagissent avec les ions Fe^{2+} et se décolorent. Lorsqu'on atteint l'équivalence, il n'y a plus d'ions Fe^{2+} pour réagir avec les ions permanganate et la solution prend alors une teinte rose-violette.
 (b) À l'équivalence :

$$\frac{C_0(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_0}{5} = \frac{C(\text{MnO}_4^-) \cdot V_{eq}}{1}.$$

Donc :

$$C_0(\text{Fe}^{2+}) = \frac{5C(\text{MnO}_4^-) \cdot V_{eq}}{5V_0}$$

soit :

$$C_0(\text{Fe}^{2+}) = \frac{5 \times 0,20 \times 22 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,44 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Voir énoncé page 19

COURS

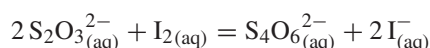
INTERROS

CORRIGÉS

1 QCM Spectrophotométrie

20 min  Corrigé
p. 48

- 1** Pour une solution diluée, située dans une cuve de longueur ℓ et contenant une seule espèce absorbant la lumière, l'absorbance A est :
 - ☐ a proportionnelle à la température ;
 - ☐ b inversement proportionnelle à ℓ ;
 - ☐ c proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbant la lumière ;
 - ☐ d proportionnelle à la longueur d'onde λ de la lumière absorbée.
- 2** Une solution colorée est introduite dans un spectrophotomètre. « Faire le blanc » signifie :
 - ☐ a mesurer l'absorbance d'une solution dépourvue d'espèce colorée ;
 - ☐ b envoyer de la lumière blanche sur une substance colorée ;
 - ☐ c diluer la solution pour faire cesser toute réaction chimique.
- 3** La relation entre la transmittance T d'une solution et son absorbance A est :
 - ☐ a $T = 10^A$
 - ☐ b $A = 10^T$
 - ☐ c $T = 10^{-A}$
 - ☐ d $A = 10^{-T}$
- 4** On introduit, dans un spectrophotomètre, une solution aqueuse de diiode ($I_{2(aq)}$).
 - ☐ a L'absorbance est l'inverse de la transmittance ;
 - ☐ b La solution a une transmittance de 85% et une absorbance de 0,07 ;
 - ☐ c La solution a une transmittance de 7% et une absorbance de 0,85.
- 5** Pour effectuer le dosage d'une solution aqueuse de $I_{2(aq)}$ par les ions thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) selon l'équation bilan :



- ☐ a on rajoute un indicateur coloré : le permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$) ;
 - ☐ b on acidifie le milieu réactionnel ;
 - ☐ c on ajoute de l'empois d'amidon.
- 6** Dans une solution acidifiée contenant n_2 moles d'éthanol ($C_2H_5OH_{(aq)}$), on introduit n_1 moles d'ions dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) qui réagissent selon l'équation-bilan :
- $$2 Cr_2O_7^{2-}(aq) + 16 H^+(aq) + 3 C_2H_5OH_{(aq)} = 4 Cr^{3+}(aq) + 11 H_2O_{(liq)} + 3 CH_3COOH_{(aq)}$$
- Quand les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques :
- ☐ a $2n_1 = 3n_2$; $Cr_2O_7^{2-}$ et C_2H_5OH disparaissent simultanément ;
 - ☐ b $2n_1 = 3n_2$; Cr^{3+} et CH_3COOH apparaissent simultanément ;
 - ☐ c $\frac{n_1}{2} = \frac{n_2}{3}$; $Cr_2O_7^{2-}$ et C_2H_5OH disparaissent simultanément.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

- 7** Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction chimique faisant intervenir un transfert :
- ☐ **d** de protons ;
 - ☐ **e** de neutrons ;
 - ☐ **f** d'électrons ;
 - ☐ **g** de photons.
- 8** Tous les oxydants peuvent :
- ☐ **a** capter des électrons ;
 - ☐ **b** céder des électrons ;
 - ☐ **c** capter de l'oxygène ;
 - ☐ **d** céder de l'oxygène.
- 9** On considère le couple Zn^{2+}/Zn :
- ☐ **a** C'est un couple Oxydant/Réducteur ;
 - ☐ **b** C'est un couple redox ;
 - ☐ **c** Zn^{2+} est le réducteur ;
 - ☐ **d** Zn^{2+} est l'oxydant.
- 10** Au cours d'une réaction, le fer métallique se transforme en ion fer (II). Quelles sont les propositions exactes :
- ☐ **a** Le fer métallique est oxydé ;
 - ☐ **b** le fer métallique est réduit ;
 - ☐ **c** Il s'agit d'une oxydation ;
 - ☐ **d** Il s'agit d'une réduction.
- 11** On considère la demi-équation suivante : $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$. L'oxydant est :
- ☐ **a** $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$;
 - ☐ **b** e^- ;
 - ☐ **c** $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$.

2 Titre ???



15 min

Corrigé
p. 49

Lycée?????,????

- 1** La masse molaire moléculaire :
- ☐ **a** correspond à la masse d'une mole de la molécule considérée ;
 - ☐ **b** correspond à la masse de la molécule considérée ;
 - ☐ **c** peut se calculer en faisant la somme des masses des atomes constituant une molécule ;
 - ☐ **d** peut se calculer en faisant la somme des masses molaires des atomes constituant une molécule ;
 - ☐ **e** s'exprime en g.L^{-1} ;
 - ☐ **f** s'exprime en mol.L^{-1} ;
 - ☐ **g** s'exprime en g.mol^{-1} .

INTERROS

- 2** Une mole d'hélium gazeux est plus lourde qu'une mole de dihydrogène gazeux. Pourtant, dans les mêmes conditions de température et de pression, une mole d'hélium occupe le même volume qu'une mole de dihydrogène.
- ☐ a) Vrai ☐ b) Faux
- 3** Parmi les formules suivantes, reliant la concentration en quantité de matière c , le volume V de la solution et la quantité de matière n contenue dans la solution, lesquelles sont correctes ?
- ☐ a) $c = n \times V$ ☐ b) $c = \frac{n}{V}$
☐ c) $V = \frac{n}{c}$ ☐ d) $n = \frac{c}{V}$
☐ e) $n = c \times V$
- 4** On réalise un volume $V = 2 \text{ L}$ de solution en dissolvant $m = 20 \text{ g}$ d'un composé solide dont la masse molaire est $M = 10 \text{ g.mol}^{-1}$. Lesquelles de ces propositions sont exactes ?
- ☐ a) On obtient une solution dont la concentration en masse C_M est 10 g.L^{-1} ;
☐ b) On a introduit 2 moles de la substance solide ;
☐ c) La concentration en quantité de matière de la solution est $c = 1 \text{ mol.L}^{-1}$;
☐ d) Il est impossible de connaître la concentration en quantité de matière de la solution.
- 5** On considère une solution mère de concentration C_m et de volume V_m et une solution fille, obtenue par dilution de la solution mère, de concentration C_f et de volume V_f . Parmi les relations suivantes, lesquelles sont correctes :
- ☐ a) $C_m \times V_m = C_f \times V_f$ ☐ b) $\frac{C_m}{V_m} = \frac{C_f}{V_f}$
☐ c) $\frac{C_m}{V_f} = \frac{C_f}{V_m}$ ☐ d) $\frac{V_m}{C_f} = \frac{C_m}{V_f}$

Concentration d'une espèce en solution

3 Volume molaire



5 min

Corrigé
p. 50

Lycée, ??????????

Un élève affirme :

« Une mole d'hélium gazeux est plus lourde qu'une mole de dihydrogène gazeux. Pourtant, dans les mêmes conditions de température et de pression, une mole d'hélium occupe le même volume qu'une mole de dihydrogène. »

Expliquer cette affirmation.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

4 Masses molaires



10 min

Corrigé
p. 50

Lycée Albert Sorel, Honfleur

Calculer la masse molaire des corps composés suivants :

- 1 Le dioxyde de carbone CO_2 .
- 2 Le trioxyde soufre SO_3 .
- 3 Le glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

Données : $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5 Solution de diiode



10 min

Corrigé
p. 50

Lycée Sainte-Anne, Brest

On mélange une solution de diiode de concentration $C = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et de volume $V = 100 \text{ mL}$ et une solution de diiode de concentration $C' = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et de volume $V' = 500 \text{ mL}$.
Quelle est la concentration de la solution obtenue ?

6 Paracétamol



10 min

Corrigé
p. 51

Lycée Paul Langevin, Suresnes

On introduit le contenu d'un sachet de masse $m = 500 \text{ mg}$ de paracétamol dans un verre contenant $V = 150 \text{ mL}$ d'eau.

- 1 Quelle est la concentration massique C_m de la solution aqueuse de paracétamol obtenue après agitation ? On suppose que le mélange se fait sans variation de volume.
- 2 Quelle est la concentration molaire correspondante ?
- 3 S'agit-il d'une dilution ou d'une dissolution ?

Données : $M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $M(\text{H}) = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(\text{N}) = 14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 • Formule brute du paracétamol : $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$.

7 Dichlorométhane



10 min

Corrigé
p. 51

Lycée Alexandre Dumas, Saint Cloud

Le dichlorométhane, de formule brute CH_2Cl_2 est un solvant non miscible à l'eau, souvent utilisé en chromatographie.

- 1 La masse d'un volume $V = 25,0 \text{ mL}$ de dichlorométhane est $m = 33,3 \text{ g}$. Déterminer la densité du dichlorométhane.
- 2 On souhaite isoler une masse $m' = 55,0 \text{ g}$ de dichlorométhane. On ne dispose pas d'une balance, mais d'une éprouvette graduée. Quel volume de solvant doit-on mesurer ?

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

8 Molécule de nicotine



10 min

Corrigé
p. 52

Lycée Henri IV, Paris

La molécule de nicotine a pour formule brute $C_{10}H_{14}N_2$.

- 1 Quelle est la masse molaire moléculaire de la nicotine ?
- 2 Une cigarette contient $m = 12$ mg de nicotine. Le fumeur en absorbe le quart. Combien de molécules de nicotine passent dans son organisme ?

Données :

- $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$
- $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$
- $M(N) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

9 Tétrachlorométhane



10 min

Corrigé
p. 52

Lycée Charlemagne, Paris

On considère un volume $V = 100$ mL de tétrachlorométhane CCl_4 liquide.

- 1 Quelle quantité de matière en tétrachlorométhane cela représente-t-il ?
- 2 Quel est le nombre d'atomes de chlore correspondant ?

Données :

- La densité du tétrachlorométhane est $d = 1,60$.
- La constante d'Avogadro est : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Masse molaire atomique du carbone : $M(C) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Masse molaire atomique du chlore : $M(Cl) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

10 Mélange de deux gaz



10 min

Corrigé
p. 53

Lycée Montalembert, Nogent-sur-Marne

On considère $m_{O_2} = 100$ grammes de dioxygène et $m_{CO_2} = 100$ grammes de dioxyde de carbone.

- 1 Calculer les masses molaires moléculaires de chacun de ces deux gaz.
- 2 On les mélange à l'intérieur d'une enceinte. Dans cette enceinte, quelle est la quantité de matière :
 - (a) en atomes de carbone ?
 - (b) en atomes d'oxygène ?

Données :

- $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$
- $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

11 Préparation d'une solution sucrée



15 min

Corrigé
p. 53

Lycée ?????, ????????

- 1 Donner une relation liant la concentration en quantité de matière C d'une solution, son volume V et la quantité de matière n .

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

- 2** On réalise un volume $V = 2,0 \text{ L}$ de solution en dissolvant $m = 20 \text{ g}$ de sucre dont la masse molaire est $M = 342,3 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Calculer la concentration en masse C_m de la solution.
 - Calculer la quantité de matière n introduite.
 - Calculer la concentration en quantité de matière C de la solution.
- 3** On considère la solution précédente comme étant la solution mère de concentration en quantité de matière C_0 et de volume V_0 et une solution fille, obtenue par dilution de la solution mère de concentration C_1 et de volume V_1 .
- Donner la relation reliant C_0 , V_0 , C_1 et V_1 .
- 4** On cherche à préparer 1 L de solution fille de concentration $C_1 = 2,9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Calculer le volume de solution mère à prélever.

12 Identifier une molécule



5 min

Corrigé
p. 54

Lycée International Stendhal, Grenoble

Une molécule a pour masse molaire 44 g.mol^{-1} . Quelle est sa formule brute sachant qu'elle est composée d'atomes d'hydrogène et de trois atomes de carbone ?

Données : • $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ • $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$

13 Vapeur d'eau



10 min

Corrigé
p. 54

Lycée Talensac, Nantes

On considère de la vapeur d'eau à 100°C et à la pression atmosphérique (dans ces conditions, une mole de molécules d'eau occupe un volume $V = 30,6 \text{ L}$). Quel volume d'eau liquide obtient-on si on condense $61,2 \text{ L}$ de cette vapeur d'eau ?

Données : • $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ • $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$

14 Préparation d'une solution



10 min

Corrigé
p. 54

Lycée Jules Ferry, Paris

On désire préparer $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de cuivre de concentration $c = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Quelle masse de sulfate de cuivre pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ doit-on peser ?
- Quelle serait la masse de sulfate de cuivre anhydre qu'il faudrait peser pour réaliser la même solution ?

Données : • $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$ • $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$
• $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g.mol}^{-1}$ • $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

15 Molécule inconnue



15 min

Corrigé
p. 55

Lycée Saint-Louis, Paris

On considère une molécule dont la masse molaire est $45,0 \text{ g.mol}^{-1}$. Son atomicité (nombre total d'atomes dans la molécule) est égal à 10.

- 1 Quelle est sa formule brute, sachant qu'elle ne contient que des atomes de carbone, d'azote et d'hydrogène ?
- 2 Proposer deux formules semi-développées possibles pour cette molécule.

Données : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$
 $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$

On rappelle que le carbone est tétravalent, l'azote trivalent et l'hydrogène monovalent.

16 Plus léger que l'air



15 min

Corrigé
p. 56

Lycée Marie Curie, Sceaux

Dans les conditions ordinaires (17 degrés Celsius et 1,013 bar) le volume molaire de n'importe quel gaz vaut $V_M = 23,8 \text{ L.mol}^{-1}$.

- 1 Pour les gaz suivants : H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 , He
 - (a) Calculer la masse molaire.
 - (b) Calculer la densité par rapport à l'eau.
- 2 Sachant que, dans les mêmes conditions la densité de l'air est $d_{\text{air}} = 1,2 \times 10^{-3}$, en déduire quels sont les gaz utilisables pour gonfler un dirigeable. Justifier la réponse.

Données : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{He}) = 4,0 \text{ g.mol}^{-1}$
 $M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$
 $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

17 Mélange de deux solutions



15 min

Corrigé
p. 57

Lycée Charles Péguy, Gorges

On considère un volume V_1 d'une solution aqueuse d'une espèce moléculaire X de concentration C_1 , et un volume V_2 d'une solution aqueuse de l'espèce moléculaire X de concentration C_2 ($C_2 > C_1$). On mélange entre elles les deux solutions.

- 1 Montrer que la concentration C de la solution obtenue est comprise entre C_1 et C_2 (on admettra que le volume V du mélange est donné par $V = V_1 + V_2$).
- 2 En déduire que si on mélange deux solutions de diode de teintes différentes, alors la solution obtenue a une teinte intermédiaire entre les deux teintes de départ (c'est-à-dire qu'elle ne peut pas être plus claire que la solution initiale la plus claire, ni plus foncée que la solution initiale la plus foncée).

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

18 Quantités de matière



20 min

Corrigé
p. 58

Institut de la Tour, Paris

- 1 Quelles quantités de matière y a-t-il dans :
 - (a) 36 grammes d'eau ?
 - (b) 48 grammes de carbone ?
 - (c) 31 grammes de plomb ?
- 2 Quelles quantités de matière y a-t-il dans $5,0 \text{ cm}^3$:
 - (a) d'eau
 - (b) d'ammoniac liquide NH_3 à $-33,4^\circ\text{C}$ (densité 0,68).
 - (c) de benzène C_6H_6 (densité 0,88).

Données : • $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ • $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$
 • $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ • $M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$
 • $M(\text{Pb}) = 207 \text{ g.mol}^{-1}$

19 Dissolution, dilution et homéopathie



20 min

Corrigé
p. 59

Lycée Corneille, La Clette Saint-Cloud

On s'intéresse dans cet exercice à la dissolution et à la dilution de l'aspirine.

- 1 L'aspirine a pour formule brute $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$.
 - (a) Calculer la masse molaire moléculaire de l'aspirine M_{aspirine} .
 - (b) Calculer la quantité de matière d'aspirine dans un comprimé contenant $m = 500 \text{ mg}$ d'aspirine.
- 2 On dissout ce comprimé dans 100 mL d'eau. On obtient une solution (S). On dilue dix fois cette solution (S) (facteur de dilution 10) pour obtenir 100 mL d'une solution diluée (D).
 - (a) Donner le protocole de la *dissolution* du comprimé au laboratoire en nommant la verrerie d'après vos connaissances. Préciser le volume de la verrerie si nécessaire.
 - (b) Donner le protocole de la *dilution* au laboratoire en nommant la verrerie. Préciser les volumes de chaque instrument utilisé.
 - (c) Calculer la concentration *massique* d'aspirine dans la solution (S).
 - (d) Calculer la concentration *molaire* dans la solution (D).
- 3 Une solution homéopathique d'aspirine à 15CH notée (H) est supposée avoir une concentration $10^{-30} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - (a) Dans quel volume V_{eau} faudrait-il diluer $V' = 1 \text{ mL}$ de la solution (D) pour obtenir la solution (S) ?
 - (b) Déterminer la quantité de matière puis le nombre de molécules d'aspirine dans 1 L de solution homéopathique à 15CH . Interpréter le résultat : peut-on diluer indéfiniment une solution ?

Données : • $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ • $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$
 • $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ • $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

20 Élaboration d'une solution



25 min

Corrigé
p. 60

Lycée Clémenceau, Nantes

On dissout une masse $m = 31,0$ g de cristaux de diiode hydratés dans 1,00 L d'eau distillée. On obtient une solution de concentration $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Les cristaux sont hydratés car chaque molécule de diiode est entourée d'un certain nombre n de molécules d'eau H_2O : le corps dissous a pour formule brute $\text{I}_{2,n}(\text{H}_2\text{O})$.

- 1 Déterminer la quantité de matière en diiode hydraté que l'on a introduit dans la solution.
- 2 En déduire la masse molaire du diiode hydraté.
- 3 Déterminer la valeur de n .

Données : • $M(\text{I}) = 127$ • $M(\text{H}) = 1$ • $M(\text{O}) = 16$

Réaction chimique et avancement

21 Réaction à base d'ion dichromate



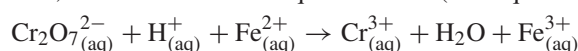
10 min

Corrigé
p. 61

Lycée Lacordaire, Marseille

L'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$, de couleur jaune orangée, peut se transformer en ion chrome III $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$, de couleur verte.

Quand on verse une solution acidifiée (présence d'ions $\text{H}^+_{(\text{aq})}$) de sulfate de fer II ($\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) en excès dans une solution de dichromate de potassium ($2 \text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$), on observe un changement de couleur de la solution initiale, lié à une réaction d'équation-bilan (non équilibrée) :



- 1 Déduire le changement de couleur de la solution.
- 2 Équilibrer l'équation-bilan de la réaction qui se produit.

22 Chlorate de Potassium



15 min

Corrigé
p. 61

Lycée Saint Thomas D'Aquin, Paris

Le chlorate de potassium KClO_3 est une poudre utilisée dans les feux d'artifice pour obtenir des étincelles violettes. Sa réaction avec du carbone donne du dioxyde de carbone gazeux et du chlorure de potassium (KCl) solide.

- 1 Écrire l'équation chimique de la réaction.
- 2 On réalise la transformation chimique à partir de 25 g de KClO_3 et de 40 g de carbone solide.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

- (a) Calculer les quantités de matière initiales des réactifs.
- (b) Construire le tableau d'avancement de la réaction.
- (c) Déterminer l'avancement maximal de la réaction.
- (d) En déduire le réactif limitant de cette réaction.
- (e) Indiquer les quantités de matière de chaque espèce à l'état final.
- (f) Calculer les masses des produits obtenus.

Données :

- $M_K = 39,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M_{Cl} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

23 Transformation cuivre-argent



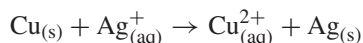
30 min

Corrigé
p. 62

Lycée Guy de Maupassant, Colombes

On plonge un morceau de cuivre, de masse $m_1 = 63,5 \text{ g}$ dans $V = 250 \text{ mL}$ d'une solution incolore de nitrate d'argent ($\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$), de concentration $C = 9,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 1 Équilibrer l'équation-bilan de la réaction :



- 2 Expliquer la coloration progressive de la solution.
- 3 Présenter le tableau d'avancement de la réaction.
- 4 Pour un avancement x de la réaction, la masse d'argent obtenue vaut $m = 7,0 \text{ g}$.

En vous référant au tableau d'avancement, calculer x et en déduire les concentrations en ions Cu^{2+} et Ag^+ , ainsi que la masse de métal cuivre restante.

Données : • $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ • $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Spectrophotométrie

24 Loi de Beer-Lambert



5 min

Corrigé
p. 63

Lycée Victor Hugo, Colomiers

Pour doser par spectrophotométrie une solution jaune de dichromate de potassium, on a placé cinq solutions de concentrations C différentes. La mesure de leur absorbance A , pour une longueur d'onde de 400 nm , donne les résultats suivants :

$C \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
A	0,31	0,59	0,9	1,24	1,48

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

INTERROS

- 1 Tracer la courbe d'étalonnage $A = f(C)$.
- 2 La loi de Beer-Lambert s'écrit : $A = \varepsilon \ell C$, où A est l'absorbance de la solution, ℓ est la longueur de la cuve en cm, C est la concentration de la solution en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et ε un coefficient restant constant tout au long de l'expérience (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cette loi est-elle vérifiée ? Justifier la réponse.
- 3 Une solution de dichromate de potassium de concentration inconnue C' a, dans les mêmes conditions de mesure, une absorbance $A' = 1,12$. En déduire, en détaillant la réponse, la valeur de la concentration C' de la solution.

25 Dilution d'une solution de diiode



15 min

Corrigé
p. 64

Lycée Van Gogh, Ermont

On dispose d'une solution décimolaire de diiode I_2 , à partir de laquelle on désire préparer $V_1 = 100 \text{ mL}$ de solution de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 1 Après justification, calculer le volume V_0 de solution mère à prélever.
- 2 Par dilutions successives, on prépare des solutions dont les concentrations sont indiquées dans le tableau ci-dessous. Pour chacune de ces solutions, on a mesuré l'absorbance A qui caractérise sa capacité à absorber la lumière (A est une grandeur sans dimension).

$C \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	0	1,0	2,0	5,0	10	15
A	0	0,10	0,25	0,60	1,1	1,7

- (a) Tracer le graphe $A = f(C)$; le choix d'échelle simple est laissé à l'initiative de l'élève.
- (b) En déduire précisément la relation entre A et C .
- (c) Pour une solution de concentration inconnue, on a mesuré une absorbance $A = 0,8$. En déduire la valeur de la concentration de cette solution.

26 Eau de Dakin



10 min

Corrigé
p. 65

Lycée Alexandre Dumas, Saint-Cloud

L'eau de Dakin est un antiseptique utilisé pour le lavage des plaies et des muqueuses. Le principe actif est le permanganate de potassium KMnO_4 , qui donne également sa couleur à la solution.

On prépare 100 mL d'une solution aqueuse contenant 158 mg de permanganate de potassium. Le spectre d'absorption est donné ci-dessous.

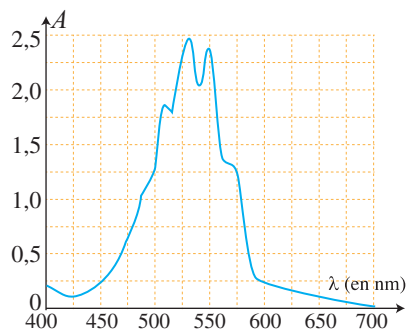
- 1 Calculer la concentration molaire de cette solution.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

- 2 Quelle est la couleur du permanganate de potassium ? Justifiez en vous servant des principes de synthèse soustractive.
- 3 Après avoir rappelé la loi de Beer-Lambert, déterminer le coefficient k (en $L \cdot mol^{-1}$), pour une longueur d'onde de $\lambda = 530$ nm.

Données :

- $M_K = 39,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M_{Mn} = 54,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$



27 Suivi de réaction



10 min

Corrigé
p. 66

Lycée Saint-Exupéry, Lyon

On considère la réaction dont l'équation-bilan est la suivante :



À $t = 0$, on a les quantités de matière suivantes :

$$n_{BrO_3^-} = 2,0 \text{ mol} \quad , \quad n_{Br^-} = 12 \text{ mol} \quad , \quad n_{H^+} = 12 \text{ mol}.$$

Effectuer un bilan de matière aux instants $t = 0$, $t_f \rightarrow +\infty$ et $t = t_{1/2}$ (qui correspond à l'instant où $x = \frac{x_{max}}{2}$).

On justifiera les calculs à l'aide d'un tableau d'avancement.

28 Solution d'hélianthine



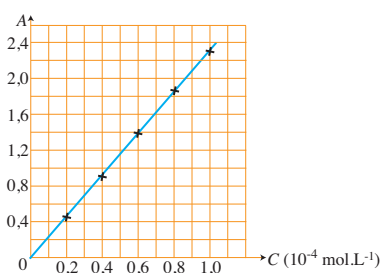
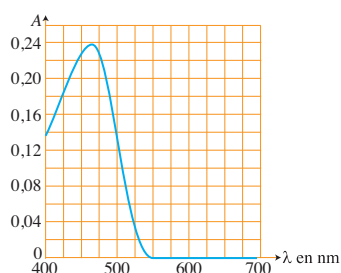
15 min

Corrigé
p. 67

Lycée Charlemagne, Paris

L'hélianthine est un indicateur coloré, c'est-à-dire une espèce chimique dont la couleur en solution aqueuse dépend du pH de celle-ci. Ainsi, pour $pH < 3,1$ l'hélianthine est rouge et pour $pH > 4,4$ elle est jaune. L'hélianthine est orange entre ces deux valeurs.

- 1 La courbe spectrale d'une solution d'hélianthine de $pH = 5,5$, placée dans une cuve de $1,0$ cm est donnée sur la figure ci-dessous. À quelle longueur d'onde est-il judicieux de tracer une courbe d'étalonnage ? Justifier la réponse.



COURS

INTERROS

CORRIGÉS

INTERROS

- 2 À quelle couleur correspond $\lambda_{\max}$? Est-ce cohérent avec les données de l'énoncé ?
- 3 La courbe d'étalonnage ci-dessus $A = f(C)$ a été réalisée pour $\lambda = \lambda_{\max}$ avec des solutions d'hélianthine diluées réalisées à partir d'une solution mère de concentration $C_m = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
Mesurée dans les mêmes conditions, l'absorbance d'une solution d'hélianthine de concentration inconnue C vaut $A = 1,51$. Déterminer graphiquement C .
- 4 Confirmer par le calcul la valeur numérique trouvée précédemment pour C .

29 Bleu de méthylène



20 min

Corrigé
p. 68

Lycée Charlemagne, Paris

- 1 Énoncer la loi de Beer-Lambert. Donner une définition simple de l'absorbance.
- 2 À partir d'une solution mère bleu-vert de bleu de méthylène, on prépare une échelle de teintes, puis on mesure au spectrophotomètre l'absorbance de chacune des solutions filles. On obtient le tableau de mesures de la page suivante.

Concentrations massiques ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
Absorbance	0,053	0,128	0,243	0,388	0,491	0,648

Construire le graphe donnant l'absorbance en fonction de la concentration. Déterminer l'équation de ce graphe.

- 3 Pour ces mesures, le spectrophotomètre a été réglé à 650 nm. En expliquant le lien avec la couleur de la solution de bleu de méthylène, prévoir à quelle couleur correspond cette longueur d'onde.
- 4 Une solution pharmaceutique destinée à soigner une infection des yeux contient du bleu de méthylène. L'absorbance de la solution diluée 100 fois vaut 0,314. Quelle est la concentration de la solution pharmaceutique ?

30 Teneur en ion Fer d'un médicament



30 min

Corrigé
p. 69

Lycée Notre-Dame du Grandchamp, Versailles

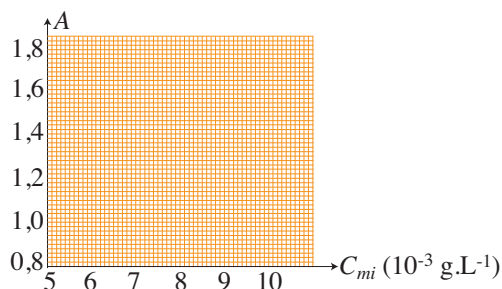
- 1 On souhaite vérifier la teneur en ions fer (II) d'un médicament en comprimés. La notice indique la composition d'un comprimé : « 80 mg d'ions Fe^{2+} ».
À partir d'une solution mère S d'ion $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$, de concentration massique $C_m = 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, on prépare cinq solutions filles de 50,0 mL diluées avec de l'eau distillée.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

Les volumes V_i de solution S diluée sont indiqués dans le tableau ci-dessous. On mesure ensuite l'absorbance A de chaque solution obtenue :

Solution	1	2	3	4	5	6
V_i (en mL)	25,0	22,5	20,0	17,5	15,0	12,5
A	1,80	1,60	1,45	1,25	1,05	0,90

- (a) Calculer la concentration massique C_{m1} en ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ de la solution 1. Faire de même pour les autres solutions en mettant les valeurs obtenues dans un tableau.
- (b) Compléter le graphique page suivante représentant l'absorbance A en fonction de la concentration massique C_{mi} .
Donner la relation numérique entre ces deux grandeurs, en précisant les unités.



- 2** On introduit un comprimé dans une fiole jaugée de 1,00 L puis on complète avec de l'eau distillée et on homogénéise. On note S_0 la solution obtenue. On réalise ensuite un mélange contenant 5,00 mL de solution S_0 et on mesure son absorbance A :

Volume de la solution S_0	5,00 mL
Volume total	50,0 mL
Absorbance	1,35

- (a) En utilisant le graphe ou la relation établie à la question 1.(b), déterminer la concentration massique C'_m en ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ dans le mélange.
- (b) En déduire la valeur C''_m de la concentration massique en ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ dans la solution S_0 .
- (c) Calculer la masse d'ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ contenue dans un comprimé et préciser l'écart relatif :

$$\frac{\text{valeur indiquée} - \text{valeur expérimentale}}{\text{valeur indiquée}}$$

entre le résultat expérimental et l'indication du fabricant.

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

31 Dosage spectrophotométrique



35 min

Corrigé
p. 70

Lycée Janson de Sailly, Paris

Un chimiste désire doser deux espèces X et Y dans une solution, en utilisant un spectrophotomètre. Le spectre d'absorption de ces deux espèces est présenté sur la figure 1.1 ci-dessous.

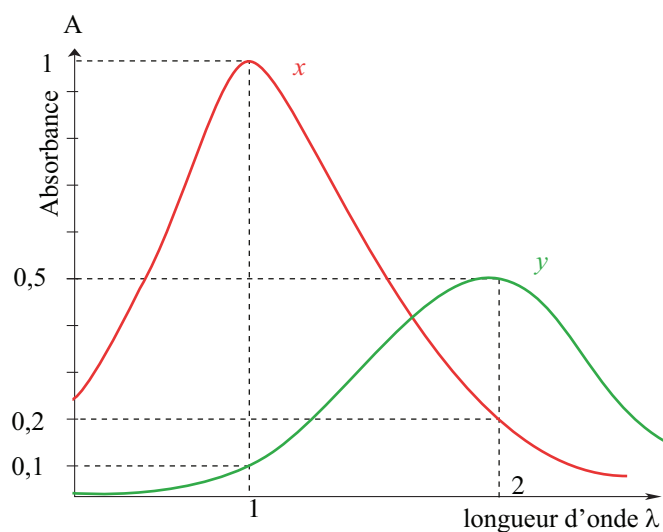


Figure 1.1 – Spectre d'absorption de ces deux espèces.

Le chimiste commence par procéder à l'étalonnage du spectrophotomètre à la longueur d'onde λ_1 , à l'aide de solutions d'espèce X de concentration connue. Il obtient les données de la figure 1.2 ci-dessous.

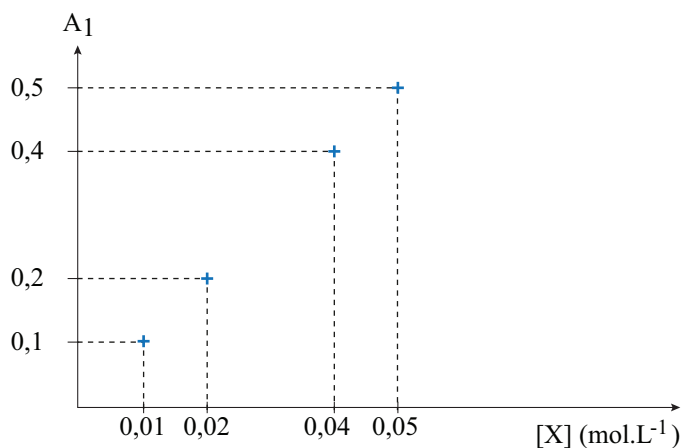


Figure 1.2 – Résultats de l'étalonnage.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

- 1 Quelle loi ces données de calibration illustrent-elles ?
- 2 Montrer que l'on peut écrire la relation suivante entre l'absorbance A_1 et la concentration de l'espèce X :

$$A_1 = k_{x,1}[X].$$

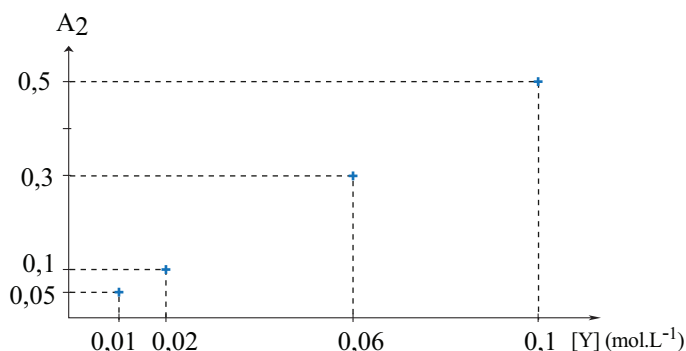
Déterminer la valeur de $k_{x,1}$ et préciser son unité.

- 3 Si le chimiste avait décidé, pour étudier l'espèce X, de régler le spectrophotomètre sur la longueur d'onde λ_2 , on aurait obtenu une autre loi du type :

$$A_2 = k_{x,2}[X],$$

où A_2 désigne l'absorbance à la longueur d'onde λ_2 . En s'aidant du spectre de l'espèce X, déterminer la valeur de $k_{2,x}$.

- 4 Le chimiste étudie une solution de concentration inconnue contenant exclusivement l'espèce X. Il mesure une absorbance $A_1 = 0.38$. Quelle est sa concentration ?
- 5 Le chimiste étudie à présent l'espèce Y, et étalonne pour ce faire son spectrophotomètre à la longueur d'onde λ_2 . Il obtient les données de calibration représentées ci-après.



Montrer que ces résultats peuvent s'écrire sous la forme

$$A_2 = k_{2,y}[Y]$$

et donner la valeur et l'unité de la constante $k_{2,y}$.

- 6 Le chimiste étudie pour terminer une solution contenant simultanément les espèces X et Y. À la longueur d'onde λ_1 il mesure une absorbance $A_1 = 0,26$ et à la longueur d'onde λ_2 il mesure une absorbance $A_2 = 0,34$. À la longueur d'onde λ_2 , une partie des photons est absorbée par l'espèce X, et une autre partie par l'espèce Y. On admettra que l'absorbance est alors donnée par :

$$A_2 = k_{2,x}[X] + k_{2,y}[Y],$$

c'est-à-dire qu'elle est la somme des absorbances que l'on obtiendrait si les espèces X et Y étaient considérées séparément.

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

INTERROS

- (a) Écrire une relation similaire pour l'absorbance A_1 à la longueur d'onde λ_1 et donner la valeur numérique des constantes qui y figurent.
- (b) Déterminer les concentrations $[X]$ et $[Y]$ des deux espèces en solution. On montrera que ces deux concentrations sont solution d'un système de deux équations linéaires à deux inconnues, que l'on résoudra.
- (c) Comment se comparent ces solutions précises aux solutions approchées que l'on aurait obtenues en supposant que seule l'espèce X absorbe à la longueur d'onde λ_1 et seule l'espèce Y absorbe à la longueur d'onde λ_2 ?

Oxydo-réduction

32 Réactions d'oxydo-réduction



10 min

Corrigé
p. 72

Lycée Janson de Sailly, Paris

- 1 Pour chaque demi-équation, écrire le couple oxydant/réducteur correspondant :
 - (a) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_4^{2-}$
 - (b) $2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{e}^-$
 - (c) $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HSO}_4^-$
- 2 Écrire les demi-équations correspondant aux couples redox suivants :
 - (a) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
 - (b) Cl_2/Cl^-
- 3 (a) Écrire la demi-équation du couple oxydant/réducteur I_2/I^- .
 (b) En déduire l'équation de la réaction entre les ions Fe^{3+} et les ions I^- .

33 Réactions d'oxydo-réduction

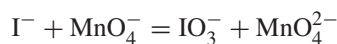


20 min

Corrigé
p. 73

Lycée Janson de Sailly, Paris

- 1 Établir l'équation d'oxydo-réduction relative à l'oxydation des ions chlorure par les ions dichromate, en milieu acide (les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et Cl_2/Cl^-).
- 2 En utilisant les demi-équations électroniques, compléter l'équation de la réaction d'oxydo-réduction :



qui se produit en milieu basique.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

34 Avancement maximal et final



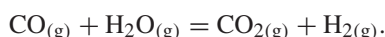
15 min

Corrigé
p. 75

Lycée Lakanal, Sceaux

On s'intéresse à la réaction entre le monoxyde de carbone et l'eau en phases gazeuses. La réaction a lieu dans une enceinte de volume V constant à une température de 1100 K.

L'équation de la réaction est :



- 1 Indiquer les couples oxydant/réducteur qui entrent en jeu.
- 2 On introduit dans le réacteur 2,50 mol de CO et 3,20 mol d'eau. Calculer l'avancement maximal de la réaction.
- 3 Au bout d'un certain temps, on constate que la composition du système n'évolue plus et qu'il reste 2,02 mol d'eau dans l'enceinte.
 - (a) Calculer l'avancement final de la réaction ainsi que la composition du mélange dans l'état final.
 - (b) Que peut-on en conclure en comparant l'avancement final et l'avancement maximal ?

35 Réactions d'oxydo-réduction



20 min

Corrigé
p. 75

Lycée Jeanne d'Albret, Saint-Germain-en-Laye



Retrouvez le corrigé de cet exercice en vidéo.

On introduit une masse $m_1 = 0,27$ g de grenaille d'aluminium dans un volume $V_2 = 24,0$ mL de solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$), de concentration $c_2 = 1,00$ mol · L⁻¹. Il se forme des ions aluminium (III) et du dihydrogène.

- 1
 - (a) Quels sont les réactifs ? Quels sont les produits ?
 - (b) Écrire les couples mis en jeu.
 - (c) Écrire les demi-équations correspondantes.
 - (d) Écrire l'équation chimique de la réaction qui s'est produite.
- 2 Déterminer la composition finale, en quantité de matière, du système considéré.

Donnée : masse molaire de l'aluminium : $M_{\text{Al}} = 27,0$ g · mol⁻¹.

36 Réactions d'oxydation



20 min

Corrigé
p. 77

Lycée Jacques Monod, Clamart

On dispose d'une solution de chlorure d'étain (II), $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$, que l'on répartit dans trois béchers.

Dans le premier, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium ; un précipité blanc se forme.

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

INTERROS

Dans le deuxième, on plonge une lame de fer ; un dépôt noir apparaît progressivement.

Dans le troisième, on ajoute de la limaille de fer et on agite. Après quelques minutes, on cesse d'agiter et on ajoute quelques gouttes de la solution d'hydroxyde de sodium ; un précipité vert se forme.

Dans un quatrième bécher, qui contient une solution de chlorure de fer (II), $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium ; un précipité vert se forme.

- 1 Les ions chlorure n'interviennent pas. Quelle conclusion peut-on tirer de la première et de la quatrième expérience ? Écrire les équations des réactions.
- 2 Quelle est la nature du dépôt noir observé dans la deuxième expérience ? Quels sont les ions caractérisés à la fin de la troisième expérience ? En déduire ce qui se passe lorsque la limaille de fer est ajoutée à la solution de chlorure d'étain (II). Écrire l'équation de la réaction correspondante.
- 3 Quel est le rôle joué par les ions étain (II) dans cette réaction ? Sont-ils oxydés ou réduits ? Donner le couple oxydant/réducteur mis en jeu et la demi-équation correspondante.

37 Réactions d'oxydo-réduction



30 min

Corrigé
p. 78

Lycée Fermat, Toulouse

On considère le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$, dans lequel l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$ est de couleur orangée et l'ion chrome (III) $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ de couleur verte.

- 1 Écrire la demi-équation de ce couple.
- 2 Les ions dichromate réagissent avec les ions fer (II) en les oxydant en ions fer (III). Écrire l'équation de la réaction.
- 3 On verse 7,0 mL de la solution de dichromate de potassium, de concentration $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, dans 50 mL d'une solution de sulfate de fer (II), de concentration $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La solution prend une couleur verte.
 - (a) Quelle conclusion peut-on en tirer ?
 - (b) Construire le tableau d'avancement de la réaction.
 - (c) Dans les conditions expérimentales proposées, les ions fer (II) sont-ils tous transformés ?
 - (d) Calculer les concentrations des ions présents dans la solution en fin de réaction.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

38 Titrage d'eau oxygénée



20 min

Corrigé
p. 80

Lycée Lakanal, Sceaux

Dans un bécher, on introduit 5,0 mL d'une solution d'eau oxygénée, de l'acide sulfurique à $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, de l'eau distillée. Le volume de la solution obtenue est 10 mL.

On réalise un dosage avec une solution de permanganate de potassium de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue lorsqu'on a versé 15,2 mL de solution.

Les couples oxydant-réducteur pouvant intervenir sont :

- le couple eau oxygénée H_2O_2 / eau H_2O
- le couple dioxygène O_2 / eau oxygénée H_2O_2
- le couple ion permanganate MnO_4^- / ion manganèse Mn^{2+}

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide : une molécule libère deux ions H^+ .

- 1 Écrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondant aux couples précédents.
- 2 Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage, qui correspond à la réaction entre l'eau oxygénée et les ions permanganate en milieu acide. Comment décèle-t-on l'équivalence ?
- 3 Calculer le volume minimal de solution d'acide sulfurique à introduire dans le bécher.
- 4 Calculer la concentration de l'eau oxygénée.
- 5 Écrire l'équation-bilan de la décomposition (dismutation) de l'eau oxygénée.
- 6 Donner le titre de la solution en « volumes », c'est-à-dire le volume de dioxygène (en litres) dégagé par la décomposition d'un litre de solution dans les conditions normales de température et de pression (CNTP, $V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$).

39 Spectrophotométrie

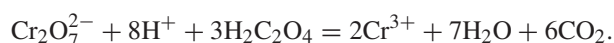


25 min

Corrigé
p. 82

Lycée Jean Rostand, Villepinte

- 1 L'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ appartient au couple oxydant/réducteur $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$. L'acide oxalique appartient au couple $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. L'ion dichromate et l'acide oxalique réagissent ensemble selon la réaction suivante :



Écrire les demi équations associées aux couples et retrouver l'équation bilan.

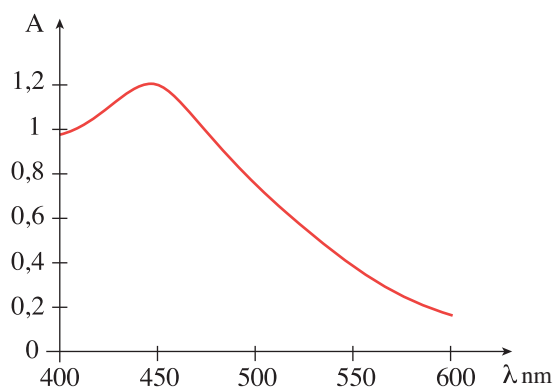
COURS

INTERROS

CORRIGÉS

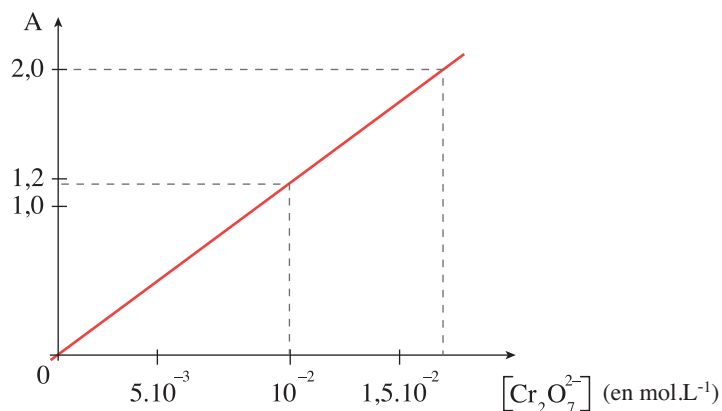
INTERROS

- 2** Pour suivre la transformation, on décide d'utiliser une méthode spectrophotométrique. Pour cela on commence par tracer la courbe $A = f(\lambda)$ pour une solution de dichromate de potassium.



À quelle longueur d'onde faut-il se placer pour déterminer le plus précisément la concentration des ions dichromate ? Justifier la réponse.

- 3** Le spectrophotomètre, relié à l'ordinateur, permet d'obtenir la courbe $A = f(t)$. On dispose par ailleurs de la représentation graphique, donnée ci-dessous, de $A = f([Cr_2O_7^{2-}])$.

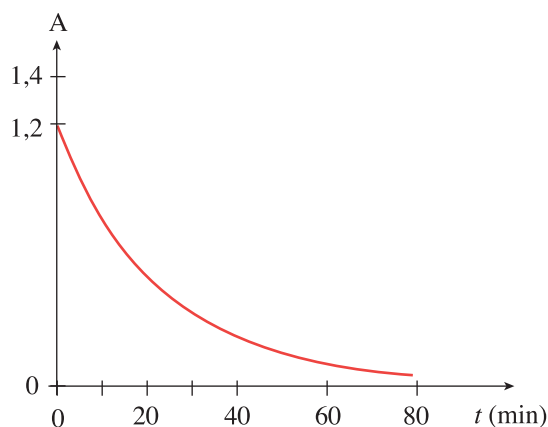


- (a) Justifier l'utilité de cette représentation graphique.
(b) Déterminer son équation. Avec quelle loi est-elle en accord ?

- 4** À la date $t = 0$ on réalise le mélange suivant :
- $V_1 = 10$ mL d'une solution S_1 d'acide oxalique de concentration $C_1 = 0,40$ mol.L⁻¹.
 - $V_2 = 10$ mL d'une solution S_2 acidifiée de dichromate de potassium de concentration $C_2 = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

On agite, et très rapidement on place une partie du mélange dans une cuve que l'on place dans le spectrophotomètre. On relève $A = f(t)$, donnée page suivante.



- (a) Dresser le tableau d'évolution du système réactionnel.
- (b) Trouver la relation entre la quantité de matière initiale de dichromate, l'avancement et l'absorbance.

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

1 QCM Spectrophotométrie

Énoncé
p. 26

- 1 Lorsqu'une cuve de longueur ℓ contient une solution de concentration C absorbant de la lumière à la longueur d'onde λ , la loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance vaut :

$$A = \varepsilon \ell C$$

ce qui montre que A est proportionnelle à C (réponse **c**).

- 2 Lorsqu'une solution (d'absorbance A_{solution}) contient une espèce colorée (d'absorbance $A_{\text{espèce}}$) et d'autres espèces non colorées (d'absorbance A_{autres}), son absorbance vaut :

$$\begin{aligned} A_{\text{solution}} &= A_{\text{espèce}} + A_{\text{autres}} \\ \Rightarrow A_{\text{espèce}} &= A_{\text{solution}} - A_{\text{autres}} \end{aligned}$$

Cette relation montre que pour connaître l'absorbance d'une espèce colorée présente dans une solution, il faut mesurer l'absorbance de la solution (introduite dans une cuve) et mesurer aussi l'absorbance des autres espèces non colorées (introduites dans une autre cuve); cette dernière opération est appelée « faire le blanc » (réponse **a**).

- 3 La relation entre la transmittance T et l'absorbance A d'une solution s'écrit :

$$T = 10^{-A} \text{ (réponse c).}$$

- 4 La relation précédente montre que l'absorbance n'est pas l'inverse de la transmittance (sans quoi on écrirait : $A = \frac{1}{T}$).

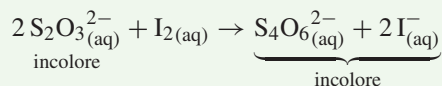
Une solution d'absorbance 0,07 présente une transmittance :

$$T = 10^{-0,07} = 0,85 = 85\% \text{ (réponse b)}$$

tandis qu'une solution d'absorbance 0,85 a une transmittance :

$$T = 10^{-0,85} = 0,14 \neq 7\%.$$

- 5 L'empois d'amidon forme avec $\text{I}_{2(\text{aq})}$ un composé bleu qui est alors la seule espèce colorée du milieu réactionnel, dans lequel se déroule la réaction du dosage, d'équation-bilan :



Deux cas peuvent alors se présenter :

- avant l'équivalence, la quantité de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ introduite dans le milieu n'est pas suffisante pour consommer la totalité de $\text{I}_{2(\text{aq})}$; le diiode restant forme avec l'empois d'amidon un composé bleu ;
- à partir de l'équivalence, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est introduit en excès : $\text{I}_{2(\text{aq})}$ ayant disparu du milieu réactionnel, celui-ci devient incolore.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

Par conséquent, l'introduction de l'empois d'amidon facilite le repérage de l'équivalence (réponse **[c]**) : à l'équivalence, la solution devient incolore.

6 Soit x l'avancement de la réaction :

	$2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) + 16 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 11 \text{H}_2\text{O}(\text{liq}) + 4 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$			
$x = 0$	n_1	n_2	0	0
$x \neq 0$	$n_1 - 2x$	$n_2 - 3x$	$4x$	$3x$

Lorsque les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, si la réaction est totale, l'avancement x prend une valeur finale x_f qui assure la disparition simultanée des réactifs, ce qui se traduit alors par :

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = n_1 - 2x_f = 0 \Rightarrow 2x_f = n_1 \Rightarrow x_f = \frac{n_1}{2}$$

et :

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = n_2 - 3x_f = 0 \Rightarrow 3x_f = n_2 \Rightarrow x_f = \frac{n_2}{3}$$

d'où il découle que :

$$\frac{n_1}{2} = \frac{n_2}{3} \text{ (réponse [c])}.$$

7 Une oxydo-réduction fait intervenir un transfert d'électrons (**[c]**).

8 Tous les oxydants peuvent capter des électrons (**[a]**). Certains oxydants sont susceptibles de céder de l'oxygène, mais ce n'est pas le cas de tous les oxydants.

9 La meilleure dénomination pour le couple Zn^{2+}/Zn est "couple Oxydant/Réducteur" (**[a]**). Il peut également être appelé couple redox (**[b]**), mais cette terminologie peut être trompeuse car elle peut laisser penser que Zn^{2+} est le réducteur et Zn l'oxydant alors que Zn^{2+} est l'oxydant (**[d]**) (dans ce type de notation l'oxydant est toujours indiqué en premier).

10 La réaction $\text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$ est du type $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n \text{e}^-$. Le fer solide est donc oxydé (**[a]**) et il s'agit d'une oxydation (**[c]**).

11 La réaction est du type $\text{Ox} + n \text{e}^- \rightarrow \text{Red}$.

L'oxydant est donc $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ (**[c]**). Notons que les électrons ne sont jamais ni des oxydants, ni des réducteurs.

2 Titre ???

Lycée ?????, ?????

Énoncé
p. 27

1 La masse molaire moléculaire est, par définition, la masse d'une mole de la molécule considérée (**[a]**). Elle peut se calculer en faisant la somme des masses molaires des atomes constituant une molécule (**[c]**), et s'exprime en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**[g]**).

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

- 2** Dans les mêmes conditions de température et de pression, une mole de gaz occupe toujours le même volume (22,4 L pour une pression de 1 atm, à une température de 0 °C). La proposition est donc vraie (**a**).
- 3** Par définition, $c = \frac{n}{V}$ (**b**), ce qui est équivalent aux formules $V = \frac{n}{c}$ (**c**) et $n = c \times V$ (**e**). Cette dernière formule est à connaître.
- 4** Comme $C_m = \frac{m}{V}$; on a bien $C_m = 10 \text{ g.L}^{-1}$ (**a**).
La quantité de matière introduite est $n = \frac{m}{M}$, soit $n = 2 \text{ mol}$ (**b**).
Il est possible de connaître la concentration en quantité de matière grâce à la formule $c = \frac{n}{V}$. On trouve donc ici $c = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (**c**).
- 5** Lors d'une dilution, la quantité de matière se conserve. Donc $n_m = n_f$.
On en déduit que $C_m \times V_m = C_f \times V_f$ (**a**), ce qui est équivalent à $\frac{C_m}{V_f} = \frac{C_f}{V_m}$ (**c**).

3 Volume molaire

→ Énoncé
p. 28

Lycée, ?????????

Dans les mêmes conditions de température et de pression, une mole de gaz occupe toujours le même volume ($V_m = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$ pour une pression de 1 atm, à une température de 0 °C, c'est le volume molaire).

4 Masses molaires

→ Énoncé
p. 29

Lycée Albert Sorel, Honfleur

- 1** La masse molaire de la molécule de dioxyde de carbone est égale à la somme des masses molaires de chacun des atomes présents, multipliées par le nombre d'atomes correspondants dans la molécule :
 $M_{\text{CO}_2} = M(\text{C}) + 2M(\text{O}) = 12,0 + 16,0 \times 2 = 12,0 + 32,0 = 44,0 \text{ g.mol}^{-1}$.
- 2** De la même manière :
 $M_{\text{SO}_3} = M(\text{S}) + 3M(\text{O}) = 32,1 + 16,0 \times 3 = 32,1 + 48,0 = 80,1 \text{ g.mol}^{-1}$.
- 3** Enfin, la masse molaire moléculaire du glucose est donnée par :
 $M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 6M(\text{C}) + 6M(\text{O}) + 12M(\text{H}) = 12 \times 6 + 16 \times 6 + 12$
 $= 180 \text{ g.mol}^{-1}$.

5 Solution de diiode

→ Énoncé
p. 29

Lycée Sainte-Anne, Brest

La quantité de matière en diiode dans la première solution est donnée par :

$$n = C \times V = 0,5 \times 0,1 = 0,05 \text{ mol.}$$

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

On notera qu'il ne faut pas oublier de convertir les millilitres (mL) en litres (L) avant d'effectuer l'application numérique. De la même manière, la quantité de matière en diiode dans la seconde solution est :

$$n' = C' \times V' = 0,1 \times 0,5 = 0,05 \text{ mol.}$$

Dans le mélange, la quantité de matière totale en diiode est donc : $n_t = n + n'$, soit $n_t = 0,1 \text{ mol}$. En outre, le volume du mélange est $V_t = V + V'$.

La concentration du diiode est donc :

$$[I_2] = \frac{n_t}{V_t} = \frac{0,1}{0,1 + 0,5} \approx 0,17 \text{ mol.L}^{-1}.$$

6 Paracétamol

→ Énoncé
p. 29

Lycée Paul Langevin, Suresnes

- 1 La concentration massique est donnée par :

$$C_m = \frac{m}{V} = \frac{500}{150} = 3,3 \text{ mg.mL}^{-1} = 3,30 \text{ g.L}^{-1}.$$

- 2 On commence par évaluer la masse molaire M du paracétamol. Elle vaut :

$$M = 8M(C) + 9M(H) + M(N) + 2M(O) = 8 \times 12 + 9 + 14 + 16 \times 2 = 151 \text{ g.mol}^{-1}.$$

On en déduit la concentration molaire en paracétamol :

$$c = \frac{C_m}{M} = \frac{3,3}{151} = 2,20 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

- 3 Il s'agit d'une dissolution.

7 Dichlorométhane

→ Énoncé
p. 29

Lycée Alexandre Dumas, Saint Cloud

- 1 La densité du dichlorométhane est donnée par :

$$d = \frac{m}{V} = \frac{33,3}{25,0} = 1,33 \text{ g.mL}^{-1} = 1,33.$$

- 2 On utilise la densité pour déterminer le volume correspondant. Nous avons :

$$V = \frac{m}{d} = \frac{55,0}{1,33} = 41,4 \text{ cm}^3 = 41,4 \text{ mL}.$$

Il nous faut prélever 41,4 mL du solvant.

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

8 Molécule de nicotine

Énoncé
p. 30

Lycée Henri IV, Paris

- 1 La masse molaire moléculaire de la nicotine est donnée par :

$$M = 10M(\text{C}) + 14M(\text{H}) + 2M(\text{N}) = 10 \times 12 + 14 + 2 \times 14 = 162 \text{ g.mol}^{-3}.$$

- 2 La quantité de matière en nicotine présente dans la cigarette est :

$$n = \frac{m}{M},$$

donc la quantité de matière absorbée par le fumeur est

$$n' = \frac{n}{4} = \frac{m}{4 \times M},$$

qui représente au total un nombre de molécules N égal à :

$$N = \mathcal{N}_A \times n' = \mathcal{N}_A \times \frac{m}{4 \times M} = 6,02 \times 10^{23} \times \frac{12 \times 10^{-3}}{4 \times 162} = 1,1 \times 10^{19}.$$

9 Tétrachlorométhane

Énoncé
p. 30

Lycée Charlemagne, Paris

- 1 On commence par calculer la masse de tétrachlorométhane. Elle vaut :

$$m = V \times d.$$

MÉTHODE

Le volume étant ici en mL (ou cm^3 , cela revient au même), on obtient la masse en grammes.

Nous avons :

$$m = 100 \times 1,6 = 160 \text{ g.}$$

Maintenant que nous avons la masse, nous pouvons calculer la quantité de matière à partir de la masse molaire. Celle-ci vaut :

$$M = M(\text{C}) + 4M(\text{Cl}) = 12 + 4 \times 35,5 = 154 \text{ g.mol}^{-1}.$$

La quantité de matière en tétrachlorométhane est donc :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{160}{154} \approx 1,04 \text{ mol.}$$

- 2 La quantité de matière en atomes de chlore est $4n$ (il y a quatre atomes de chlore pour une entité « tétrachlorométhane »). Le nombre d'atomes correspondant est :

$$N = 4n \times \mathcal{N}_A = 4 \times 1,04 \times 6,02 \times 10^{23} \approx 2,50 \times 10^{24}.$$

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

10 Mélange de deux gaz

Énoncé
p. 30

Lycée Montalembert, Nogent-sur-Marne

- 1 Les masses molaires moléculaires s'évaluent de la manière suivante :

$$M(\text{O}_2) = 2 \times 16,0 = 32,0 \text{ g.mol}^{-1},$$

$$M(\text{CO}_2) = 12,0 + 2 \times 16,0 = 44,0 \text{ g.mol}^{-1}.$$

- 2 Les quantités de matière respectives des deux molécules dans l'enceinte sont :

$$n_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} = \frac{100}{32,0} = 3,13 \text{ mol}$$

et

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{100}{44,0} = 2,27 \text{ mol}.$$

- (a) On en déduit la quantité de matière en atomes de carbone. Elle vaut simplement :

$$n_{\text{C}} = n_{\text{CO}_2} = 2,27 \text{ mol},$$

puisque l'on a une mole d'atomes de carbone par mole de molécules de dioxyde de carbone.

- (b) La quantité de matière en atomes d'oxygène s'en déduit par :

$$n_{\text{O}} = 2n_{\text{O}_2} + 2n_{\text{CO}_2} = 2 \times 3,13 + 2 \times 2,27 = 10,8 \text{ mol},$$

puisque l'on a deux moles d'atomes d'oxygène par mole de molécules de dioxygène, et deux moles d'atomes d'oxygène par mole de molécules de dioxyde de carbone.

11 Préparation d'une solution sucrée

Énoncé
p. 30

Lycée ?????, ????????

- 1 Par définition $C = \frac{n}{V}$. Cette formule est équivalente à $V = \frac{n}{C}$ ou encore à $n = C \times V$. Cette dernière formule est à connaître.

- 2 (a) Comme $C_m = \frac{m}{V}$, on a : $C_m = 10 \text{ g.mol}^{-1}$.

- (b) La quantité de matière introduite est $n = \frac{m}{M}$, soit $n = 0,058 \text{ mol}$.

- (c) La concentration en quantité de matière de la solution est donnée par la formule : $C = \frac{n}{V}$. On trouve donc ici $C = 0,029 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 3 Lors d'une dilution, la quantité de matière se conserve. Donc $n_0 = n_1$. On en déduit que $C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$. On peut aussi écrire $\frac{C_0}{V_1} = \frac{C_1}{V_0}$.

- 4 Nous avons $V_1 = 1 \text{ L}$, $C_0 = 0,029 \text{ mol.L}^{-1}$, et $C_1 = 2,9 \text{ mol.L}^{-1}$. V_0 peut donc se calculer avec la relation de la question précédente :

$$V_0 = \frac{C_1 \times V_1}{C_0} = \frac{2,9 \cdot 10^{-3} \times 1}{0,029} = 0,1 \text{ L} = 100 \text{ mL}.$$

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

12 Identifier une molécule

Énoncé
p. 31

Lycée International Stendhal, Grenoble

La formule brute de la molécule est *a priori*, d'après les données de l'énoncé, C_3H_x , et donc sa masse molaire est :

$$M = 3M(C) + xM(H) = 3 \times 12 + 1 \times x = 36 + x \text{ g.mol}^{-1}.$$

Or on sait que $M = 44 \text{ g.mol}^{-1}$, donc :

$$36 + x = 44,$$

ce qui donne $x = 8$. La formule brute de la molécule est donc C_3H_8 . Il s'agit d'une molécule de propane.

13 Vapeur d'eau

Énoncé
p. 31

Lycée Talensac, Nantes

On constate que le volume à condenser est égal au double du volume occupé par une mole, donc nous condensons $n = 2 \text{ mol}$ de molécules d'eau.

La masse molaire de l'eau est $M = M(O) + 2M(H) = 18,0 \text{ g.mol}^{-1}$, donc cela représente une masse d'eau égale à :

$$m = M \times n = 18,0 \times 2 = 36 \text{ g}.$$

Cela représente donc en définitive 36 cm^3 d'eau, puisque la densité de l'eau vaut 1,00 par définition.

14 Préparation d'une solution

Énoncé
p. 31

Lycée Jules Ferry, Paris

- 1 Calculons la quantité de matière n en sulfate cuivre que l'on doit introduire. Elle est donnée par :

$$n = c \times V.$$

Application numérique :

$$n = 100 \times 10^{-3} \times 0,100 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Calculons à présent la masse molaire M du sulfate de cuivre pentahydraté :

$$\begin{aligned} M &= M(Cu) + M(S) + 9M(O) + 10M(H) \\ &= 63,5 + 32,1 + 9 \times 16,0 + 10 \times 1,0 = 249,6 \text{ g.mol}^{-1}. \end{aligned}$$

La masse m de sulfate de cuivre pentahydraté qu'il faut introduire est donc :

$$m = M \times n = 249,6 \times 1,00 \times 10^{-2} = 2,496 \text{ g} \approx 2,50 \text{ g}.$$

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

- 2 Le sulfate de cuivre anhydre a pour formule brute CuSO_4 . Sa masse molaire est donc :

$$\begin{aligned} M' &= M(\text{Cu}) + M(\text{S}) + 4M(\text{O}) \\ &= 63,5 + 32,1 + 4 \times 16,0 = 159,6 \text{ g.mol}^{-1}. \end{aligned}$$

La masse m' de sulfate de cuivre anhydre à peser pour obtenir une solution de même concentration par conséquent :

$$m' = M' \times n = 159,6 \times 1,00 \times 10^{-2} = 1,596 \text{ g} \approx 1,60 \text{ g}.$$

Nous avons donné ces résultats avec trois chiffres significatifs. C'est un maximum compte-tenu de la précision des données de l'énoncé. Toutefois comme l'obtention de la solution fait intervenir plusieurs sources d'erreurs potentielles (erreur de mesure de la pesée, erreur du volume d'eau ajouté, etc.) il est préférable de ne pas introduire d'erreur supplémentaire en arrondissant à un nombre de chiffres significatifs trop bas la valeur de la masse à peser.

15 Molécule inconnue

Énoncé
p. 32

Lycée Saint-Louis, Paris

- 1 On note $\text{C}_x\text{N}_y\text{H}_z$ la formule brute, où x , y et z sont des inconnues entières, telles que :

$$x + y + z = 10$$

d'une part (en utilisant l'information sur l'atonicité), et

$$12x + 14y + z = 45$$

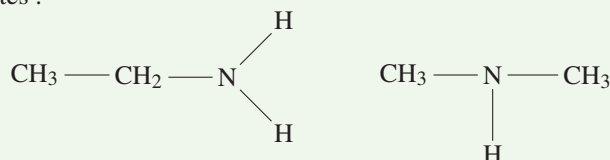
d'autre part (en utilisant l'information sur la masse molaire). En soustrayant la première équation de la seconde, nous obtenons :

$$11x + 13y = 35,$$

ce qui nous permet d'éliminer l'inconnue z . Il nous faut trouver une (ou des) solution(s) entière(s) à cette dernière équation. Pour ce faire, nous essayons différentes valeurs entières de x (inférieures à 10, atonicité de la molécule) et cherchons pour quelle(s) valeur(s) nous obtenons une valeur entière de y . Nous constatons que la seule solution pour laquelle x et y sont tous deux entiers est : $x = 2$ et $y = 1$. On en déduit $z = 10 - 2 - 1 = 7$, donc la formule brute de la molécule est :



- 2 Deux formules semi-développées possibles pour cette molécule sont les suivantes :



On vérifie bien que la valence du carbone est quatre, celle de l'azote est trois et celle de l'hydrogène est un.

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

16 Plus léger que l'air

Énoncé
p. 32

Lycée Marie Curie, Sceaux

- 1** (a) Les masses molaires de ces différents gaz sont :

$$M(\text{H}_2) = 2M(\text{H}) = 2,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{CO}_2) = M(\text{C}) + 2M(\text{O}) = 44,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{O}_2) = 2M(\text{O}) = 32,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{N}_2) = 2M(\text{N}) = 28,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{He}) = 4,0 \text{ g.mol}^{-1}.$$

- (b) La densité par rapport à l'eau est la masse (en kilogramme) d'un volume d'un litre. On connaît la masse d'une mole M et le volume occupé par une mole V_M , donc : $\mu = \frac{M}{V_M}$.

On en déduit les différentes densités :

$$\rho_{\text{H}_2} = \frac{M(\text{H}_2)}{V_M} = 8,4 \times 10^{-5}$$

$$\rho_{\text{CO}_2} = \frac{M(\text{CO}_2)}{V_M} = 1,85 \times 10^{-3}$$

$$\rho_{\text{O}_2} = \frac{M(\text{O}_2)}{V_M} = 1,34 \times 10^{-3}$$

$$\rho_{\text{N}_2} = \frac{M(\text{N}_2)}{V_M} = 1,18 \times 10^{-3}$$

$$\rho_{\text{He}} = \frac{M(\text{He})}{V_M} = 1,7 \times 10^{-4}$$

- 2** Un dirigeable s'élève dans les airs grâce à la poussée de la force d'Archimède de l'air environnant, qui est égale au poids de l'air déplacé. Pour que cette force d'Archimède, dirigée vers le haut, soit supérieure au poids du dirigeable (condition *sine qua non* du décollage), il faut que le gaz remplaçant l'air dans le ballon soit de densité inférieure à celle de l'air (on néglige le poids de l'enveloppe).

En regardant les résultats de la question précédente, on constate que cela est le cas avec le dihydrogène, l'hélium et le diazote.

Toutefois, étant donnée la faible différence entre la densité du diazote et celle de l'air, il est irréaliste de vouloir faire fonctionner un dirigeable avec de l'azote. D'autre part, le dihydrogène est un gaz dangereux, car il réagit violemment au contact du dioxygène de l'air pour donner de l'eau.

En revanche, l'hélium est chimiquement inerte, car c'est un gaz noble.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

17 Mélange de deux solutions

Énoncé
p. 32

Lycée Charles Péguy, Gorges

- 1 La quantité de matière en X présente dans la solution 1 est donnée par :

$$n_1 = C_1 \times V_1.$$

De même, la quantité de matière présente dans la solution 2 est donnée par :

$$n_2 = C_2 \times V_2.$$

La quantité de matière dans le mélange est donc : $n = n_1 + n_2$. Puisque le volume du mélange est $V = V_1 + V_2$, on en déduit :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{C_1 \times V_1 + C_2 \times V_2}{V_1 + V_2}.$$

Montrons dans un premier temps que cette concentration est supérieure à C_1 . Pour cela, on évalue $C - C_1$ et on montre que cette grandeur est positive. On a :

$$C - C_1 = \frac{C_1 \times V_1 + C_2 \times V_2}{V_1 + V_2} - C_1.$$

En réduisant au même dénominateur, on obtient :

$$C - C_1 = \frac{C_1 \times V_1 + C_2 \times V_2}{V_1 + V_2} - \frac{C_1 \times (V_1 + V_2)}{V_1 + V_2} = \frac{(C_2 - C_1) \times V_2}{V_1 + V_2}.$$

Or la quantité $C_2 - C_1$ est positive, puisque par hypothèse, on a : $C_2 > C_1$ (voir l'énoncé). Donc $C - C_1 > 0$ et donc $C > C_1$.

Montrons à présent que $C < C_2$. Les calculs à effectuer sont du même genre que précédemment. On a :

$$C - C_2 = \frac{C_1 \times V_1 + C_2 \times V_2}{V_1 + V_2} - \frac{C_2 \times (V_1 + V_2)}{V_1 + V_2} = \frac{(C_1 - C_2) \times V_1}{V_1 + V_2}.$$

Or $C_1 - C_2 < 0$ donc $C - C_2 < 0$, c'est-à-dire que : $C < C_2$.

On a donc en définitive le résultat :

$$C_1 < C < C_2.$$

- 2 La teinte d'une solution de diode dépend de sa concentration. Une solution peu concentrée est claire, une solution très concentrée est foncée. Si deux solutions ont des teintes différentes, alors elles ont des concentrations différentes. Leur mélange, d'après la question précédente, a une concentration intermédiaire entre les concentrations de départ. La teinte est donc elle aussi intermédiaire :

- Plus foncée que la plus claire des deux solutions de départ : $C > C_1$;
- Plus claire que la plus foncée des deux solutions de départ : $C < C_2$.

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

18 Quantités de matière

Énoncé
p. 33

Institut de la Tour, Paris

- 1 Dans cette partie, il suffit de diviser les masses données par la masse molaire du corps correspondant.

- (a) La masse molaire moléculaire de l'eau est $M = 2M(\text{H}) + M(\text{O})$, soit $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$. Dans 36 g d'eau, il y a donc :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{36}{18} = 2,0 \text{ mol}$$

de molécules d'eau.

- (b) La masse molaire du carbone est $M = 12 \text{ g.mol}^{-1}$, donc dans 48 g de carbone, nous avons :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{48}{12} = 4,0 \text{ mol}$$

d'atomes de carbone.

- (c) De la même manière, dans 31 g de plomb nous avons :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{31}{207} = 0,15 \text{ mol}$$

d'atomes de plomb.

- 2 Dans cette partie, il faut évaluer au préalable la masse du corps, en multipliant le volume ($V = 5,0 \text{ cm}^3$) par la densité. Le volume étant en cm^3 , nous obtenons la masse en gramme.

- (a) L'eau a une densité de 1,0, donc la masse d'eau considérée est $m = 5,0 \text{ g}$, et la quantité de matière recherchée est :

$$n = \frac{5,0}{18} = 0,28 \text{ mol.}$$

- (b) La masse d'ammoniac liquide est :

$$m_{\text{NH}_3} = V \times d_{\text{NH}_3} = 3,4 \text{ g.}$$

Par ailleurs la masse molaire moléculaire de l'ammoniac est :

$$M = M(\text{N}) + 3M(\text{H}) = 14 + 3 = 17 \text{ g.mol}^{-1}$$

et la quantité de matière recherchée est donc :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3,4}{17} = 0,20 \text{ mol.}$$

- (c) De manière similaire on évalue la masse du benzène considéré. Elle vaut :

$$m = d \times v = 0,88 \times 5 = 4,4 \text{ g.}$$

La masse molaire moléculaire du benzène, quant à elle, est

$$M = 6M(\text{C}) + 6M(\text{H}) = 6 \times 12 + 6 = 78 \text{ g.mol}^{-1},$$

et la quantité de matière recherchée est :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{4,4}{78} = 5,6 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

19 Dissolution, dilution et homéopathie

Énoncé
p. 33

Lycée Corneille, La Celle Saint-Cloud

- 1 (a) La masse molaire moléculaire de l'aspirine est :

$$M_{\text{aspirine}} = 9M(\text{C}) + 8M(\text{H}) + 4M(\text{O}) = 9 \times 12 + 8 \times 1 + 4 \times 16 = 180 \text{ g.mol}^{-1}.$$

- (b) La quantité de matière recherchée est :

$$n = \frac{m}{M_{\text{aspirine}}} = \frac{0,5}{180} = 2,80 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

- 2 (a) Pour dissoudre le comprimé dans 100 mL d'eau, on utilise une fiole jaugée de 100 mL. On y introduit le comprimé et on ajoute de l'eau distillée environ jusqu'aux deux tiers du volume souhaité. On agite, puis on complète en ajoutant de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On termine en homogénéisant la solution.

- (b) Pour diluer dix fois la solution (S), on utilise une pipette jaugée de 10,0 mL pour prélever 10,0 mL de la solution (S), que l'on introduit dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'aux deux-tiers du trait de jauge, environ, et l'on agite la solution. Enfin, on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

- (c) La concentration massique de la solution (S) est donnée par :

$$C_m = \frac{m}{V} = \frac{0,5}{0,1} = 5,00 \text{ g.L}^{-1}.$$

- (d) La concentration massique de la solution (D) est par conséquent

$$C'_m = \frac{C_m}{10} = 0,500 \text{ g.L}^{-1}.$$

On en déduit la concentration molaire c' par :

$$c' = \frac{C'_m}{M_{\text{aspirine}}} = \frac{0,500}{180} = 2,78 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

- 3 (a) Calculons le facteur de dilution souhaité. La solution (D) a pour concentration $c' = 2,78 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, et la solution homéopathique a pour concentration $c'' = 10^{-30} \text{ mol.L}^{-1}$. Le facteur de dilution est :

$$f = \frac{c'}{c''} = 2,78 \times 10^{27}.$$

On a donc $V_{\text{eau}} = V'' - V' = fV' - V' = 2,78 \times 10^{27} \text{ mL}$.

Convertissons ce volume très important en mètres cube. On a

$$1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ dm}^3 = 10^3 \text{ L} = 10^6 \text{ mL}$$

donc :

$$v' = 2,78 \times 10^{21} \text{ m}^3.$$

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

Il est bien entendu exclu de procéder à une telle dilution en une seule fois. Il faudrait procéder par dilutions successives, jusqu'à atteindre la concentration désirée.

- (b) Puisque la concentration de la solution est $10^{-30} \text{ mol.L}^{-1}$, un litre de solution homéopathique à 15CH contient 10^{-30} mol de molécules d'aspirine.

Le nombre n de molécules correspondant est obtenu en multipliant cette quantité de matière par le nombre d'Avogadro :

$$N = n \times N_A = 10^{-30} \times 6,02 \times 10^{23} = 6,02 \times 10^{-7} \text{ molécules.}$$

$$f = \frac{c'}{c''} = \frac{V''}{V'}$$

soit :

$$V'' = f V' = V' + V_{\text{eau}}.$$

Ce nombre est très inférieur à un, alors que le nombre de molécules contenu dans la solution doit bien entendu être un entier. Il est donc hautement probable que la solution ne contienne plus une seule molécule d'aspirine. On ne peut pas diluer indéfiniment une solution.

20 Élaboration d'une solution

Énoncé
p. 34

Lycée Clémenceau, Nantes

- 1 La quantité de matière en diiode hydraté introduite est :

$$n = c \times V = 1,00 \times 10^{-1} \times 1,00 = 0,1 \text{ mol.}$$

- 2 La masse introduite est $m = 31 \text{ g}$ donc la masse molaire du corps dissous est :

$$M = \frac{m}{n} = \frac{31,0}{1,00 \times 10^{-1}} = 310 \text{ g.mol}^{-1}.$$

- 3 D'un autre côté, cette masse molaire peut s'écrire :

$$M = 2M(I) + 2nM(H) + nM(O) = 254 + 18n$$

On a donc :

$$254 + 18n = 310 \text{ soit : } n = \frac{310 - 254}{18} = 3,1.$$

On a déduit que $n = 3$: chaque molécule de diiode est entourée de trois molécules d'eau.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

21 Réaction à base d'ion dichromate

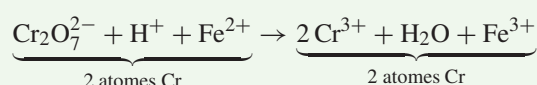
Énoncé
p. 34

Lycée Lacordaire, Marseille

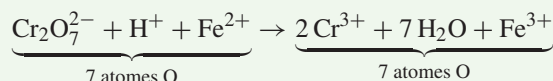
1 Initialement, le milieu contient des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (jaune-orangé), H^+ (incolore) et Fe^{2+} . Lorsque tous les ions dichromate ont réagi (Fe^{2+} est introduit en excès) la solution contient des ions Cr^{3+} (vert) et Fe^{3+} . Par conséquent, au cours de la réaction, la solution passe du jaune-orangé au vert.

2 Afin d'écrire l'équation-bilan de la réaction, il convient :

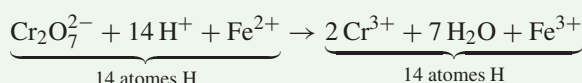
- d'équilibrer l'élément chrome :



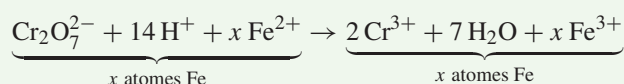
- d'équilibrer l'élément oxygène, en ajustant la quantité de H_2O :



- d'équilibrer l'élément hydrogène, à l'aide de H^+ :



- d'équilibrer l'élément fer, en introduisant autant d'ions Fe^{2+} (quantité x) à gauche de l'équation que d'ions Fe^{3+} à droite :



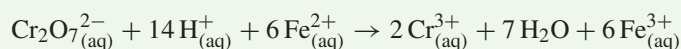
- d'ajuster la valeur de x de manière à assurer la conservation de la charge :

$$\underbrace{14 + 2x - 2}_{\text{charge à gauche}} = \underbrace{6 + 3x}_{\text{charge à droite}}$$

Il convient donc de choisir x tel que :

$$12 + 2x = 6 + 3x \Rightarrow x = 6$$

de manière à assurer la présence de 24 charges $+e$ de part et d'autre de l'équation-bilan, qui s'écrit finalement :

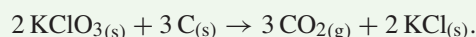


22 Chlorate de Potassium

Énoncé
p. 34

Lycée Saint Thomas D'Aquin, Paris

1 L'équation équilibrée de la réaction est :



COURS

INTERROS

CORRIGÉS

- 2 (a) Les masses molaires de KClO_3 et de C sont :

$$\begin{aligned} M(\text{KClO}_3) &= M(\text{K}) + M(\text{Cl}) + 3 M(\text{O}) \\ &= 39,1 + 35,5 + 3 \times 16 = 122,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{et } M(\text{C}) &= 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Comme $n = \frac{m}{M}$, on en déduit :

$$\begin{aligned} n(\text{KClO}_3) &= \frac{25}{122,6} = 0,20 \text{ mol} \\ \text{et } n(\text{C}) &= \frac{40}{12} = 3,3 \text{ mol}. \end{aligned}$$

- (b) Le tableau d'avancement s'écrit :

	$2 \text{ KClO}_{3(s)}$	$+ 3 \text{ C}_{(s)}$	$\rightarrow 3 \text{ CO}_{2(g)}$	$+ 2 \text{ KCl}_{(s)}$
$x = 0$	0,2 mol	3,33 mol	0	0
$x \neq 0$	$0,2 - 2x$	$3,33 - 3x$	$3x$	$2x$

- (c) Hypothèse 1 : KClO_3 limitant. Alors $x_{\max_1} = \frac{0,2}{2} = 0,10 \text{ mol}$.

Hypothèse 2 : C limitant. Alors $x_{\max_2} = \frac{3,33}{3} = 1,1 \text{ mol}$.

Comme $x_{\max_1} < x_{\max_2}$, l'hypothèse 1 est la bonne et donc :

$$x_{\max} = 0,1 \text{ mol}.$$

- (d) Le réactif limitant est donc KClO_3 .

- (e) Dans l'état final :

$$\begin{aligned} n(\text{KClO}_3) &= 0 \text{ (réactif limitant)}; \\ n(\text{C}) &= 3,33 - 3 \times 0,1 = 3,0 \text{ mol}; \\ n(\text{CO}_2) &= 3 \times 0,1 = 0,30 \text{ mol}; \\ n(\text{KCl}) &= 2 \times 0,1 = 0,20 \text{ mol}. \end{aligned}$$

- (f) Les masses de produits dans l'état final se calcule grâce à la formule

$$m = n \times M.$$

Donc dans l'état final :

$$m(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \times M(\text{CO}_2) = 0,3 \times (12 + 2 \times 16) = 13 \text{ g}.$$

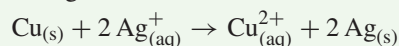
$$m(\text{KCl}) = n(\text{KCl}) \times M(\text{KCl}) = 0,2 \times (39,1 + 35,5) = 15 \text{ g}.$$

23 Transformation cuivre-argent

Énoncé
p. 35

Lycée Guy de Maupassant, Colombes

- 1 L'équation-bilan de cette réaction s'écrit, après en avoir équilibré les charges et l'élément argent :



- 2 La solution contient les ions $\text{Ag}_{(aq)}^+$, incolores, et $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$, bleus (les métaux $\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Ag}_{(s)}$ demeurent sous forme solide). Aussi, au fur et à mesure que la réaction produit des ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$, elle devient de plus en plus bleue.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

3 Initialement, le milieu réactionnel contient :

- une quantité n_1 de cuivre métallique, telle que :

$$m_1 = n_1 M_{\text{Cu}} \Rightarrow n_1 = \frac{m_1}{M_{\text{Cu}}} = \frac{63,5}{63,5} = 1 \text{ mol de Cu}_{(s)};$$

- une quantité n d'ions $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$, dont la concentration est définie par :

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow n = CV = 9.10^{-1} \times 0,25 = 0,23 \text{ mol d'ions Ag}_{(\text{aq})}^+.$$

Le tableau d'avancement de la réaction s'écrit donc :

	$\text{Cu}_{(s)} +$	$2 \text{Ag}_{(\text{aq})}^+$	$\rightarrow \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$	$+ 2 \text{Ag}_{(s)}$
$x = 0$	1	0,23	0	0
$x \neq 0$	$1 - x$	$0,23 - 2x$	x	$2x$

4 Compte tenu de ce tableau, la masse $m_{\text{Ag}} = 7 \text{ g}$ de $\text{Ag}_{(s)}$ est associée à une quantité de matière $n_{\text{Ag}} = 2x$ telle que :

$$m_{\text{Ag}} = n_{\text{Ag}} M_{\text{Ag}} \Rightarrow n_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}} \Rightarrow 2x = \frac{7}{108}$$

$$\Rightarrow x = \frac{7}{108 \times 2} \approx 3,2.10^{-2} \text{ mol.}$$

Ainsi, le tableau d'avancement permet de connaître la composition du milieu réactionnel lorsque $x = 3,24.10^{-2} \text{ mol}$:

	$\text{Cu}_{(s)} +$	$2 \text{Ag}_{(\text{aq})}^+$	$\rightarrow \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$	$+ 2 \text{Ag}_{(s)}$
$n \text{ (mol)}$	0,968	0,16	$3,24.10^{-2}$	$6,48.10^{-2}$

d'où se déduisent les concentrations :

$$[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}] = \frac{3,24.10^{-2}}{0,25} = 0,13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{Ag}_{(\text{aq})}^+] = \frac{0,16}{0,25} = 0,64 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

ainsi que la masse de cuivre restante :

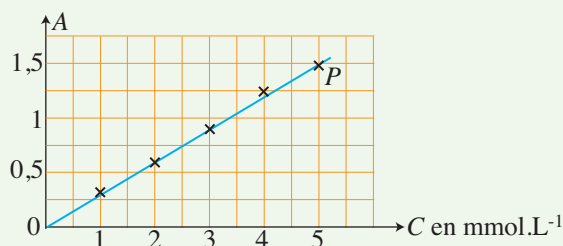
$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \times M_{\text{Cu}} = 0,968 \times 63,5 \Rightarrow m_{\text{Cu}} = 61,5 \text{ g.}$$

24 Loi de Beer-Lambert

Lycée Victor Hugo, Colomiers

Énoncé
p. 35

1 La courbe d'étalonnage $A = f(C)$ se déduit des valeurs numériques fournies par l'énoncé.



COURS

INTERROS

CORRIGÉS

- 2 L'alignement de ces points montre que la courbe d'étalonnage s'apparente à un segment de droite qui passe par l'origine. Il existe donc un coefficient k (coefficient directeur de la droite) permettant de poser :

$$A = k \times C. \quad (1)$$

À condition que $k = \varepsilon \ell$, cette relation confirme la loi de Beer-Lambert :
 $A = \varepsilon \ell \times C$.

- 3 Puisque le point P , de coordonnées $C_P = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $A_P = 1,48$ appartient à la droite d'étalonnage, il vérifie la relation (1), au même titre que les grandeurs C' et $A' = 1,12$:

$$\begin{aligned} \begin{cases} A' = k \times C' \\ A_P = k \times C_P \end{cases} &\Rightarrow \frac{A'}{A_P} = \frac{C'}{C_P} \Rightarrow C' = C_P \times \frac{A'}{A_P} \\ &\Rightarrow C' = 5 \cdot 10^{-3} \times \frac{1,12}{1,48} \\ &\Rightarrow 3,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3,78 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

25 Dilution d'une solution de diiode

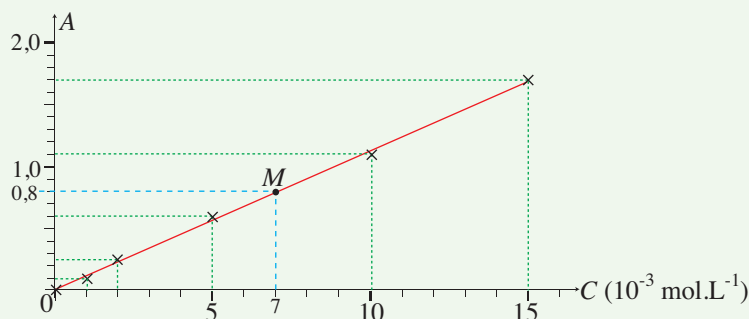
Énoncé
p. 36

Lycée Van Gogh, Ermont

- 1 Soit $n_{\text{I}_2} = C_0 V_0$ la quantité de matière de I_2 prélevée dans le volume V_0 de solution mère décimolaire (de concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Cette quantité de matière est introduite dans une solution dont le volume est ramené à $V_1 = 100 \text{ mL}$. La concentration en I_2 de cette dernière solution vaut alors :

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{n_{\text{I}_2}}{V_1} \Rightarrow C_1 V_1 = n_{\text{I}_2} = C_0 V_0 \\ &\Rightarrow V_0 = \frac{C_1}{C_0} V_1 = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{0,1} \times 100 \Rightarrow V_0 = 20 \text{ mL}. \end{aligned}$$

- 2 (a) Les valeurs numériques fournies par l'énoncé conduisent au tracé de la courbe d'étalonnage $A = f(C)$:



DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

- (b) Ce graphe montre que la courbe $A = f(C)$ est une droite qui passe par l'origine. Il existe donc une constante K permettant d'écrire :

$$A = K \times C.$$

La valeur numérique de $K = \frac{A}{C}$ peut se déduire directement de la courbe ou du calcul de ce rapport pour les différentes valeurs numériques fournies par l'énoncé : voir page ci-contre.

C (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,010	0,015
A	0	0,10	0,25	0,60	1,1	1,7
A/C (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)	?	100	125	120	110	113

Donc, en moyenne, on trouve : $K \approx 114 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- (c) De ce qui précède, il ressort qu'une solution d'absorbance $A = 0,8$ présente une concentration C telle que :

$$A = K \times C \Rightarrow C = \frac{A}{K} = \frac{0,8}{114} \Rightarrow C \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Remarque : cette valeur pouvait directement s'obtenir à l'aide de la courbe d'étalonnage qui montre que le point M d'absorbance $A = 0,8$ a pour abscisse $C = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

26 Eau de Dakin

Énoncé
p. 36

Lycée Alexandre Dumas, Saint-Cloud

- 1 La masse molaire du permanganate de potassium (KMnO_4) valant :

$$M = M_{\text{K}} + M_{\text{Mn}} + 4M_{\text{O}} = 39,1 + 54,9 + 4 \times 16 = 158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

un échantillon de masse $m = 158 \text{ mg} = 158 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ et de volume $V = 0,1 \text{ L}$ contient la quantité de matière :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{158 \cdot 10^{-3}}{158} = 10^{-3} \text{ mol}$$

à laquelle est associée la concentration :

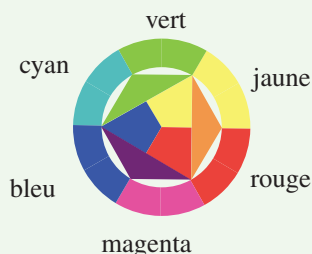
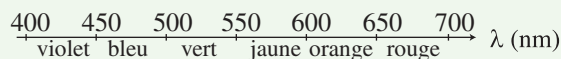
$$C = \frac{n}{V} = \frac{10^{-3}}{0,1} = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

- 2 L'absorbance étant maximale pour une longueur d'onde $\lambda = 530 \text{ nm}$, le permanganate de potassium absorbe essentiellement le vert.

COURS

INTERROS

CORRIGÉS



Le cercle des couleurs montre alors que la solution doit paraître magenta.

- 3** La loi de Beer-Lambert établit la proportionnalité entre l'absorbance A et la concentration C de la solution :

$$A = k \times C \Rightarrow k = \frac{A}{C}.$$

Notamment, pour une longueur d'onde $\lambda = 530 \text{ nm}$, la courbe fournie par l'énoncé présente un maximum $A_{\text{max}} = 2,45$, ce qui affecte à la constante k la valeur :

$$k = \frac{A_{\text{max}}}{C} = \frac{2,45}{10^{-2}} = 245 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

27 Suivi de réaction

Énoncé
p. 37

Lycée Saint-Exupéry, Lyon

On dresse un tableau d'avancement de la réaction, où l'on appelle x l'avancement.

État	5Br^-	+	BrO_3^-	+	6H^+	$\rightarrow$	3Br_2	+	$3\text{H}_2\text{O}$
Initial	12		2		12		0		solvant
Arbitraire	$12 - 5x$		$2 - x$		$12 - 6x$		$3x$		solvant

L'épuisement du milieu réactionnel en ions bromure se produirait pour $x = 12/5$ soit $x = 2,4 \text{ mol}$, l'épuisement en ions bromate (BrO_3^-) pour $x = 2 \text{ mol}$ et l'épuisement en ions H^+ pour $x = 12/6 = 2 \text{ mol}$. Ce sont donc les ions bromate et hydrogène qui sont les réactifs limitants. L'avancement maximal est $x_{\text{max}} = 2 \text{ mol}$, et l'avancement à l'instant de demi-réaction est $x_{1/2} = 1 \text{ mol}$.

On est donc en mesure à présent d'écrire les bilans de matière en moles aux différents instants :

t	5Br^-	+	BrO_3^-	+	6H^+	$\rightarrow$	3Br_2	+	$3\text{H}_2\text{O}$
0	12		2		12		0		solvant
$t_{1/2}$	$12 - 1 \times 5$ $= 7 \text{ mol}$		$2 - 1$ $= 1 \text{ mol}$		$12 - 1 \times 6$ $= 6 \text{ mol}$		1×3 $= 3 \text{ mol}$		solvant
$+\infty$	$12 - 2 \times 5$ $= 2 \text{ mol}$		$2 - 2$ $= 0 \text{ mol}$		$12 - 2 \times 6$ $= 0 \text{ mol}$		2×3 $= 6 \text{ mol}$		solvant

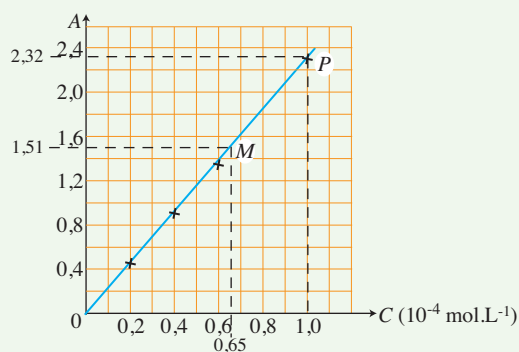
DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

28 Solution d'hélianthine

Énoncé
p. 37

Lycée Charlemagne, Paris

- 1 La courbe spectrale montre que l'hélianthine absorbe au mieux les rayonnements de longueur d'onde $\lambda_{\max} = 465 \text{ nm}$. C'est aussi à cette longueur d'onde que la courbe d'étalonnage sera tracée afin d'avoir les plus grandes variations possibles de A .
- 2 Dans le spectre de la lumière visible, la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 465 \text{ nm}$ correspond au bleu (cf. disque des couleurs).
Le cercle des couleurs révèle alors qu'en absorbant le bleu, l'hélianthine paraît orange, conformément aux indications de l'énoncé pour $\text{pH} = 5,5$.
- 3 Graphiquement, il suffit de placer sur la courbe d'étalonnage le point M de coordonnées $A = 1,51$. Une lecture sur l'axe des abscisses révèle alors que $C \approx 0,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



- 4 La courbe d'étalonnage étant un segment de droite passant par l'origine, elle confirme la loi de Beer-Lambert, c'est-à-dire la proportionnalité de A et de C (la constante k étant alors le coefficient directeur de la courbe) :

$$A = k \times C. \quad (2)$$

Puisque le point P (de coordonnées $C_P = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $A_P = 2,32$) appartient à la droite d'étalonnage, il vérifie la loi (2), au même titre que le point M (de coordonnées C et $A = 1,51$) :

$$\begin{cases} A = k \times C \\ A_P = k \times C_P \end{cases} \Rightarrow \frac{A}{A_P} = \frac{C}{C_P} \Rightarrow C = C_P \times \frac{A}{A_P}$$

$$\Rightarrow C = 10^{-4} \times \frac{1,51}{2,32} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La compatibilité des valeurs numériques obtenues pour C par les deux méthodes est alors assurée.

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

29 Bleu de méthylène

Énoncé
p. 38

Lycée Charlemagne, Paris

- 1 La loi de Beer-Lambert précise que l'absorbance A d'une solution colorée est proportionnelle à sa concentration C . Il existe donc une constante k telle que :

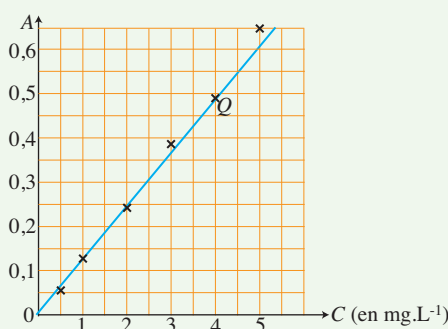
$$A = k \times C. \quad (3)$$

Si I_0 désigne l'intensité lumineuse qui arrive sur un échantillon de solution colorée et si I désigne l'intensité lumineuse qui en sort, l'absorbance représente l'exposant A selon lequel :

$$\frac{I_0}{I} = 10^A \text{ ou encore : } \frac{I}{I_0} = 10^{-A}.$$

Plus l'absorbance d'une solution est importante, moins cette solution est transparente.

- 2 Les résultats de mesure consignés dans l'énoncé sont reportés dans une courbe d'étalonnage :



Cette courbe représentant une droite qui passe par l'origine, son équation est celle donnée par la loi de Beer-Lambert (3) dans laquelle la valeur numérique du coefficient directeur k doit rendre compte du passage de la courbe par le point Q de coordonnées $C = 4,00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ et $A = 0,491$:

$$A = k \times C \Rightarrow k = \frac{A}{C} = \frac{0,491}{4} \approx 0,123 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}.$$

- 3 Puisque la solution apparaît bleue-verdâtre c'est qu'elle absorbe les radiations rouge-rosé (cf. disque des couleurs).

Le maximum d'absorbance de cette solution doit alors correspondre à cette couleur, ce qui justifie le réglage du spectrophotomètre à 650 nm (rouge-rosé).

- 4 La solution analysée présente une absorbance $A = 0,314$ et donc une concentration C donnée par la loi de Beer-Lambert : auquel cas la solution pharmaceutique, 100 fois plus concentrée, est de concentration :

$$C_0 = 100 \times C \approx 255 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}.$$

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

30 Teneur en ion Fer d'un médicament

Énoncé
p. 38

Lycée Notre-Dame du Grandchamp, Versailles

- 1 (a) En prélevant un volume V_i de solution S (de concentration C_m), on obtient un échantillon qui contient une masse $m_{\text{Fe}^{2+}}$ d'ions Fe^{2+} telle que :

$$C_m = \frac{m_{\text{Fe}^{2+}}}{V_i} \Rightarrow m_{\text{Fe}^{2+}} = C_m \times V_i.$$

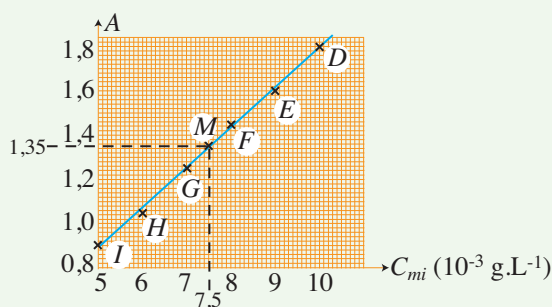
La solution fille provient de la mise en solution de cette masse et présente un volume $V = 50$ mL. Par suite, sa concentration massique vaut :

$$\begin{aligned} C_{mi} = \frac{m_{\text{Fe}^{2+}}}{V} &= C_m \times \frac{V_i}{V} = 20.10^{-3} \times \frac{V_i}{50} \quad (4) \\ &= 20.10^{-3} \times \frac{25}{50} = 10.10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

Les autres solutions (i) provenant du même protocole, leurs concentrations se calculent de la même manière à l'aide de l'expression (4) :

Solution	1	2	3	4	5	6
V_i (mL)	25,0	22,5	20,0	17,5	15,0	12,5
A	1,80	1,60	1,45	1,25	1,05	0,90
C_{mi} ($10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)	10	9	8	7	6	5
Points	D	E	F	G	H	I

- (b) Le graphique représentant l'absorbance A en fonction de la concentration massique C_{mi} devient accessible (le point M ne servira qu'à une question ultérieure) :



La linéarité de cette courbe suggère qu'elle vérifie la loi de Beer-Lambert : $A = k \times C_{mi}$, où la constante k tient compte de l'appartenance du point G (de coordonnées $C_G = 7.10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et $A_G = 1,25$) à la droite :

$$\begin{aligned} k &= \frac{A_G}{C_G} = \frac{1,25}{7.10^{-3}} \approx 179 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \\ \Rightarrow A &\approx 179 \times C_{mi} \quad (C_{mi} \text{ en } \text{g} \cdot \text{L}^{-1}). \end{aligned} \quad (5)$$

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

- 2 (a) L'absorbance de la solution diluée valant $A = 1,35$, sa concentration se déduit rapidement de la courbe précédente : en reportant sur la droite d'étalonnage le point M d'ordonnée $A = 1,35$ la lecture de son abscisse donne immédiatement une évaluation de la concentration cherchée :

$$C'_m \approx 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Cette valeur peut du reste être confirmée à l'aide de la relation (5) :

$$C'_m = \frac{A}{179} = \frac{1,35}{179} \approx 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

- (b) En prélevant un volume $V_0 = 5 \text{ mL}$ de solution S_0 à la concentration C''_m (inconnue), on constitue un échantillon contenant une masse d'ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ telle que :

$$C''_m = \frac{m_0}{V_0} \Rightarrow m_0 = C''_m V_0.$$

La dilution de cet échantillon jusqu'à un volume $V' = 50 \text{ mL}$ a permis de réaliser la solution S' dont la concentration $C'_m = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ a été mesurée par spectrophotométrie. Or, comme la solution a été obtenue à partir d'une masse m_0 d'ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$, sa concentration vaut :

$$\begin{aligned} C'_m &= \frac{m_0}{V'} \Rightarrow m_0 = C'_m V' = C''_m V_0 \\ \Rightarrow C''_m &= \frac{C'_m V'}{V_0} = \frac{7,5 \cdot 10^{-3} \times 50}{5} = 75 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

- (c) La fiole de $1,00 \text{ L}$ de solution contenait donc une masse de 75 mg d'ions fer II introduits avec le comprimé. L'écart relatif avec l'indication du fabricant vaut alors :

$$\varepsilon = \frac{m_{\text{indiquée}} - m_{\text{exp.}}}{m_{\text{indiquée}}} = \frac{80 - 75}{80} = 6 \cdot 10^{-2} = 6\%.$$

31 Dosage spectrophotométrique

➔ Énoncé
p. 40

Lycée Janson de Sailly, Paris

- 1 Ces résultats illustrent la loi de Beer-Lambert, qui dit, en autres, que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration du soluté. En effet, on voit que les points de mesure sont alignés sur une droite passant par l'origine.
- 2 Puisque l'on a une relation de proportionnalité entre A_1 et $[X]$, on peut écrire :

$$A_1 = k_{x,1}[X],$$

où $k_{x,1}$ est la pente de la droite joignant les points de mesure. Dans les unités de l'énoncé, on voit que la valeur numérique de cette constante est $k_{x,1} = 10$. Puisque l'absorbance n'a pas d'unité, et que la concentration est donnée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'unité de cette constante est l'inverse de celle de la concentration. En définitive :

$$k_{x,1} = 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

- 3** L'espèce X, ainsi qu'on le voit sur son spectre, est 5 fois moins absorbante à la longueur d'onde λ_2 qu'à la longueur d'onde λ_1 . On aurait donc obtenu :

$$k_{x,2} = \frac{k_{x,1}}{5} = 2,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

- 4** On utilise la relation $A_1 = k_{x,1}[X]$ qui nous donne :

$$[X] = \frac{A_1}{k_{x,1}} = \frac{0,38}{10} = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On peut également reporter cette absorbance sur la courbe d'étalonnage relative à l'espèce X, en ordonnée, et lire en abscisse la concentration correspondante.

- 5** Le raisonnement est identique à celui que nous avons développé pour l'espèce X. Nous mesurons la pente de la droite du graphe de A_2 en fonction de $[Y]$, et nous obtenons :

$$k_{y,2} = 5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

- 6 (a)** À la longueur d'onde λ_1 , les deux espèces X et Y absorbent. Prise séparément, l'absorbance de X a déjà été déterminée dans les questions antérieures et vaut :

$$A_1 = k_{x,1}[X] \quad \text{avec :} \quad k_{x,1} = 10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

De la même manière, l'espèce Y prise séparément absorbe à la longueur d'onde λ_1 . On voit sur son spectre qu'elle absorbe cinq fois moins à cette longueur d'onde qu'à son pic d'absorbance, donc on peut écrire une relation du type :

$$A_1 = k_{y,1}[Y] \quad \text{avec :} \quad k_{y,1} = \frac{k_{2,y}}{5} = 1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Lorsque les deux espèces sont présentes simultanément, nous avons :

$$A_1 = k_{x,1}[X] + k_{y,1}[Y] = 10[X] + [Y],$$

où la dernière écriture suppose que $[X]$ et $[Y]$ sont en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- (b)** Nous avons en définitive :

$$A_1 = k_{x,1}[X] + k_{y,1}[Y]$$

$$A_2 = k_{2,x}[X] + k_{2,y}[Y]$$

soit ici, en exprimant les concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$0,26 = 10[X] + [Y]$$

$$0,34 = 2[X] + 5[Y]$$

On multiplie la seconde égalité par 5 et on retranche la première. On obtient :

$$0,34 \times 5 - 0,26 = 24[Y] \quad \text{soit :} \quad [Y] = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

On multiplie la première égalité par cinq et on retranche la seconde.
Cela donne :

$$0,26 \times 5 - 0,34 = 50[X] - 2[X] \quad \text{soit : } [X] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

- (c) Si l'on avait fait l'hypothèse simplificatrice que seule l'espèce X absorbe à la longueur d'onde λ_1 , nous aurions écrit :

$$A_1 \approx k_{x,1}[X] \quad \text{soit : } [X] \approx \frac{A_1}{k_{x,1}} \approx \frac{0,26}{10} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

De manière similaire pour Y nous aurions écrit :

$$A_2 \approx k_{y,2}[Y] \quad \text{soit : } [Y] \approx \frac{A_2}{k_{y,2}} \approx \frac{0,34}{5} = 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

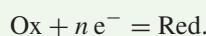
Ces valeurs sont respectivement 30 % et 11 % au-dessus des valeurs plus précises obtenues précédemment.

32 Réactions d'oxydo-réduction

Énoncé
p. 42

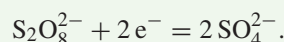
Lycée Janson de Sailly, Paris

- 1 Dans une demi-équation correspondant au couple oxydant/réducteur Ox/Red, les électrons sont toujours situés du même côté de l'équation que l'oxydant :



C'est pourquoi on peut déduire ce qui suit.

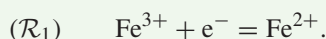
- (a) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ est le couple associé à la demi-équation :



- (b) I_2/I^- est le couple associé à la demi-équation : $2 \text{I}^- = \text{I}_2 + 2 e^-$.

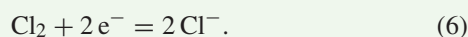
- (c) La demi-équation : $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HSO}_4^-$ ne décrit pas un échange d'oxydo-réduction ; on ne peut pas lui associer de couple redox.

- 2 (a) La demi-équation relative au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est spontanément équilibrée dès que l'on place l'oxydant (Fe^{3+}) et l'électron (e^-) dans le même membre de l'équation :

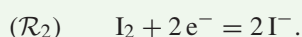


- (b) La demi-équation correspondant au couple Cl_2/Cl^- doit :

- être équilibrée à l'égard de l'élément chlore : $\text{Cl}_2 = 2 \text{Cl}^-$;
- assurer la conservation de la charge (à l'aide de e^-) :

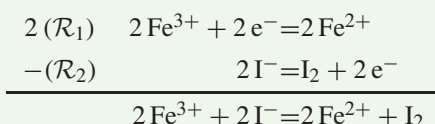


- 3 (a) Le couple I_2/I^- étant semblable au couple Cl_2/Cl^- , sa demi-équation ressemble aussi à l'équation (6) :



DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

- (b) L'équation décrivant l'action des ions Fe^{3+} sur les ions I^- s'obtient facilement en combinant les demi-équations $(\mathcal{R}_1)$ et $(\mathcal{R}_2)$ de manière qu'il y ait autant d'électrons de part et d'autre de l'équation (ici 2 électrons) :



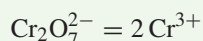
33 Réactions d'oxydo-réduction

Énoncé
p. 42

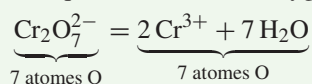
Lycée Janson de Sailly, Paris

- 1 Pour écrire la demi-équation relative au couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, il convient :

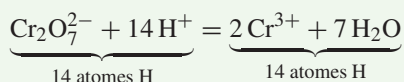
- d'équilibrer l'équation à l'égard de l'élément chrome (Cr) :



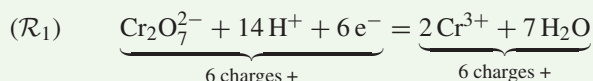
- d'introduire H_2O afin d'équilibrer l'élément oxygène :



- d'introduire les ions H^+ afin d'équilibrer l'élément hydrogène :

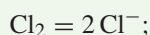


d'équilibrer enfin les charges :



De même, la demi-équation relative au couple Cl_2/Cl^- doit être équilibrée :

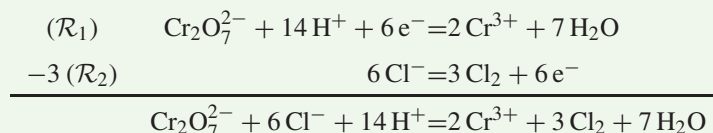
- d'abord à l'égard de l'élément chlore (Cl) :



- puis à l'égard des charges :



La combinaison des demi-équations $(\mathcal{R}_1)$ et $(\mathcal{R}_2)$ doit aboutir à une équation-bilan, qui présente autant d'électrons dans ses deux membres (ici 6e^-) et qui rend compte de l'action des ions dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) sur les ions chlorure.



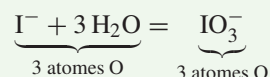
COURS

INTERROS

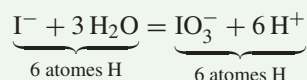
CORRIGÉS

- 2 L'élément iode (I) intervient dans les structures I^-/IO_3^- , liées par une demi-équation qui doit être équilibrée :

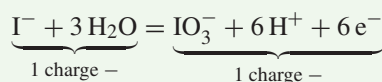
- à l'égard de l'élément oxygène, en ajoutant H_2O :



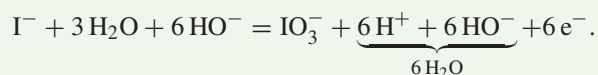
- à l'égard de l'hydrogène, en ajoutant H^+ :



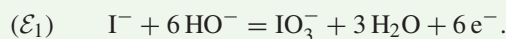
- à l'égard des charges, en ajoutant 6e^- dans le membre de droite :



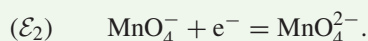
Cependant, cette demi-équation présente des ions H^+ caractéristiques des milieux acides. En milieu basique, il convient alors d'ajouter 6HO^- dans les deux membres de cette équation :



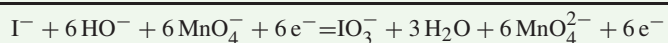
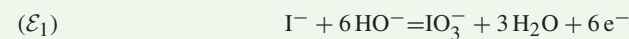
En regroupant $6 \text{H}^+ + 6 \text{HO}^-$ en $6 \text{H}_2\text{O}$, puis en simplifiant par $3 \text{H}_2\text{O}$, on obtient finalement la demi-équation associée au groupe IO_3^-/I^- en milieu basique :



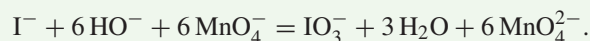
Quant à la demi-équation associée au couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$, elle est immédiatement équilibrée en assurant la conservation des charges :



La combinaison des deux demi-équations précédentes, réalisée de manière à faire apparaître autant d'électrons (ici 6e^-) de part et d'autre de l'équation :



conduit à l'équation-bilan de la réaction, après simplification par 6e^- :



DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

34 Avancement maximal et final

Énoncé
p. 43

Lycée Lakanal, Sceaux

- 1 Les deux couples d'oxydo-réduction qui entrent en jeu sont : $\text{CO}_2(\text{g})/\text{CO}(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$.
- 2 Le tableau d'avancement de la réaction est :

	$\text{CO}(\text{g})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	=	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$\text{H}_2(\text{g})$
$x = 0$	2,5 mol		3,2 mol		0		0
$x \neq 0$	$2,5 - x$		$3,2 - x$		x		x

L'avancement maximal correspond à l'avancement pour lequel un des réactifs a totalement disparu. On en déduit que $x_{\text{max}} = 2,5$ mol.

- (a) L'avancement final est tel que $3,2 - x_f = 2,02$ mol.

On en déduit que $x_f = 1,18$ mol.

D'où la composition de l'état final :

$$n_f(\text{CO}) = 2,5 - x_f = 1,32 \text{ mol};$$

$$n_f(\text{H}_2\text{O}) = 2,02 \text{ mol};$$

$$n_f(\text{CO}_2) = x_f = 1,18 \text{ mol};$$

$$n_f(\text{H}_2) = x_f = 1,18 \text{ mol}.$$

- (b) Le fait que l'avancement maximal soit supérieur à l'avancement final permet d'affirmer que la réaction n'est pas totale. Il s'agit d'un équilibre chimique.

35 Réactions d'oxydo-réduction

Énoncé
p. 43

Lycée Jeanne d'Albret, Saint-Germain-en-Laye



- 1 (a) D'après l'énoncé, les réactifs sont :
 - l'aluminium métallique, Al, introduit en quantité n_1 telle que :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_{\text{Al}}} = \frac{0,27}{27} = 0,01 \text{ mol};$$
 - les ions $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ (les seuls qui peuvent produire le dihydrogène), introduits en quantité :

$$n_2 = c_2 V_2 = 1 \times 24 \cdot 10^{-3} = 0,024 \text{ mol}.$$

Quant aux produits, d'après l'énoncé, il s'agit de $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$ et de $\text{H}_{2(\text{gaz})}$.

- (b) Compte tenu de ce qui précède, les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont :

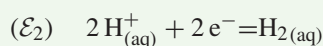
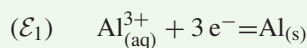


COURS

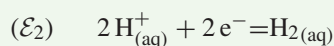
INTERROS

CORRIGÉS

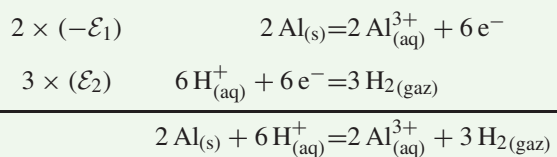
- (c) Les demi-équations correspondant à ces couples s'équilibrent immédiatement :



- (d) Pour faire apparaître les réactifs ($\text{Al}_{(\text{s})}$ et $\text{H}_{(\text{aq})}^+$) du même côté gauche de l'équation-bilan de la réaction, il convient d'abord d'inverser la demi-équation ($\mathcal{E}_1$) :



Enfin, en multipliant respectivement par 2 et par 3 ces demi-équations, on fait apparaître le même nombre d'électrons (ici 6) de part et d'autre de l'équation-bilan :



- 2** La connaissance de la composition initiale du milieu réactionnel (établie à la première question) permet de suivre l'évolution de la réaction dans un tableau d'avancement :

	$2 \text{Al}_{(\text{s})} + 6 \text{H}_{(\text{aq})}^+ = 2 \text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3 \text{H}_{2(\text{aq})}$			
$x = 0$	0,010	0,024	0	0
$x \neq 0$	$0,010 - 2x$	$0,024 - 6x$	$2x$	$3x$

Si la réaction est totale, elle se poursuit jusqu'à disparition d'un des réactifs, ce qui signifie que :

- l'avancement x prend une valeur finale x_f telle que :

$$n_{\text{Al}} = 0 \Rightarrow 0,010 - 2x_f = 0 \Rightarrow 2x_f = 0,010 \Rightarrow x_f = 0,005 \text{ mol}$$

- ou l'avancement x prend une valeur finale x'_f telle que :

$$\begin{aligned} n_{\text{H}^+} = 0 & \Rightarrow 0,024 - 6x'_f = 0 \Rightarrow 6x'_f = 0,024 \\ & \Rightarrow x'_f = \frac{0,024}{6} = 0,0040 \text{ mol.} \end{aligned}$$

Puisque $x'_f < x_f$, ce sont les ions $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ qui limitent la réaction (la valeur finale de l'avancement, x'_f , assure leur disparition du milieu réactionnel).

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

Finalement, le tableau d'avancement donne la composition finale du milieu réactionnel :

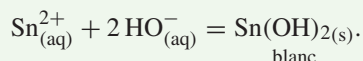
	$2 \text{Al}_{(s)} + 6 \text{H}_{(aq)}^+ = 2 \text{Al}_{(aq)}^{3+} + 3 \text{H}_{2(aq)}$			
$x \neq 0$	$0,010 - 2x$	$0,024 - 6x$	$2x$	$3x$
$x_f = 0,004$	$0,002$	0	$0,008$	$0,012$

36 Réactions d'oxydation

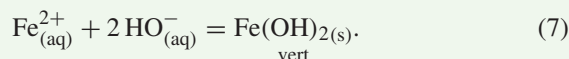
Énoncé
p. 43

Lycée Jacques Monod, Clamart

- 1 La première expérience montre qu'en présence d'ions hydroxyde $\text{HO}_{(aq)}^-$ (apportés par la solution d'hydroxyde de sodium : $\text{Na}_{(aq)}^+ + \text{HO}_{(aq)}^-$), les ions $\text{Sn}_{(aq)}^{2+}$ forment un hydroxyde insoluble, de couleur blanche :



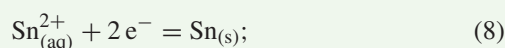
Quant à la quatrième expérience, elle montre que ces mêmes ions hydroxyde réagissent avec les ions $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ pour former un hydroxyde insoluble, de couleur verte :



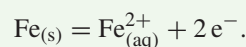
- 2 Dans la deuxième expérience, le dépôt noir correspond à la formation d'une pellicule métallique d'étain Sn à la surface de la lame de fer.

La troisième expérience montre que le fer métallique, en présence d'ions $\text{Sn}_{(aq)}^{2+}$, peut produire des ions $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ (ce sont ces ions qui sont mis en évidence par la solution d'hydroxyde de sodium), conformément à l'équation (7). En conclusion :

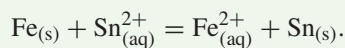
- les ions $\text{Sn}_{(aq)}^{2+}$ peuvent se transformer en étain métallique :



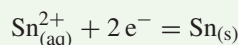
- le fer métallique peut se transformer en ions fer (II) :



La réaction du fer métallique avec les ions étain (II) a donc pour équation-bilan :



- 3 Conformément à la demi-équation (8) :



les ions $\text{Sn}_{(aq)}^{2+}$ jouent le rôle d'oxydant (ils se trouvent du même côté de l'équation que les électrons), dans le couple Sn^{2+}/Sn ; au cours de la réaction, ces ions sont alors réduits.

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

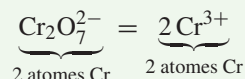
37 Réactions d'oxydo-réduction

Énoncé
p. 44

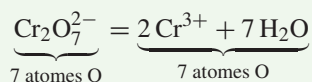
Lycée Fermat, Toulouse

- 1 Afin d'écrire la demi-équation correspondant au couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, il convient :

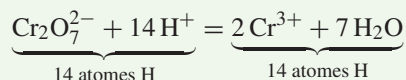
- d'équilibrer cette équation à l'égard de l'élément chrome (Cr) :



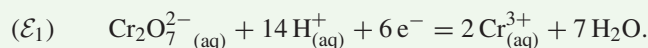
- d'équilibrer l'élément oxygène, en ajoutant H_2O dans le membre de droite :



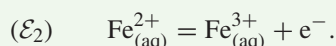
- d'équilibrer l'élément hydrogène en introduisant des ions H^+ dans le membre de gauche de l'équation :



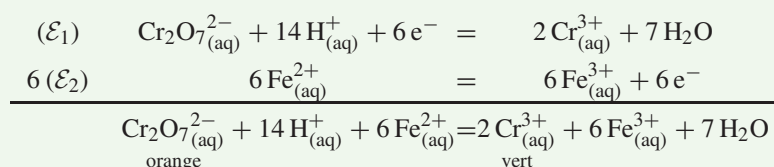
Enfin, il faut également ajouter $6 e^-$ dans le membre de gauche de cette équation en vue d'assurer la conservation des charges (6 charges positives dans les deux membres de l'équation) :



- 2 L'oxydation des ions fer (II) en ions fer (III) est décrite par la demi-équation suivante :



L'équation-bilan de la réaction entre les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et les ions Fe^{2+} s'obtient en réalisant la combinaison $(\mathcal{E}_1) + 6 (\mathcal{E}_2)$ des demi-équations, qui assure la présence de $6 e^-$ de part et d'autre de l'équation :



- 3 (a) La coloration verte prise par la solution montre que tous les ions dichromate se sont transformés en ions $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ (s'il restait des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$ dans la solution, celle-ci prendrait une couleur vert-kaki).

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

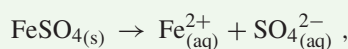
- (b) La solution de dichromate de potassium a été obtenue par dissolution du sel :



Dans un volume $V_1 = 7 \text{ mL} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ de cette solution, à la concentration $c_1 = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, se trouve la quantité de matière :

$$n_1 = c_1 V_1 = 0,5 \times 7 \cdot 10^{-3} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'ions } \text{Cr}_2\text{O}_{7(aq)}^{2-}$$

Quant à la solution de sulfate de fer (II), obtenue par dissolution du sel :



elle contient des ions $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ à la concentration $c_2 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; un volume $V_2 = 50 \text{ mL} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ de cette solution contient la quantité de matière :

$$n_2 = c_2 V_2 = 1 \times 50 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol d'ions } \text{Fe}^{2+}.$$

La réaction d'oxydo-réduction peut alors être suivie à l'aide d'un tableau d'avancement :

	$\text{Cr}_2\text{O}_{7(aq)}^{2-} + 14\text{H}_{(aq)}^+ + 6\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$	$= 2\text{Cr}_{(aq)}^{3+} + 6\text{Fe}_{(aq)}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	
$x = 0$	0,0035	0,05	0
$x \neq 0$	$0,0035 - x$	$0,05 - 6x$	$2x$

- (c) D'après ce tableau d'avancement, la réaction cesse :

- soit lorsque l'avancement x prend une valeur x_f qui assure la disparition des ions dichromate du milieu réactionnel :

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0,035 - x_f = 0 \Rightarrow x_f = 0,0035 \text{ mol} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol},$$

- soit lorsque l'avancement x prend une valeur x'_f qui assure la disparition des ions Fe^{2+} du milieu réactionnel :

$$\begin{aligned} n_{\text{Fe}^{2+}} &= 0,05 - 6x'_f = 0 \Rightarrow 6x'_f = 0,05 \\ \Rightarrow x'_f &= \frac{0,05}{6} \approx 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Puisque $x_f < x'_f$, c'est le dichromate qui disparaît en premier ; c'est le réactif limitant qui impose la valeur finale $x_f = 0,0035 \text{ mol}$ de l'avancement. Pour cette valeur, les quantités d'ions présents en solution sont :

	$\text{Cr}_2\text{O}_{7(aq)}^{2-}$	$\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$	Cr^{3+}	$\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$
$x = 0$	$0,0035 - x$	$0,05 - 6x$	$2x$	$6x$
$x_f = 0,0035$	0	0,029	0,007	0,021

Ce tableau de valeurs montre qu'en fin de réaction, il reste des ions $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ dans la solution.

(d) Le volume de la solution valant :

$$V = 7 + 50 = 57 \text{ mL} = 57 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

les ions ont pour concentrations :

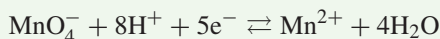
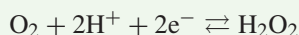
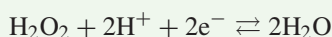
$$\begin{aligned} [\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}] &= \frac{0,029}{57 \cdot 10^{-3}} \approx 0,51 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \\ [\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}] &= \frac{0,021}{57 \cdot 10^{-3}} \approx 0,37 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \\ [\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}] &= \frac{0,007}{57 \cdot 10^{-3}} \approx 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \\ [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}] &= 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

38 Titration d'eau oxygénée

Énoncé
p. 45

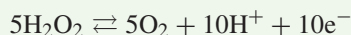
Lycée Lakanal, Sceaux

- 1 Les demi-équations d'oxydoréduction correspondant aux couples donnés dans l'énoncé sont :

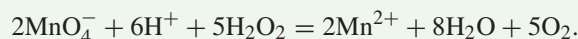


- 2 On utilise les demi-équations d'oxydoréduction de la question précédente. Les ions permanganate ne pouvant intervenir qu'en temps qu'oxydant, l'eau oxygénée doit être le réducteur, donc il faut considérer la deuxième et la troisième demi-équation de la question précédente.

Il s'agit d'éliminer les électrons de l'écriture. On multiplie donc la demi-équation sur l'eau oxygénée par 5 et la demi-équation sur les ions permanganate par 2 :



ce qui donne en définitive l'équation bilan suivante :



Tant que l'équivalence n'est pas atteinte, tous les ions permanganate MnO_4^- introduits dans la solution sont transformés en ions Mn^{2+} , donc la solution qui tombe de la burette dans le bécher est décolorée. Dès que l'équivalence est atteinte, en revanche, il reste des ions permanganate dans la solution. Il faut donc détecter, *à la goutte près*, le moment où la coloration violette de la solution persiste. Ce moment correspond à l'équivalence.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE • CHAP. 1

COURS

INTERROS

CORRIGÉS

- 3 Pour que le raisonnement de la question précédente soit valable, il faut bien entendu que les ions H^+ soit en excès, au moins jusqu'à l'équivalence. Soit $n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{equiv}}$ la quantité de matière d'ions permanganate introduite à l'équivalence. D'après l'équation-bilan, il faut que la quantité de matière en ions H^+ présente dans le bécher soit au moins trois fois supérieure, donc, puisque l'acide sulfurique est un diacide, il faut que la quantité de matière en acide sulfurique $n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ vérifie :

$$\frac{3}{2} n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{equiv}} \leq n_{\text{H}_2\text{SO}_4}.$$

Or on peut écrire :

$$\begin{aligned} n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{equiv}} &= c_{\text{MnO}_4^-} v_{\text{eq}} \\ n_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= v_{\text{H}_2\text{SO}_4} c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \end{aligned}$$

où, d'après l'énoncé, $c_{\text{MnO}_4^-} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $v_{\text{eq}} = 15,2 \text{ mL}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et où $v_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ est le volume que l'on cherche à déterminer.

L'inégalité écrite ci-dessus peut donc se réécrire de la manière suivante :

$$v_{\text{H}_2\text{SO}_4} \geq \frac{3}{2} \frac{c_{\text{MnO}_4^-} v_{\text{eq}}}{c_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{3}{2} \times \frac{0,1 \times 15,2 \times 10^{-3}}{2} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,1 \text{ mL}.$$

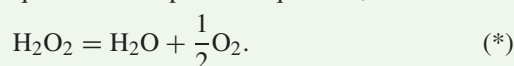
- 4 D'après l'équation-bilan, la quantité de matière en eau oxygénée est égale à :

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2} n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{equiv}}.$$

La concentration en eau oxygénée de la solution initiale de volume $v = 5 \text{ mL}$ vaut donc :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{v} = \frac{5}{2} \frac{c_{\text{MnO}_4^-} v_{\text{eq}}}{v} = \frac{5}{2} \times \frac{0,1 \times 15,2 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-3}} = 0,76 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

- 5 La réaction de dismutation de l'eau oxygénée, d'après l'écriture des demi-équations électroniques vues à la première question, s'écrit :



- 6 Un litre de cette solution d'eau oxygénée contient $n = 0,76 \text{ mol}$ d'eau oxygénée, et donc, d'après l'équation-bilan (*), dégage $\frac{n}{2} = 0,38 \text{ mol}$ de dioxygène, qui occupe un volume :

$$v = n V_m = 0,38 \times 22,4 = 8,5 \text{ L}.$$

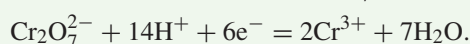
Le titre de cette solution d'eau oxygénée est de 8,5 L.

39 Spectrophotométrie

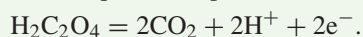
Énoncé
p. 45

Lycée Jean Rostand, Villepinte

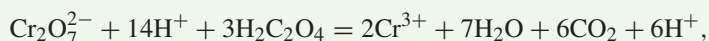
- 1 La demi-équation électronique du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ est :



La demi-équation électronique du couple $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est :



L'écriture de ce second couple fait intervenir trois fois moins d'électrons que le précédent, donc on multiplie ses coefficients stœchiométriques par trois, et on ajoute les deux demi équations résultantes de manière à pouvoir éliminer les électrons de l'écriture :



qui donne, en enlevant 6H^+ aux produits et aux réactifs, l'équation bilan donnée dans l'énoncé.

- 2** Pour une plus grande précision, il faut se placer à la longueur d'onde où les ions dichromates sont les plus absorbants, c'est-à-dire qu'il faut ici travailler à la longueur d'onde $\lambda = 450 \text{ nm}$.
- 3** (a) Cette représentation graphique met en évidence la linéarité de la relation entre concentration et absorbance, car le graphe de la relation est une droite contenant l'origine. Autrement dit l'absorbance de la solution est proportionnelle à sa concentration.
- (b) On cherche une relation du type : $A = K \cdot c$, où c est la concentration de la solution en ions dichromate, et K la constante de proportionnalité que l'on recherche. L'absorbance vaut $A_0 = 1,2$ lorsque la concentration vaut $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, donc nous avons : $K = \frac{A_0}{c_0} = 1,2 \cdot 10^2 = 120 \text{ L.mol}^{-1}$.

MÉTHODE

On rappelle que l'absorbance est un nombre sans unité.

Cette relation est en accord avec la loi de Beer-Lambert.

- 4** (a) On présente les différents états (initial et intermédiaire) sous forme d'un tableau.

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$+ 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$= 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{CO}_2$
État Initial	n_1	n_2	0
État Intermédiaire	$n_1 - x$	$n_2 - 3x$	$2x$

où $n_1 = C_1 V_1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ est la quantité de matière initiale en ions dichromate, $n_2 = C_2 V_2 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ est la quantité de matière initiale en acide oxalique, et où x est l'avancement de la réaction. Dans le tableau ci-dessus, pour des raisons d'encombrement, nous n'avons pas fait figurer les ions H^+ (qui sont en excès) et l'eau, qui est le solvant.

- (b) Nous avons la relation suivante :

$$A = K[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{K}{V_1 + V_2}(n_1 - x) = 6\,000 \times (4 \cdot 10^{-3} - x).$$