

LE PROGRAMME

T^{le} S

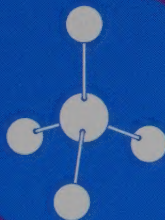
Le tour complet de la discipline

chimie

obligatoire et spécialité

- Rappels de cours
- Exercices types commentés
- Exercices d'entraînement et de type bac
- Corrigés très détaillés

+ **Mémento des formules incontournables**



PLAN BAC

MAGNARD

LE PROGRAMME

PLAN BAC

T^{le} S

chimie

obligatoire et spécialité

Hélène Estienne

Professeur au lycée Guillaume-Budé

(Limeil-Brévannes)

MAGNARD

Couverture : Lonsdale

Maquette : Cécile Gallou

Édition : Aude André

Composition : STDI



Aux termes du Code de la propriété intellectuelle, toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle de la présente publication, faite par quelque procédé que ce soit (reprographie, microfilmage, scannérisation, numérisation...) sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite et constitue une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

L'autorisation d'effectuer des reproductions par reprographie doit être obtenue auprès du Centre Français d'exploitation du droit de la Copie (CFC) – 20, rue des Grands-Augustins – 75006 PARIS – Tél. : 01 44 07 47 70 – Fax : 01 46 34 67 19

Éditions Magnard, 2006, Paris.

www.magnard.fr

AVANT-PROPOS

Dans la gamme **PLAN BAC, LE PROGRAMME** est une collection complète de révision, d'entraînement et de préparation au bac. Utilisée toute l'année, elle permet de maîtriser la totalité du programme.

La partie **|COURS|** présente les connaissances essentielles, illustrées par de nombreux exemples.

La **|MÉTHODE|** vise l'acquisition des savoir-faire indispensables au bac. Elle présente, pour chaque notion du programme, un exercice type dont la solution commentée guide l'élève pas à pas dans l'apprentissage des démarches et des raisonnements.

Les **|EXERCICES|** permettent de vérifier l'acquisition du cours. Ils sont classés par niveau de difficulté (★, ★★, ★★★) pour un entraînement progressif selon le rythme de chacun.

Les **|EXERCICES TYPE BAC|** proposent un entraînement efficace en conditions réelles pour être prêt le jour de l'examen. Le barème et le temps nécessaire sont indiqués pour chaque exercice.

Les **|CORRIGÉS|**, placés à la fin de l'ouvrage, sont détaillés et commentés grâce à la rubrique **Erreurs à éviter**, pour une meilleure compréhension et un apprentissage efficace des méthodes et des raisonnements.

Des **PLUS** apportent un complément essentiel aux connaissances exigibles au bac : un mémento des formules incontournables, une méthode de lecture d'un graphique, les chiffres significatifs dans les résultats et les compétences exigibles en T.P.

SOMMAIRE

ENSEIGNEMENT OBLIGATOIRE

1 Révisions	9
COURS	
I. Calcul d'une quantité de matière	9
II. Préparation de solutions aqueuses	10
III. La réaction chimique	11
IV. Réactions d'oxydoréduction	13
V. Dosages oxydo-réducteurs	15
VI. Conductimétrie	17
MÉTHODE Exercice type commenté	18
EXERCICES	21
2 Étude des réactions lentes	25
COURS	
I. Facteurs cinétiques	25
II. Différentes méthodes de suivi d'une transformation chimique ..	26
III. Vitesse d'une réaction	28
IV. Temps de demi-réaction	29
MÉTHODE Exercice type commenté	30
EXERCICES	34
EXERCICES TYPE BAC	40
3 Étude des réactions non totales	43
COURS	
I. Rappels sur les acides et les bases	43
II. Définition du pH	44
III. Taux d'avancement final d'une transformation chimique	45
IV. Constante d'équilibre	46
MÉTHODE Exercice type commenté	48
EXERCICES	51
EXERCICES TYPE BAC	55
4 Étude des équilibres acido-basiques	59
COURS	
I. Étude de l'eau	59
II. Constante d'acidité	60
MÉTHODE Exercice type commenté	62
EXERCICES	64
EXERCICES TYPE BAC	68

5	Dosages acido-basiques	70
COURS	I. Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique	70
	II. Suivi pH-métrique de la réaction de titrage d'un acide	71
	III. Détermination pratique de l'équivalence	73
MÉTHODE	Exercice type commenté	75
EXERCICES	79
EXERCICES TYPE BAC	85
6	Évolution spontanée et forcée des systèmes	91
COURS	I. Critères d'évolution des transformations	91
	II. Transfert spontané d'électrons	93
	III. Application aux piles	93
	IV. Électrolyse	96
MÉTHODE	Exercice type commenté	98
EXERCICES	102
EXERCICES TYPE BAC	106
7	Estérification – Hydrolyse	109
COURS	I. Les esters	109
	II. Synthèse des esters: estérification	110
	III. Hydrolyse des esters	113
	IV. Équilibre estérification-hydrolyse	114
	V. Contrôle de la transformation par les réactifs	114
	VI. Chauffage à reflux	118
MÉTHODE	Exercice type commenté	119
EXERCICES	123
EXERCICES TYPE BAC	127
8	Contrôle des transformations par catalyse	132
COURS	I. Généralités	132
	II. Catalyse homogène	133
	III. Catalyse hétérogène	134
	IV. Catalyse enzymatique	134
MÉTHODE	Exercice type commenté	135
EXERCICES	138
EXERCICES TYPE BAC	140

ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ

9	Extraction et identification des espèces chimiques	143
COURS	I. Extraction par hydrodistillation	143
	II. Extraction par un solvant	144
	III. Identification par chromatographie sur couche mince	145
	IV. Autres techniques d'identification	147
MÉTHODE	Exercice type commenté	148
EXERCICES	150
EXERCICES TYPE BAC	153
10	Synthèse d'espèces chimiques	156
COURS	I. Les différentes étapes d'une synthèse en laboratoire	156
	II. Synthèse d'un amide	158
MÉTHODE	Exercice type commenté	160
EXERCICES	163
EXERCICES TYPE BAC	166
11	Contrôles qualité	169
COURS	I. Dosage par étalonnage	169
	II. Dosage par titrage simple	169
	III. Dosage par titrage indirect (ou en retour)	170
MÉTHODE	Exercice type commenté	171
EXERCICES	175
EXERCICES TYPE BAC	180
12	Élaboration d'un produit de consommation	184
COURS	I. Quelques procédés chimiques de fabrication	184
	II. Formulation et conditionnement	185
MÉTHODE	Exercice type commenté	186
EXERCICES	188
EXERCICES TYPE BAC	190
❖❖❖	CORRIGÉS	193
❖❖❖	Mémento des formules incontournables	245
❖❖❖	Méthode de lecture d'un graphique	249
❖❖❖	Chiffres significatifs dans les résultats	251
❖❖❖	Compétences exigibles en T.P.	252

Révisions

Calcul d'une quantité de matière

1 Cas où l'on a la masse du corps

Si m est la masse (exprimée en g) de l'échantillon du corps A et si M est la masse molaire de A (exprimée en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), alors : $n(\text{A}) = \frac{m}{M}$.

Attention : Dans le cas où l'on a le volume V de l'échantillon du corps A **liquide** (pur), il faut d'abord déterminer la masse m (en g) de l'échantillon, puis utiliser la formule précédente.

Si on donne la masse volumique ρ du liquide : $m = \rho \cdot V$ (attention aux unités).

Si on donne la densité d du liquide, on a : $d = \frac{\rho}{\rho(\text{eau})}$ avec $\rho(\text{eau})$ et ρ dans la même unité, et $\rho(\text{eau}) = 1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1} = 1 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2 Cas d'un gaz

Si V est le volume (exprimé en L) de l'échantillon du corps A **gazeux**, alors : $n(\text{A}) = \frac{V}{V_m}$, où V_m est le volume molaire des gaz (exprimé en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans les conditions de l'expérience.

Remarque : Si on ne donne pas V_m , mais que l'on donne les conditions de l'expérience, on peut utiliser l'équation des gaz parfaits : $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$, où V est le volume occupé par un gaz (en m^3), n la quantité de matière qu'il contient (en mol), p la pression (en Pa) et T la température absolue (en K ; on rappelle que $T (\text{K}) = \theta (^\circ\text{C}) + 273$).

R est la constante des gaz parfaits et vaut 8,31.

3 Cas d'une solution aqueuse

Une solution aqueuse est obtenue par introduction dans l'eau (**solvant**) d'une quantité relativement faible d'un ou plusieurs composés appelés **solutés**.

Si C est la concentration (exprimée en mol.L^{-1}) du corps A dans la solution et V le volume de la solution (exprimé en L), on a $n(\text{A}) = C \cdot V$.

Remarques :

– Si t (ou c_m) est la **concentration massique** (exprimée en g.L^{-1}) d'un corps A, on a : $t = C \cdot M$, où C est la concentration (molaire) et M la masse molaire du corps A.

– Sur la bouteille de certaines **solutions** dites **commerciales**, on peut lire la masse volumique (ρ) de la solution et le pourcentage ($x\%$) en masse du composé chimique A dans la solution. On peut alors déterminer la concentration de la solution en composé A.

En effet, m (1L de solution) = ρ (en g.L^{-1}) \times 1L (le résultat est donc en g).

Donc : m (A dans 1L de solution) = $\frac{x}{100} \times m$ (1 L de solution) = y (mol),

et $n(\text{A dans 1L}) = \frac{m(\text{A})}{M(\text{A})} = y$ (mol).

Et alors : $C(\text{A}) = y \text{ mol.L}^{-1}$.



Préparation de solutions aqueuses

1 Par dissolution

Il s'agit de préparer une solution de concentration C et de volume V à **partir d'un corps solide**.

a. Masse m à peser

On a : $n = C \cdot V$ et $m = n \cdot M$.

Attention : Dans le cas d'un corps hydraté, il faut tenir compte des molécules d'eau dans le calcul de M .

b. Mode opératoire

À l'aide d'une balance de précision, on pèse dans un bécher, après avoir fait la tare, une masse m de corps solide. On ajoute ensuite un peu d'eau distillée dans le bécher pour dissoudre le solide. Puis, on verse le contenu du

bécher dans une **fiole jaugée** de volume V . On rajoute éventuellement de l'eau dans le bécher pour récupérer les traces de solide et on verse cette eau dans la fiole. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Puis, on bouche la fiole et on agite fortement.

2 Par dilution

Il s'agit de préparer une solution de concentration C et de volume V à **partir d'une solution de concentration C_0** (forcément supérieure à C) appelée solution mère.

a. Volume à prélever V_p

Pour cela, on calcule le nombre de dilutions $N = \frac{C_0}{C}$. On dit alors qu'on dilue N fois et le volume à prélever est $V_p = \frac{V}{N}$.

b. Mode opératoire

On verse alors un peu de solution mère dans un bécher. On prélève avec **une pipette jaugée** de volume V_p , un volume V_p de la solution mère. On les verse dans une **fiole jaugée** de volume V . On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Puis, on bouche la fiole et on agite fortement. **Attention :** S'il s'agit d'un acide très concentré, il faut mettre un peu d'eau distillée dans la fiole avant de verser l'acide et s'il s'agit de soude concentrée, il faut utiliser des gants.

Remarque : S'il n'existe pas de pipette jaugée de volume V_p , on utilise une pipette graduée de 1 mL si $V_p < 1$ mL, ou 2 mL si $1 \text{ mL} < V_p < 2 \text{ mL}$... et si $V_p > 10$ mL, on peut remplir une burette graduée avec la solution mère et faire couler le volume nécessaire.



La réaction chimique

1 Équation de la réaction

Au cours d'une transformation chimique, des corps disparaissent (les réactifs) et d'autres apparaissent (les produits). On appelle réaction chimique la transformation chimique **limitée aux réactifs et aux produits**.

La réaction est symbolisée par son équation :
réactif 1 + réactif 2 = produit 1 + produit 2.

Remarque : Le signe = (au lieu de \rightarrow) sera justifié plus loin (chapitre 3).
L'équation associée à la réaction doit tenir compte de la loi de conservation des espèces. C'est pourquoi il faut **ajuster les coefficients stœchiométriques**.

2 Avancement de la réaction

En général, on connaît les conditions de départ (quantité de réactifs...). Au cours du temps, les choses évoluent. On peut caractériser cette évolution par **l'avancement de la réaction** (c'est-à-dire une valeur variable, notée x , qui permet de déterminer les quantités de matière de réactifs disparus et de produits formés). Pour rendre compte de ce qui se passe, on établit un **tableau d'avancement d'une réaction** chimique.

3 Exemple

On fait réagir 100 mL de chlorure d'aluminium ($\text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$) de concentration $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec 100 mL d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) de concentration $0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Seuls les ions Al^{3+} et OH^- réagissent et forment l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ; les ions Na^+ et Cl^- sont des ions **spectateurs**.

Ainsi, on a la réaction : $\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$.

On calcule alors les quantités de matière initiales ($x = 0$) et on en déduit leur quantité dans un état quelconque (x) en fonction des coefficients stœchiométriques.

	1 Al^{3+}	3 OH^-	1 $\text{Al}(\text{OH})_3$
$x = 0$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0
x	$1,0 \cdot 10^{-2} - 1x$	$1,5 \cdot 10^{-2} - 3x$	$1x$

● Si on connaît la quantité d'un réactif ou d'un produit à un instant donné, on peut en déduire x et la composition du système.

Ainsi, si on sait que la quantité d'hydroxyde d'aluminium obtenue est $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, d'après le tableau d'avancement, on a : $x = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

On a alors :

	Al^{3+}	3 OH^-	Al(OH)_3
x	$1,0 \cdot 10^{-2} - x$	$1,5 \cdot 10^{-2} - 3x$	x
$x = 2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$

● Si on sait que la réaction est totale, on peut déterminer l'état final ou maximal.

Il faut d'abord chercher le réactif limitant, c'est-à-dire le réactif dont la quantité est nulle la première.

Ici, pour Al^{3+} : $1,0 \cdot 10^{-2} - x = 0$, on a $x = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol ;

et pour OH^- : $1,5 \cdot 10^{-2} - 3x = 0$, on a $x = 0,5 \cdot 10^{-2}$ mol.

C'est donc OH^- qui est le réactif limitant et, à la fin, $x_{\text{max}} = 0,5 \cdot 10^{-2}$ mol.

	Al^{3+}	3 OH^-	Al(OH)_3
$x_{\text{max}} = 0,5 \cdot 10^{-2}$	$0,5 \cdot 10^{-2}$	0	$0,5 \cdot 10^{-2}$

Attention : Si on demande la concentration des ions Al^{3+} à la fin de la réaction, il faut tenir compte du fait que le volume de la solution dans laquelle ils se trouvent est la somme des volumes des deux solutions de départ, soit $100 + 100 = 200$ mL.

$$\text{Donc } [\text{Al}^{3+}] = \frac{n(\text{Al}^{3+})}{V} = \frac{0,5 \cdot 10^{-2}}{200 \cdot 10^{-3}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

IV

Réactions d'oxydoréduction

1

Définitions

Un **oxydant** est un corps capable de **capter des électrons**.

Un **réducteur** est un corps capable de **perdre des électrons**.

À tout oxydant correspond un réducteur, d'où le nom de **couple oxydo-réducteur** noté ox/red auquel on associe la demi-équation d'oxydoréduction :



2 Demi-équations d'oxydoréduction

Il faut savoir, à partir d'un couple, écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.

Pour cela, on procède **dans l'ordre** des étapes suivantes :

- (1) On équilibre tous les éléments qui ne sont pas H et O.
- (2) On équilibre l'élément O avec H_2O .
- (3) On équilibre l'élément H avec H^+ .
- (4) On équilibre les charges avec les électrons e^- .

Ex. : On considère le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

- (1) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 2 \text{Cr}^{3+}$
- (2) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
- (3) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
- (4) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 e^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

3 Réaction d'oxydoréduction

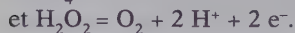
Pour qu'une réaction d'oxydoréduction ait lieu, il faut mettre en présence l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre.

Lors de la réaction, il faut faire en sorte que le nombre d'électrons cédés par le réducteur soit égal au nombre d'électrons captés par l'oxydant.

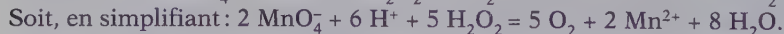
Ex. : Réaction d'oxydation de l'eau oxygénée (H_2O_2) par les ions permanganate.

Les couples mis en jeu sont $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

Les demi-équations sont :



Pour obtenir l'équation de la réaction, il faut multiplier la première équation par 2 et la seconde par 5. (Ainsi, il y a 10 électrons échangés dans les deux cas.)



Remarque : L'eau oxygénée H_2O_2 peut jouer à la fois le rôle d'oxydant dans le couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et de réducteur dans le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$. Alors, l'eau oxygénée oxydant peut réagir sur l'eau oxygénée réducteur suivant la réaction : $2 \text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$; on dit que l'eau oxygénée subit une **dismutation**.

Dosages oxydo-réducteurs

Un dosage est une opération qui consiste à déterminer la quantité n (ou la concentration C) d'une espèce A dans une solution donnée.

1 Réaction du dosage

Le dosage de A repose sur une réaction chimique où A réagit avec une espèce B. Cette réaction doit être **rapide et totale**.

On a un dosage oxydo-réducteur lorsque la réaction chimique est une réaction d'oxydoréduction.

2 Mode opératoire

On verse dans un bécher un volume V connu de solution à doser (contenant l'espèce A).

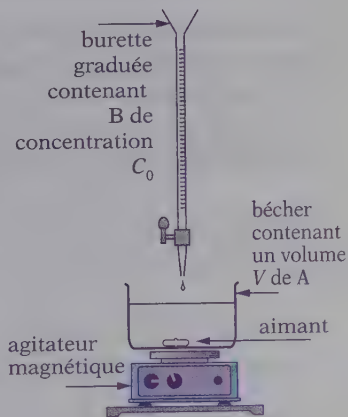
On pose le bécher sur un agitateur magnétique.

On place au-dessus du bécher une burette graduée, que l'on remplit d'une solution contenant l'espèce B de concentration connue C_0 .

On fait alors couler lentement cette solution dans le bécher jusqu'à ce qu'on observe « **l'équivalence** ».

Alors, les deux réactifs ont totalement disparu (avant l'équivalence, A est en excès ; après l'équivalence, c'est B).

On note alors le volume V_e de solution ajoutée.



3 Problème : comment repérer l'équivalence ?

La méthode est différente suivant le cas considéré, comme le montrent les exemples suivants.

● Pour le dosage de l'eau oxygénée par le permanganate de potassium : avant l'équivalence, l'eau oxygénée est en excès, le permanganate est limitant donc il disparaît totalement et la solution dans le bécher est incolore ; après l'équivalence, c'est l'eau oxygénée qui est limitant donc il reste du permanganate violet dans la solution. On est donc à l'équivalence quand la solution passe de l'incolore au violet.

● Pour le dosage du diiode par le thiosulfate de sodium, on ajoute de l'empois d'amidon, qui est bleu en présence de diiode et incolore s'il n'y en a pas. Donc avant l'équivalence, le diiode est en excès, l'empois d'amidon est bleu ; après l'équivalence, le diiode a totalement disparu, l'empois d'amidon est incolore. Donc, lorsque l'empois d'amidon passe du bleu à l'incolore, on est à l'équivalence.

4 Détermination de la concentration inconnue

Supposons que la réaction de dosage soit $\alpha A + \beta B = \chi C$.

À l'équivalence, les deux réactifs sont limitants.

Avant l'équivalence, c'est le réactif ajouté (ici, B) qui est limitant ; après l'équivalence, c'est celui qui est au départ dans le bécher (ici, A).

Donc, à l'équivalence, le tableau d'avancement est :

	αA	βB	χC
$x = 0$	$C.V$	$C_0.V_e$	0
x	$C.V - \alpha x$	$C_0.V_e - \beta x$	χx

À l'équivalence, A est limitant, donc $C.V - \alpha x_e = 0$; soit $x_e = \frac{C.V}{\alpha}$ et B est limitant, donc $C_0.V_e - \beta x_e = 0$, soit $x_e = \frac{C_0.V_e}{\beta}$.

D'où : $\frac{C.V}{\alpha} = \frac{C_0.V_e}{\beta}$. À partir de cette équation, on peut déduire : $C = \frac{\alpha C_0.V_e}{\beta.V}$.

Remarque : On peut obtenir l'équation précédente sans passer par le tableau d'avancement, en disant qu'à l'équivalence, **les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage.**

On a alors : $\frac{n(\text{A})_{\text{in}}}{\alpha} = \frac{n(\text{B})_{\text{in}}}{\beta}$; c'est-à-dire $\frac{CV}{\alpha} = \frac{C_0 V_e}{\beta}$; d'où $C = \frac{\alpha C_0 V_e}{\beta \cdot V}$.

Cette propriété de l'équivalence montre **qu'ajouter de l'eau dans le bécher ne change rien au résultat du dosage car la dilution ne fait pas varier les quantités de matière.**

VI Conductimétrie

On sait qu'une solution qui contient des ions conduit le courant électrique. Si on plonge dans cette solution une cellule conductimétrique aux bornes de laquelle on impose une tension U (exprimée en V), la solution est alors parcourue par un courant d'intensité I (exprimée en A) tel que : $I = GU$, où G est la conductance de la solution exprimée en siemens (S).

La **conductance** G dépend de la cellule conductimétrique utilisée (plus exactement, de sa constante k) et de la solution étudiée (plus exactement, de sa conductivité σ).

On a : $G = k \cdot \sigma$

La **constante k de la cellule** dépend de la surface immergée des électrodes S (en m^2) et de l'écartement L entre elles (en m). On a : $k = \frac{S}{L}$, donc k s'exprime en m .

La **conductivité σ** de la solution dépend des ions qu'elle contient (plus exactement, de leur conductivité molaire λ_i) et de leur concentration c_i .

On a : $\sigma = \sum c_i \times \lambda_i$, où c_i est exprimée en $\text{mol} \cdot m^{-3}$ ($1 \text{ mol} \cdot m^{-3} = 1000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) et λ_i en $S \cdot m^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (les λ_i sont données dans des tables et dépendent de la température).

MÉTHODE

••• Exercice type commenté

D'après Asie, juin 2003

Énoncé

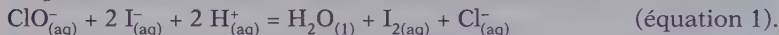
L'eau de Javel est obtenue par action du dichlore $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ sur l'hydroxyde de sodium ou soude et contient des ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$, $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, ainsi que $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.

C'est donc une solution aqueuse constituée, entre autres, d'ions chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et d'ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$.

On veut déterminer la concentration en ions hypochlorite dans une eau de Javel commerciale. Pour cela, on ajoute un excès d'ions iodure à un volume connu de solution d'eau de Javel.

Les ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ oxydent, en milieu acide, les ions iodure $\text{I}^-_{(\text{aq})}$.

L'équation de la réaction modélisant la transformation est :



On considérera cette réaction comme totale.

Le diiode formé appartenant au couple $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$ est titré par les ions thiosulfate, réducteurs du couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$. On en déduit alors la quantité d'ions hypochlorite, puis leur concentration.

1. Mode opératoire

a. L'eau de Javel commerciale étant trop concentrée, il faut d'abord effectuer une dilution au dixième pour obtenir 50,0 mL de solution diluée S. Décrire une méthode qui permet d'effectuer cette dilution. On précisera la verrerie nécessaire (noms et volumes).

b. Dans un erlenmeyer, on introduit, dans cet ordre, un volume $V = 10,0$ mL de solution S et un volume $V' = 20$ mL de la solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})}$).

Quelle verrerie faut-il utiliser pour prélever les volumes ?

2. À l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium de formule $(2 \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})})$ de concentration molaire apportée $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, on titre le diiode formé.

On ajoute une pointe de spatule de thiodène afin de mieux repérer l'équivalence. Le volume équivalent est $V_e = 10,0 \text{ mL}$.

- Écrire l'équation de la réaction de titrage, notée (2), entre le diiode et les ions thiosulfate.
- Déduire des résultats du titrage la quantité de matière de diiode présente dans le mélange réactionnel. Cette quantité de matière correspond aussi à la quantité produite lors de la réaction (1).
- Calculer la quantité de matière d'ions hypochlorite initialement présents dans le prélèvement de volume V .
- Déterminer la concentration C en ions hypochlorite de la solution S, puis la concentration C_0 en ions hypochlorite de la solution commerciale.

Corrigé commenté

- 1. a.** On cherche le volume à prélever V_p . Si on dilue au dixième, on dilue 10 fois donc $V_p = \frac{50 \text{ mL}}{10} = 5,0 \text{ mL}$.

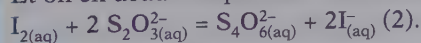
Alors, on verse un peu d'eau de Javel commerciale dans un bécher. On en prélève 5,0 mL avec un pipette jaugée de volume 5 mL. On verse le contenu de la pipette dans une fiole jaugée de 50 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Puis, on bouche la fiole et on agite fortement.

b. Les 10,0 mL de solution S doivent être prélevés avec une pipette jaugée de 10 mL car on doit avoir un volume précis. En revanche, les 20 mL d'iodure de potassium peuvent être mesurés avec une éprouvette graduée de 50 mL car ce volume n'a pas besoin d'être précis.

... \rightarrow Tout volume précis doit être mesuré avec du matériel jaugé, les autres volumes peuvent être mesurés avec des éprouvettes.

- 2. a.** On écrit les deux demi-réactions : $I_{2(aq)} + 2 e^- = 2 I_{(aq)}^-$
 et $2 S_2O_3^{2-(aq)} = S_4O_6^{2-(aq)} + 2 e^-$.

Et on en déduit l'équation-bilan de la réaction de titrage (2) :



- b.** ... \rightarrow Il s'agit d'un dosage, donc on utilise les propriétés de l'équivalence.

À l'équivalence, les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage, donc :

$$n(\text{I}_2) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = \frac{C_1 V_e}{2} = \frac{0,10 \times 10,0 \cdot 10^{-3}}{2} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

c. Soit n la quantité d'ions hypochlorite qui réagit dans la réaction (1). On a le tableau d'avancement suivant :

	$\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$	$2 \text{I}^-_{(\text{aq})}$	$2 \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(1)}$	$\text{I}_{2(\text{aq})}$	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
$x = 0$	n	excès	excès	solvant	0	0
x	$n - x$	excès	excès	solvant	x	x

Puisque les ions iodure sont en excès, les ions hypochlorite sont limitants et : à la fin, $n - x_{\text{max}} = 0$ donc $n = x_{\text{max}}$. Or, d'après le tableau : on a aussi, $x_{\text{max}} = n(\text{I}_2)$.

❖ Il faut utiliser les renseignements donnés par le tableau d'avancement.

Et, d'après la question b., $n(\text{I}_2) = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$ Donc $n = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$

d. Alors $C = \frac{n}{V} = \frac{5,0 \cdot 10^{-4}}{10,0 \cdot 10^{-3}} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

et $C_o = 10 C = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

EXERCICES

[Corrigés p. 193]

1 ^{*} Répondre aux questions suivantes.

1. Quelle est la quantité de matière d'aspirine ($C_9H_8O_4$) contenu dans un sachet de 500 mg de ce corps ?
2. Quelle est la quantité de matière d'éthanol (C_2H_6O) contenu dans 100 mL d'éthanol liquide (masse volumique de l'éthanol liquide $0,79 \text{ g.mL}^{-1}$) ?
3. Quelle est la quantité de dioxygène présent dans un ballon de 500 mL dans les conditions où le volume molaire est de 25 L.mol^{-1} ? On donne les masses molaires, en g.mol^{-1} : H = 1, C = 12 et O = 16.

2 ^{*} On a 100 mL d'une solution de chlorure de calcium ($CaCl_2$) de concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, déterminer les quantités des ions en solution et leur concentration.

3 ^{*} On veut préparer un volume $V = 100 \text{ mL}$ de solution de sulfate de cuivre de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ à partir de sulfate de cuivre hydraté solide ($CuSO_4 \cdot 5 H_2O$).

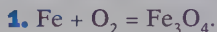
1. Déterminer la masse m à peser si on dispose d'une balance de précision à 0,01 g.
2. Donner le mode opératoire.
On donne les masses molaires, en g.mol^{-1} : H = 1, O = 16, S = 32,1 et Cu = 63,5.

4 ^{*} On veut préparer un volume $V = 50 \text{ mL}$ d'une solution de permanganate de potassium de concentration $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à partir d'une solution de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Déterminer le volume V_p de solution mère à prélever.
2. Donner le mode opératoire.

5

⊛ Dans les deux cas suivants, ajuster les coefficients stœchiométriques dans les équations des réactions données et compléter les tableaux d'avancement.



	Fe	O ₂	Fe ₃ O ₄
$x = 0$	0,6	0,5	0
x (quelconque)
$x = \dots\dots\dots$	0,3



	Fe	Cl ₂	FeCl ₃
$x = 0$	0,8	0
x (quelconque)
$x = \dots\dots\dots$	0,2	0,5

6

⊛ Donner les demi-réactions redox des couples suivants.

1. Cl_2/Cl^- 2. NO_3^-/NO 3. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 4. $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

7

⊛⊛ Sur une bouteille de vinaigre, on lit : « vinaigre à 8° » ; ce qui signifie qu'il y a 8 % en masse d'acide éthanóïque $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ dans la solution.

1. Si l'on considère que la densité de ce vinaigre est de 1,06, déterminer la concentration C_0 de l'acide éthanóïque dans le vinaigre étudié.

2. On veut diluer 25 fois cette solution. On dispose du matériel suivant : pipettes jaugées de 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL et 20 mL, éprouvettes graduées de 10 mL, 50 mL et 100 mL, fioles jaugées de 100 mL, 200 mL, 500 mL et 1,00 L.

Quel matériel doit-on utiliser ? Justifier.

On donne les masses molaires, en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H = 1, C = 12 et O = 16.

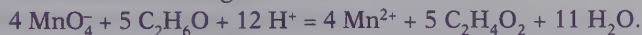
8

**

Il s'agit de vérifier le degré alcoolique annoncé sur une bouteille de Vodka : 40°.

Pour cela, on dose l'éthanol C_2H_6O contenu dans $V = 10$ mL de cette vodka diluée 10 fois avec une solution acidifiée de permanganate de potassium $KMnO_4$ de concentration $C_p = 4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

La réaction de dosage est :



1. À quelles conditions cette réaction peut-elle être le support d'un dosage ?
2. Pourquoi doit-on acidifier la solution de permanganate ?
3. Faire le schéma annoté du montage permettant de réaliser le dosage.
4. L'équivalence intervient lorsqu'on a versé $V_e = 13,4$ mL de permanganate de potassium. Montrer que la concentration de l'éthanol dans la vodka diluée est $C = 6,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
5. Déterminer la masse d'éthanol présent dans les 100 mL de vodka (non diluée) puis, sachant que la masse volumique de l'éthanol est de 790 g.L^{-1} , déterminer le volume d'éthanol présent dans 100 mL de vodka.

Sachant qu'on appelle degré alcoolique d'une boisson alcoolisée le volume en mL d'éthanol pur dans 100 mL de cette boisson, en déduire le degré alcoolique de cette vodka.

On donne les masses molaires, en g.mol^{-1} : $H = 1$, $C = 12$ et $O = 16$.

9

**

On dissout une masse $m = 5,0$ g de sulfate de fer II hydraté : $FeSO_4 \cdot n H_2O$ dans 100 mL d'eau distillée.

On prélève 10 mL de la solution obtenue que l'on place dans un bécher. Au-dessus du bécher, on dispose une burette graduée contenant une solution de permanganate de potassium de concentration $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On fait couler lentement la solution de permanganate de potassium dans le bécher contenant la solution de sulfate de fer jusqu'à ce que la solution jusqu'alors incolore prenne une coloration violette persistante. On note alors le volume de permanganate ajouté $V_e = 18,0$ mL.

E
X
E
R
C
I
C
E
S

1. Les couples intervenant dans la réaction sont : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

En déduire l'équation de la réaction.

2. Comment s'appelle le moment où la coloration violette persiste dans le bécher ? Que se passe-t-il alors ?

En déduire la quantité d'ions Fe^{2+} présents au départ dans le bécher.

3. Quelle est donc la quantité de sulfate de fer II hydraté dissous ? En déduire n .

On donne les masses molaires, en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\text{H} = 1$; $\text{O} = 16$, $\text{S} = 32$ et $\text{Fe} = 56$.

10

★ ★ On introduit 30 g de nitrate de baryum ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) dans 250 mL d'eau à 25 °C.

1. Une partie du soluté ne se dissout pas. Que peut-on dire de la solution ?

2. Écrire l'équation de la réaction de dissolution du nitrate de baryum dans l'eau.

3. En déduire la relation entre la conductivité σ et la concentration C de la solution.

4. La conductivité de la solution obtenue est $\sigma = 9,5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

Quelle est donc la solubilité du nitrate de baryum en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, puis en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, à 25 °C ?

En déduire la masse du soluté non dissous.

On donne les conductivités molaires ioniques, à 25 °C (en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) : $\lambda(\text{Ba}^{2+}) = 13 \cdot 10^{-3}$ et $\lambda(\text{NO}_3^-) = 7 \cdot 10^{-3}$.

On donne les masses molaires, en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\text{Ba} = 137$, $\text{N} = 14$ et $\text{O} = 16$.

Étude des réactions lentes

Les transformations chimiques ne sont pas toutes rapides ; elles peuvent même être très lentes.

Le temps joue donc un rôle très important en chimie.

Facteurs cinétiques

Lorsqu'une réaction est lente, sa vitesse peut dépendre de différents facteurs.

1 Influence de la température

En règle générale, une transformation est d'autant plus rapide que la température est élevée.

Ainsi, pour stopper une réaction, on peut plonger les réactifs dans de l'eau très froide, ou même de la glace fondante (c'est la technique de « la trempe »).

2 Influence de la concentration des réactifs

En règle générale, une transformation chimique est d'autant plus rapide que les concentrations des réactifs sont grandes.

Ainsi pour ralentir, voire stopper une réaction, on dilue le milieu réactionnel.

Conséquence : en général, au cours du temps, les réactifs disparaissent donc leur concentration diminue ; par suite, la transformation est de plus en plus lente.



Différentes méthodes de suivi d'une transformation chimique

Pour évaluer avec plus de précision l'évolution d'une réaction chimique, il faut pouvoir déterminer son **avancement** x à différents instants de la transformation.

Nous allons voir, sur un exemple, **deux méthodes permettant d'obtenir x** . On s'intéresse à l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée. Cette réaction lente a pour équation: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$.

On place dans un bécher 100,0 mL d'eau oxygénée acidifiée de concentration $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tout en déclenchant le chronomètre ($t = 0$), on verse dans le bécher 100,0 mL d'une solution d'ions iodure de concentration $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
Tableau d'avancement de la réaction :

		H_2O_2	2I^-	2H^+	$2 \text{H}_2\text{O}$	I_2
t = 0	$x = 0$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	excès	solvant	0
t	x	$5,0 \cdot 10^{-3} - x$	$5,0 \cdot 10^{-2} - 2x$	excès	solvant	x
fin	$x_{\text{max}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$	0	$4,0 \cdot 10^{-2}$	excès	solvant	$5,0 \cdot 10^{-3}$

On peut déterminer x si on connaît $n(\text{I}_2)$ car $n(\text{I}_2) = x$.

1 Par utilisation d'un dosage

À différents instant t , on prélève un volume $v = 10,0 \text{ mL}$ du mélange réactionnel.

On le verse dans un bécher contenant de l'eau glacée (pour stopper la réaction) et on dose le diiode formé avec une solution d'ions thiosulfate à la concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'empois d'amidon (bleuté en présence de diiode et incolore lorsque tout le diiode a disparu).

L'équation de la réaction de dosage est: $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

Quand la solution devient incolore, on est à l'équivalence. On note alors V_e le volume de solution de thiosulfate ajouté.

À l'équivalence, les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage :

$$\frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ versé})}{2} = n(\text{I}_2 \text{ dans } v), \text{ c'est-à-dire } \frac{C \times V_e}{2} = [\text{I}_2] \times v,$$

$$\text{d'où } [\text{I}_2] = \frac{C \times V_e}{2 \cdot v}.$$

On peut alors connaître la quantité de diiode formée dans le mélange réactionnel :

$$n(\text{I}_2) = [\text{I}_2] \cdot V = \frac{C \times V_e \times V}{2 \cdot v}.$$

2 Par spectrophotométrie

Au cours de la réaction, il y a de plus en plus de diiode brun-jaune qui se forme. Donc la coloration de la solution est de plus en plus brune (les autres corps sont incolores). Elle va donc absorber de plus en plus la lumière. Il existe des appareils, appelés spectrophotomètres, qui mesurent l'**absorbance** A des solutions colorées.

- **L'absorbance dépend de la longueur d'onde de la lumière choisie** (on se règle sur celle qui donne la plus grande absorbance).
- **Elle dépend aussi de la concentration C de la solution en espèce colorée :**

On a : $A = k \cdot C$ (loi de Beer - Lambert).

Pour déterminer k , il suffit de connaître A pour une valeur connue de C .

Ex. : Si l'absorbance A d'une solution de diiode de concentration $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est de 0,180, alors on a : $k = \frac{A}{C} = \frac{0,180}{5,0 \cdot 10^{-3}} = 36$; d'où $A = 36 C$

ou encore $[\text{I}_2] = \frac{A}{36}$ et $n(\text{I}_2) = [\text{I}_2] \cdot V$.

Remarque : L'absorbance dépend aussi du solvant (c'est pourquoi il faut d'abord régler l'appareil au zéro en introduisant le solvant seul).

Il existe beaucoup d'**autres méthodes** permettant de déterminer x en fonction du temps :

- par suivi conductimétrique ;
- par suivi grâce à la détermination d'un volume gazeux (voir méthode p. 30).

On obtient alors le tableau de mesures suivant :

$t(\text{s})$	0	50	100	150	200	300	400	500	600
$n(\text{I}_2) = x(\text{mmol})$	0	1,6	2,7	3,4	3,8	4,3	4,6	4,8	4,9

Ce tableau permet de tracer la courbe $x = f(t)$.

Vitesse d'une réaction

1 Définition

La vitesse volumique de réaction v_r à la date t est égale au quotient de la dérivée par rapport au temps de l'avancement de la réaction à cette date, par le volume V de la solution :

$$v_r = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}.$$

Elle s'exprime le plus souvent en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (ou en $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ou même en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

2 Détermination

La dérivée se calcule, en général, à partir de la fonction. Ici, on ne dispose pas de cette fonction. On dispose seulement de la courbe représentative de la fonction. Mais **la dérivée est aussi le coefficient directeur** (ou pente) **de la tangente à la courbe au point considéré**. On utilise cette propriété pour obtenir $\frac{dx}{dt}$, puis en déduire v_r .

Ex. : On considère l'exemple traité dans le II. (p. 26). Le tableau de mesures obtenu permet de tracer la courbe $x = f(t)$ ci-après.

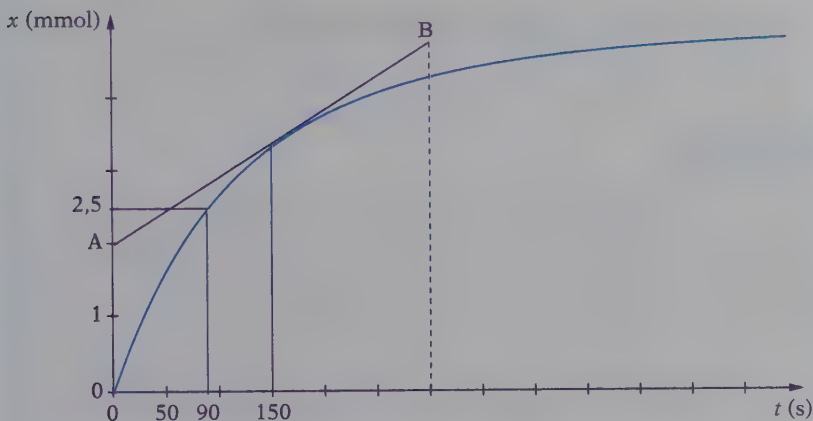
On cherche la vitesse de la réaction à $t = 150$ s.

On trace la tangente à la courbe au point correspondant à $t = 150$ s.

On repère deux points sur cette tangente, par exemple A (0 ; 2,0) et B (300 ; 5,0).

Et on calcule $\frac{dx}{dt} = \frac{5,0 - 2,0}{300 - 0} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.s}^{-1}$.

$$\text{Alors : } v_r = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt} = \frac{1}{200 \cdot 10^{-3}} \times 1,0 \cdot 10^{-2} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$



IV Temps de demi-réaction

Par définition, le **temps de demi-réaction**, noté $t_{1/2}$, est le temps au bout duquel l'avancement x de la réaction est égal à la moitié de l'avancement maximal x_{\max} .

Donc à $t_{1/2}$, on a : $x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2}$.

Plus la réaction est rapide, plus le temps de demi-réaction est petit. Le temps de demi-réaction se détermine graphiquement : on repère alors sur la courbe $x = f(t)$, le point d'ordonnée $x(t_{1/2})$. Son abscisse est $t_{1/2}$.

Ainsi, dans l'exemple traité, on a : $x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

On lit sur la courbe $t_{1/2} = 90 \text{ s}$.

MÉTHODE

❖ Exercice type commenté

D'après Liban, juin 2004

Énoncé

Dans le cadre d'un projet pluridisciplinaire sur le thème de la spéléologie, des élèves de terminale doivent faire l'exploration d'une grotte où ils risquent de rencontrer des nappes de dioxyde de carbone CO_2 . À teneur élevée, ce gaz peut entraîner des évanouissements et même la mort. Le dioxyde de carbone est formé par l'action des eaux de ruissellement acides sur le carbonate de calcium CaCO_3 , présent dans les roches calcaires. Le professeur de chimie leur propose d'étudier cette réaction.

Données :

Température du laboratoire au moment de l'expérience : $25\text{ }^\circ\text{C}$, soit $T = 298\text{ K}$.

Pression atmosphérique : $P_{\text{atm}} = 1,020 \cdot 10^5\text{ Pa}$.

Loi des gaz parfaits : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, avec R constante des gaz parfaits ($R = 8,31\text{ S.I.}$).

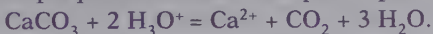
Masses molaires atomiques, en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{Ca}) = 40$.

Dans un ballon, on réalise la réaction entre le carbonate de calcium CaCO_3 et l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$). Le dioxyde de carbone formé est recueilli par déplacement d'eau dans une éprouvette graduée.

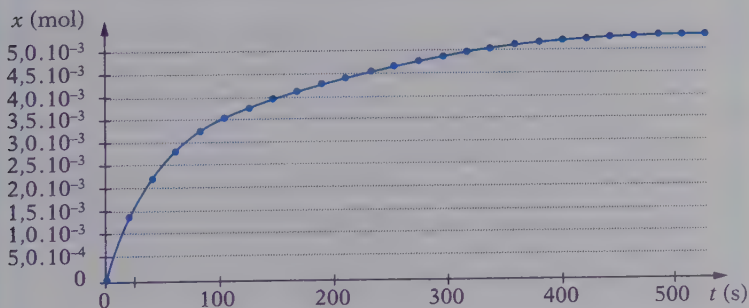
Un élève verse dans le ballon un volume $V = 100\text{ mL}$ d'acide chlorhydrique à $0,1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À la date $t = 0\text{ s}$, il introduit rapidement dans le ballon $2,0\text{ g}$ de carbonate de calcium CaCO_3 , tandis qu'un camarade déclenche le chronomètre. Les élèves relèvent les valeurs du volume $V(\text{CO}_2)$ de dioxyde de carbone dégagé en fonction du temps. Elles sont reportées dans le tableau ci-après. La pression du gaz est égale à la pression atmosphérique.

$t(\text{s})$	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220
$V(\text{CO}_2)$ (mL)	0	29	49	63	72	79	84	89	93	97	100	103
$t(\text{s})$	240	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440	460
$V(\text{CO}_2)$ (mL)	106	109	111	113	115	117	118	119	120	120	121	121

La réaction chimique peut être modélisée par l'équation :



- Déterminer les quantités de matière initiales de chacun des réactifs.
- Dresser le tableau d'avancement de la réaction. En déduire l'avancement maximum x_{max} . Quel est le réactif limitant ?
- Exprimer l'avancement x de la réaction à une date t en fonction de $V(\text{CO}_2)$, T , P_{atm} et R . Calculer sa valeur numérique à la date $t = 20$ s.
- Les élèves ont calculé les valeurs de l'avancement x et reporté les résultats sur le graphe ci-dessous :



- Donner l'expression de la vitesse volumique de la réaction en fonction de l'avancement x et du volume V de la solution.
- Déterminer la valeur de cette vitesse à $t = 0$ s.
- Comment varie cette vitesse au cours du temps. Justifier à l'aide du graphe. Ce résultat était-il prévisible ?
- Définir le temps de demi-réaction et le déterminer.

Corrigé commenté

1. On calcule les quantités de matière des deux réactifs introduits.

$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{2,0}{100} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{et } n(\text{H}_3\text{O}^+) = C \cdot V = 0,1 \times 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

2. On établit le tableau d'avancement de la réaction et on détermine le réactif limitant.

	CaCO_3	$2 \text{H}_3\text{O}^+$	Ca^{2+}	CO_2	$3 \text{H}_2\text{O}$
$x = 0$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0	0	solvant
x	$2,0 \cdot 10^{-2} - x$	$1,0 \cdot 10^{-2} - 2x$	x	x	solvant
$x_{\text{max}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	solvant

Donc $x_{\text{max}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et le réactif limitant est H_3O^+ .

3. Les mesures concernent le dioxyde de carbone qui est un gaz. Donc, d'après la loi des gaz parfaits, on a $P \cdot V(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \cdot R \cdot T$, d'où :

$$n(\text{CO}_2) = \frac{P \cdot V(\text{CO}_2)}{R \cdot T}$$

Or d'après le tableau d'avancement, $n(\text{CO}_2) = x$, donc $x = \frac{P \cdot V(\text{CO}_2)}{R \cdot T}$.

À $t = 20 \text{ s}$, le tableau donne $V(\text{CO}_2) = 29 \text{ mL}$ donc :

$$x = \frac{1,020 \cdot 10^5 \times 29 \cdot 10^{-6}}{8,31 \times 298} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

⚡ Dans la loi des gaz parfaits, le volume s'exprime en m^3 .

4. a. Par définition: $V_r = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$.

b. Or $\frac{dx}{dt}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ à $t = 0$ s.

On trace la tangente à la courbe à $t = 0$.
On choisit deux points sur cette tangente, ici A(0,0) et B(80 s, $5,5 \cdot 10^{-3}$ mol).

$$\text{On a : } \frac{dx}{dt} = \frac{5,5 \cdot 10^{-3} - 0}{80 - 0} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$\text{Alors : } V_r = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{0,1} \times 6,3 \cdot 10^{-5} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

V est le volume de la solution, c'est-à-dire, ici, celui de l'acide, exprimé en L.

c. On voit sur la courbe qu'au cours du temps, la pente de la tangente décroît (les tangentes sont de moins en moins penchées), donc la vitesse décroît.

Ceci est normal car, au cours du temps, les réactifs disparaissent donc leur concentration diminue et, comme la concentration des réactifs est un facteur cinétique, la vitesse décroît.

d. Par définition, on a, à $t_{1/2}$:

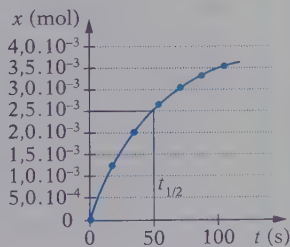
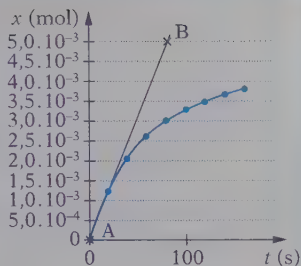
$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2}.$$

Or, on a vu que : $x_{\max} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol, alors :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

On lit graphiquement : $t_{1/2} = 50$ s.

On reporte $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol en ordonnée sur le graphe et on lit l'abscisse correspondante.



EXERCICES

[Corrigés p. 196]

1 [⊕] Dire si les propositions suivantes sont vraies ou fausses.

On considère la réaction lente de l'action de l'acide chlorhydrique sur le magnésium :



1. Au cours de la réaction, la vitesse augmente car il se forme de plus en plus d'ions Mg^{2+} .
2. Au cours du temps, la vitesse diminue car l'acide disparaît peu à peu.
3. Si on ajoute de l'eau dans la solution, la réaction sera plus rapide.
4. Si on chauffe le milieu réactionnel, la réaction est plus rapide.

2 [⊕] L'eau oxygénée se décompose lentement suivant la réaction : $2 \text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

1. Expliquer pourquoi il est conseillé de conserver l'eau oxygénée au réfrigérateur.
2. Une solution d'eau oxygénée est dite à x volumes lorsqu'un litre de solution peut libérer x litre de dioxygène gazeux dans les conditions normales de température et de pression (alors le volume molaire des gaz est : $V_m = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$).
 - a. Déterminer la concentration d'une solution d'eau oxygénée à 10 volumes.
 - b. Pourquoi l'eau oxygénée à 10 volumes se conserve-t-elle plus longtemps que de l'eau oxygénée à 20 volumes ?

3

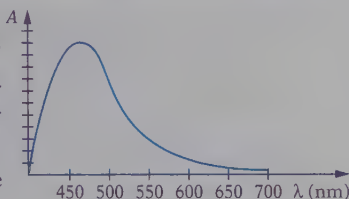
★ On a mesuré avec un spectrophotomètre l'absorbance d'une solution de diiode donnée pour différentes longueurs d'ondes λ .

On a obtenu le graphe ci-contre.

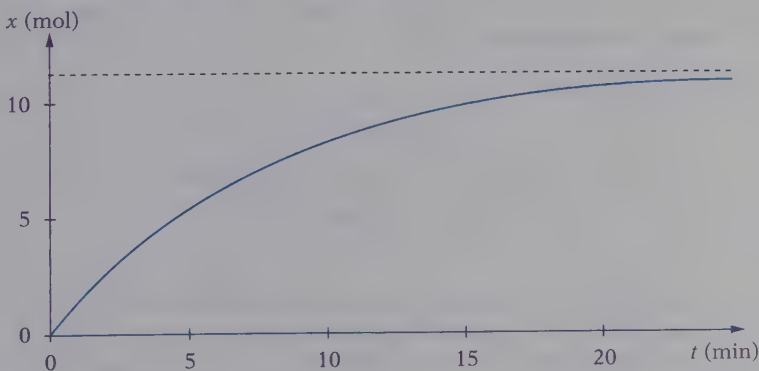
1. Quelle est la longueur d'onde la mieux adaptée pour mesurer l'absorbance de la solution ?

2. La solution de diiode suit la loi de Beer - Lambert.

Sachant qu'une solution de diiode de concentration $C = 3,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ a dans ces conditions une absorbance $A = 0,104$, quelle sera, dans les mêmes conditions, l'absorbance A' d'une solution de diiode de concentration $C' = 5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$?

**4**

★ L'étude d'une transformation chimique se faisant à volume constant $V = 0,1 \text{ L}$ et à température constante a permis de tracer la courbe ci-dessous donnant l'avancement x de la réaction en fonction du temps.



1. Définir, puis déterminer la vitesse de cette réaction à $t = 0$ et à $t = 10 \text{ min}$.

2. D'après le graphe, comment évolue cette vitesse au cours du temps ? Ce résultat était-il prévisible ?

3. Définir, puis déterminer le temps de demi-réaction.

5

* *

Pour étudier la réaction lente de l'oxydation des ions iode par l'eau oxygénée, qui a pour équation :

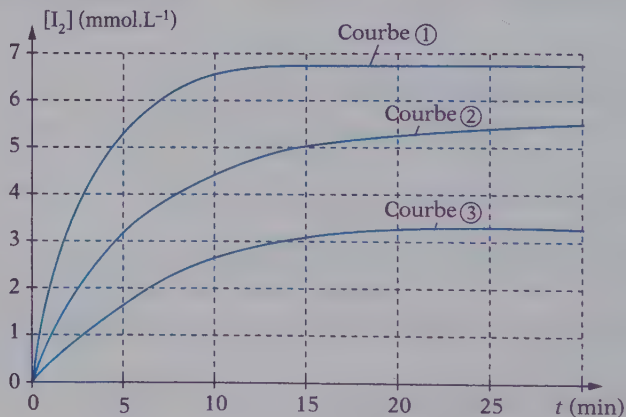
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$, on a réalisé trois mélanges de 10,0 mL d'acide sulfurique à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, de 10,0 mL d'iode de potassium à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et de 2,0 mL d'eau oxygénée à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour chacun de ces mélanges, on s'est placé dans des conditions particulières :

Mélange	Conditions
A	à 25°C
B	à 10°C
C	ajout de 22,0 mL d'eau distillée et à 25°C

On a pu déterminer, pour chaque mélange, les concentrations du diiode qui apparaît à différents instants et on a tracé les courbes $[\text{I}_2] = f(t)$ suivantes.

Attribuer, en justifiant la réponse, chacune des courbes tracées au mélange correspondant.



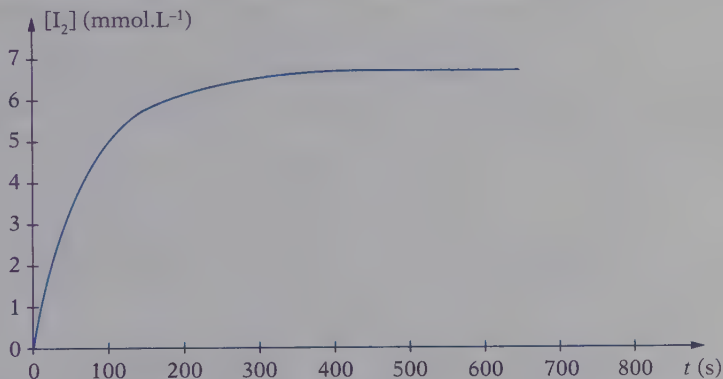
6

* *

L'iodure d'hydrogène se décompose en dihydrogène et diiode selon la réaction lente : $2 \text{HI} = \text{I}_2 + \text{H}_2$.

On considère une solution contenant, au départ, n moles d'iodure d'hydrogène dans 200 mL.

On peut, par dosage, déterminer la concentration du diiode $[\text{I}_2]$ à différents instants t et en déduire la courbe donnant $[\text{I}_2] = f(t)$.



1. Dresser le tableau d'avancement de la réaction en fonction de n .
2. Définir la vitesse de réaction et montrer que l'on a : $V_r = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$.
La calculer à $t = 100$ s.
3. Déterminer l'avancement maximal de la réaction. En déduire n .
4. Définir le temps de demi-réaction, puis le déterminer.

7

* * *

On vend en pharmacie du Lugol, un antiseptique contenant du diiode à la concentration $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Lorsque l'on plonge une plaque de zinc dans le Lugol, le diiode réagit lentement sur le zinc selon la réaction : $\text{I}_2 + \text{Zn} = 2 \text{I}^- + \text{Zn}^{2+}$.

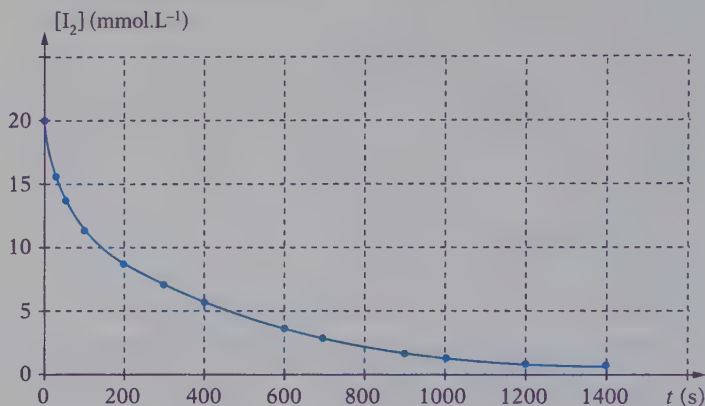
1. Pour étudier cette réaction, on plonge une plaque de zinc de 1,0 g dans 100 mL de Lugol. Établir le tableau d'avancement de la réaction. On donne la masse molaire du zinc : 65 g.mol^{-1} .

E
X
E
R
C
I
C
E
S

2. Comment évoluent la coloration du milieu réactionnel et la masse de la plaque de zinc au cours du temps ?

3. Pour étudier la cinétique de cette réaction, on suit l'évolution de la concentration du diiode en fonction du temps. Pour cette expérience, la température est de 22 °C.

On obtient le graphe suivant :



a. Définir la vitesse de la réaction.

b. Montrer qu'elle peut s'écrire $V_r = -\frac{d[I_2]}{dt}$ et la calculer à $t = 200$ s.

c. Comment évolue cette vitesse au cours du temps ? Quelle est la cause de cette variation ?

d. Définir le temps de demi-réaction, puis le déterminer à partir de la courbe. Justifier la démarche.

4. On porte la solution de Lugol à 60 °C et l'on y plonge la plaque de zinc. Comparer les vitesses de réaction à celle obtenue dans l'expérience du **3**. Tracer, sur le graphe précédent, la courbe donnant l'évolution de la concentration du diiode en fonction du temps dans ce cas.

8

*** Dans cet exercice, on s'intéresse à la réaction d'oxydo-réduction entre les ions peroxydisulfate: $S_2O_8^{2-}$ et les ions iodure I^- en solution aqueuse.

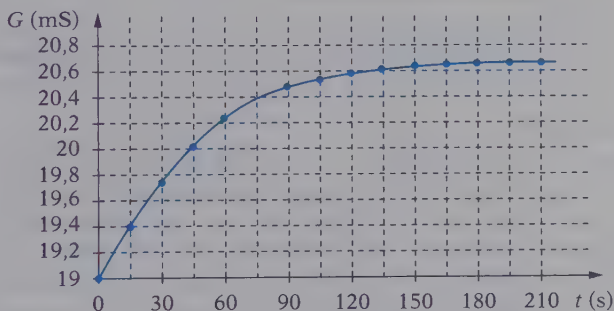
La réaction étudiée est: $S_2O_8^{2-} + 2 I^- = I_2 + 2 SO_4^{2-}$.

Dans un bécher, on introduit un volume $V_1 = 40$ mL de peroxydisulfate de potassium ($2K^+ + S_2O_8^{2-}$) de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L $^{-1}$.

À l'instant $t = 0$, on ajoute un volume $V_2 = 60$ mL d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) de concentration $C_2 = 1,5 \cdot 10^{-1}$ mol.L $^{-1}$.

Un conductimètre, relié à un système d'acquisition de données, permet de suivre l'évolution de la conductance G de la solution au cours du temps.

La courbe obtenue est reproduite ci-dessous.



1. Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
2. Donner les expressions des concentrations de tous les ions présents dans la solution en fonction de x et du volume V de la solution. On négligera les ions H_3O^+ et HO^- apportés par l'eau.

3. On rappelle que $G = k(\lambda_1[S_2O_8^{2-}] + \lambda_2[I^-] + \lambda_3[SO_4^{2-}] + \lambda_4[K^+])$ où les λ_i sont les conductivités molaires ioniques des espèces ioniques considérées.

Montrer que G est de la forme: $G = \frac{1}{V}(A + Bx)$.

4. Par la suite de l'étude, on donne les valeurs des constantes A et B dans les conditions de l'expérience: $A = 1,9$ mS.L et $B = 42$ mS.L.mol $^{-1}$, définir puis déterminer le temps de demi-réaction.

EXERCICES TYPE BAC

[Corrigés p. 201]

9

Étude cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée par les ions iodure

2,5 points ; durée 30 min – D'après Polynésie, juin 2003

On se propose d'étudier la cinétique de la transformation lente de décomposition de l'eau oxygénée par les ions iodure en présence d'acide sulfurique, transformation considérée comme totale. L'équation de la réaction est : $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$.

1. Étude théorique de la réaction

- Donner la définition d'un oxydant.
- Identifier dans l'équation de la réaction les deux couples d'oxydo-réduction mis en jeu et écrire les demi-équations correspondantes.

2. Suivi de la réaction

À la date $t = 0$ s, on mélange 20,0 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ acidifiée avec de l'acide sulfurique en excès, 8,0 mL d'eau et 2,0 mL d'eau oxygénée de concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

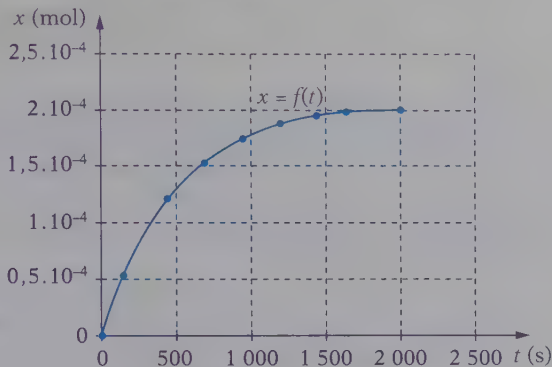
On détermine alors la concentration du diiode formé en dosant le diiode à différents instants. On obtient les résultats suivants.

t (s)	0	126	434	682	930	1 178	1 420	∞
$[\text{I}_2]$ mmol.L ⁻¹	0,00	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53	–

- Pourquoi doit-on acidifier la solution d'iodure de potassium ?
- Établir le tableau d'avancement de la réaction.
- En déduire la valeur théorique de la concentration en diiode lorsque la réaction est terminée.
- Établir la relation entre la concentration en diiode à l'instant t et l'avancement x de la réaction au même instant. En déduire la valeur de x à $t = 930$ s.

3. Exploitation des résultats

La courbe ci-après représente les variations de l'avancement x de la transformation au cours du temps.



- Définir, puis calculer la vitesse de la réaction à $t = 500$ s.
- Comment varie la vitesse au cours du temps ? Pourquoi ?
- Définir, puis calculer le temps de demi-réaction.

10 Suivi d'une réaction lente

5,5 points ; durée : 60 min – D' après Asie, juin 2004

On étudie la réaction d'oxydation de l'acide oxalique HOOC-COOH (solution incolore) par l'ion permanganate MnO_4^- en milieu acide (solution de couleur violette). Le suivi de la réaction est réalisé par un enregistrement spectrophotométrique.

1. Préparation de la solution de permanganate de potassium

On dispose d'une solution mère de concentration $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et du matériel suivant : béchers de 75 mL et 150 mL, éprouvettes graduées de 50 mL et 125 mL, pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL et 20 mL, fioles jaugées de 50 mL, 100 mL et 250 mL et un erlenmeyer de 250 mL.

Décrire, en précisant le matériel utilisé, le protocole à suivre pour préparer 50,0 mL de solution de permanganate de potassium de concentration $C_1 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2. Réaction d'oxydoréduction

La réaction met en jeu les deux couples suivants : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

E

X

E

R

C

I

C

E

S

T

Y

P

E

B

A

C

a. Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction de ces deux couples, puis l'équation de la réaction entre les ions permanganate et l'acide oxalique.

b. On mélange $V_1 = 20,0$ mL de la solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration molaire apportée C_1 acidifiée par de l'acide sulfurique à $V_2 = 20,0$ mL d'une solution d'acide oxalique de concentration molaire apportée $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Quelles sont, à l'instant $t = 0$, les quantités de matière n_{01} d'ions permanganate et n_{02} d'acide oxalique ?

c. Calculer l'avancement maximal x_{\max} . En déduire le réactif limitant.

d. Les ions Mn^{2+} ne colorent pas le milieu réactionnel. Comment évolue la couleur du mélange lorsque la transformation se déroule ?

3. Suivi spectrophotométrique

La transformation chimique supposée totale étant lente, on peut suivre son évolution par spectrophotométrie. On mesure l'absorbance A du mélange réactionnel placé dans la cuve du spectrophotomètre.

a. Quelle est l'espèce chimique principalement responsable de l'absorbance A de la solution ?

b. Dans les conditions de l'expérience, la concentration des ions permanganate est proportionnelle à la valeur de l'absorbance A mesurée (courbe 1).

L'absorbance $A(t)$ et l'avancement de la réaction $x(t)$ sont reliés par la relation : $x(t) = [2 - A(t)] \cdot 10^{-5}$.

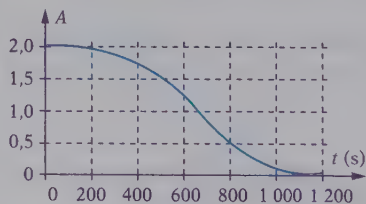
Par des logiciels appropriés, on obtient la courbe 2.

En quoi la courbe $A = f(t)$ permet-elle de retrouver le réactif limitant ?

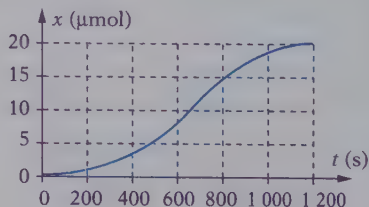
c. Définir, puis déterminer le temps de demi-réaction.

d. Définir la vitesse volumique de la réaction en fonction de $x(t)$.

e. Le volume restant constant, en comparant qualitativement les vitesses de réaction aux dates $t_1 = 100$ s, $t_2 = 600$ s et $t_3 = 1000$ s, dire comment évolue la vitesse au cours du temps.



Courbe 1



Courbe 2

Étude des réactions non totales

Les transformations chimiques ne sont pas toutes totales ; elles sont souvent limitées par la réaction inverse.

Rappels sur les acides et les bases

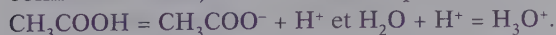
- Selon Brönsted, un acide est un corps capable de **céder un ion H^+** et une base est un corps capable de **capter un ion H^+** .
- À tout acide correspond une base (on parle d'acide et de base **conjugués**) ; d'où le nom de **couple acido-basique**, noté acide/base auquel on associe la demi-équation **acide = base + H^+** .
- Pour qu'une réaction acido-basique ait lieu, il faut mettre en présence l'acide d'un couple et la base d'un autre : $A_1 + B_2 = A_2 + B_1$.

Remarque : L'eau peut se comporter comme un acide ou une base : c'est un **ampholyte**.

L'eau est une base : $H_2O + H^+ = H_3O^+$, on a donc le couple H_3O^+/H_2O .

L'eau est un acide : $H_2O = H^+ + HO^-$, on a donc le couple H_2O/HO^- .

Ex. : L'acide éthanoïque CH_3COOH réagit avec l'eau (qui se comporte comme une base). On a les demi-équations suivantes :



La réaction est donc : $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$.



Définition du pH

1 Définition 1

Par définition, on a $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ ou encore $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$.

Le pH n'a pas d'unité, mais $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est exprimé en mol.L^{-1} .

Ex. : Si $\text{pH} = 2,5$, alors $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,5} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Si $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, alors $\text{pH} = -\log(5,0 \cdot 10^{-4}) = 3,3$.

L'échelle des pH va de 0 à 14. **Le pH varie avec la température.**

À 25°C , si $\text{pH} < 7$, le milieu est dit acide; si $\text{pH} = 7$, il est neutre et si $\text{pH} > 7$, il est basique.

Remarque : Les ions H_3O^+ sont appelés les ions **oxonium**.

2 Mesure du pH des solutions aqueuses

a. À l'aide d'indicateurs colorés

Les indicateurs colorés sont des espèces acido-basiques dont la couleur varie suivant le pH. Ainsi, le bleu de bromothymol est jaune si $\text{pH} < 6$ et bleu si $\text{pH} > 8$.

b. À l'aide du papier-pH

Il s'agit d'un papier préparé à l'aide d'un mélange d'indicateurs colorés et qui prend une couleur bien déterminée lorsqu'il est en contact avec une solution de pH donné.

c. Avec un pH-mètre

Le pH-mètre est constitué d'une électrode en verre reliée à un voltmètre qui mesure la tension entre l'électrode et la solution, et convertit cette tension en unité pH.

L'utilisation d'un pH-mètre nécessite :

- de régler la température (car le pH dépend de la température);
- d'étalonner le voltmètre en unité pH en utilisant deux **solutions tampon** de pH bien déterminé.



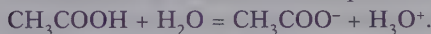
Taux d'avancement final d'une transformation chimique

1 Exemple

Considérons une solution d'acide éthanóïque de concentration :
 $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le pH d'une telle solution est égal à 3,4.

La réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau est :



On établit le tableau d'avancement de la réaction :

	CH_3COOH	H_2O	CH_3COO^-	H_3O^+
$x = 0$	$C \cdot V$	solvant	0	0
x	$C \cdot V - x$	solvant	x	x

Ce tableau montre que, si la réaction est totale, on a au maximum :

$$C \cdot V - x_{\text{max}} = 0.$$

$$x_{\text{max}} = C \cdot V = 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot V.$$

Or, à la fin, $\text{pH} = 3,4$.

$$\text{Donc } [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Et d'après le tableau d'avancement, à la fin,

$$x_{\text{final}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V = 4,0 \cdot 10^{-4} \cdot V.$$

On constate que l'avancement final x_{final} est inférieur à l'avancement maximal x_{max} .

Ceci signifie que cette réaction n'est pas totale. On dit qu'elle est **limitée**.

2 Taux d'avancement final

On définit le taux d'avancement final de la réaction : $\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}}$.

C'est aussi le pourcentage de molécules qui ont réagi par rapport à celles qui auraient dû réagir si la réaction avait été totale (on parle parfois de **rendement**).

Ce taux n'a pas d'unité et est forcément inférieur ou égal à 1 (on peut l'exprimer en %).

Ainsi, l'exemple étudié dans le 1. :

$$\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}} = \frac{4,0 \cdot 10^{-4} \cdot V}{1,0 \cdot 10^{-2} \cdot V} = 4,0 \cdot 10^{-2} = 4,0 \%$$

Remarque : Lors d'une dilution, le taux d'avancement final augmente.

3 Équilibre chimique

On montre que, si la réaction n'est pas totale, c'est parce qu'elle est limitée par la réaction qui se produit en sens inverse.

Pour symboliser cette situation (la réaction se produit dans les deux sens), on a choisi de remplacer la flèche, vue dans les classes précédentes, par le signe =.

On écrira désormais : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

La réaction est appelée **équilibre chimique**.

IV

Constante d'équilibre

1 Définition

On considère un équilibre chimique : $aA + bB = cC + dD$.

Si on note $[A]_e$, $[B]_e$, $[C]_e$ et $[D]_e$, les concentrations molaires des espèces A, B, C et D dissoutes à l'équilibre et exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la constante

d'équilibre, notée K , est : $K = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b}$ (K n'a pas d'unité).

- Dans une solution aqueuse diluée, l'eau solvant n'apparaît pas dans K .
- Dans le cas où l'espèce X est solide, X solide n'apparaît pas dans K .

On montre que **la constante d'équilibre est indépendante de l'état initial du système. Elle ne dépend que de la température.**

On définit aussi $pK = -\log K$.

2 Exemples

- Réaction 1 : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$, on a :

$$K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_e \cdot [\text{NH}_4^+]_e}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_e \cdot [\text{NH}_3]_e}.$$

- Réaction 2 : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, on a :

$$K_2 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_e \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_e}.$$

- Réaction 3 : $\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$ (solide), on a :

$$K_3 = \frac{1}{[\text{Al}^{3+}]_e \cdot [\text{OH}^-]_e^3}.$$

Remarque : À la place de l'indice « e » (ou « eq ») qui signifie « équilibre », on peut écrire « f », c'est-à-dire « final », car l'équilibre correspond au moment où la réaction n'évolue plus, donc à la fin.

MÉTHODE

Exercice type commenté

D'après sujet national, juin 2004

Énoncé

L'exercice qui suit a pour but d'étudier le comportement de la molécule AH en solution aqueuse, c'est-à-dire la réaction de AH avec l'eau.

On prépare un volume $V = 500 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse S d'acide AH de concentration $C_S = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Étude de la transformation chimique par mesure du pH

À $25 \text{ }^\circ\text{C}$, la mesure du pH de la solution S donne $\text{pH} = 2,9$.

- En déduire la concentration en ions oxonium (H_3O^+) dans la solution S préparée.
- Écrire l'équation de la réaction de AH avec l'eau.
- Déterminer l'avancement maximal x_{max} de la réaction.
- Déterminer (en le justifiant) l'avancement final x_f de la réaction.
- Définir, puis calculer le taux d'avancement final de cette réaction. Conclure.

2. Détermination de la constante d'équilibre de la réaction par conductimétrie

À $25 \text{ }^\circ\text{C}$, la mesure de la conductivité σ de la solution S donne $\sigma = 44 \text{ mS.m}^{-1}$.

On donne les conductivités molaires ioniques à $25 \text{ }^\circ\text{C}$:

Espèce chimique	H_3O^+	A^-
λ en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$	$35,0 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$

- Donner l'expression de la constante d'équilibre K de la réaction.
- Exprimer les concentrations des espèces intervenant dans K en fonction de $\alpha = \frac{x_f}{V}$. Puis en déduire l'expression de K en fonction de α .
- Exprimer la conductivité de la solution en fonction de α .
- En déduire la valeur de α en mol.L^{-1} , puis calculer K .
- On change la concentration et le volume de la solution, la valeur de la conductivité mesurée varie. Que devient alors la valeur de K ? Justifier.

Corrigé commenté

1. a. D'après la définition du pH, si $\text{pH} = 2,9$ alors :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-2,9} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

b. L'équation de la réaction est $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$.

c. On fait le tableau d'avancement de la réaction :

	AH	H ₂ O	H ₃ O ⁺	A ⁻
$x = 0$	$C_S V = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	solvant	0	0
x	$2,8 \cdot 10^{-3} - x$	solvant	x	x

⚡ Le solvant est, par définition, en excès.

AH est forcément le réactif limitant, donc $2,8 \cdot 10^{-3} - x_{\text{max}} = 0$,

soit $x_{\text{max}} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

d. D'après le tableau d'avancement, on a $x_f = n(\text{H}_3\text{O}^+)_f$.

Or $n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V(\text{solution}) = 1,3 \cdot 10^{-3} \times 0,5 = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, donc $x_f = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

⚡ x_f est la valeur particulière de x à la fin.

e. On a, par définition : $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{6,5 \cdot 10^{-4}}{2,8 \cdot 10^{-3}} = 0,23 = 23 \%$.

On constate que $\tau < 1$, donc la réaction est limitée.

2. a. On utilise la définition de K .

⚡ H₂O solvant n'intervient pas.

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot [\text{A}^-]_e}{[\text{AH}]_e}.$$

b. D'après le tableau d'avancement, on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_e = \frac{x_f}{V} = \alpha, \quad [\text{A}^-]_e = \frac{x_f}{V} = \alpha$$

$$\text{et } [\text{AH}]_e = \frac{2,8 \cdot 10^{-3} - x_f}{V} = 5,6 \cdot 10^{-3} - \frac{x_f}{V} = 5,6 \cdot 10^{-3} - \alpha,$$

$$\text{alors } K = \frac{\alpha^2}{5,6 \cdot 10^{-3} - \alpha}.$$

c. On a :

$$\sigma = [\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + [\text{A}^-]_e \cdot \lambda_{\text{A}^-}$$

$$\sigma = 35,0 \cdot 10^{-3} \times \alpha + 3,6 \cdot 10^{-3} \times \alpha = 38,6 \cdot 10^{-3} \times \alpha.$$

⚡ Dans σ , seules les espèces ioniques interviennent.

$$\text{d. } \alpha = \frac{\sigma}{38,6 \cdot 10^{-3}} = \frac{44 \cdot 10^{-3}}{38,6 \cdot 10^{-3}} = 1,1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

⚡ Ne pas oublier qu'en conductimétrie les concentrations sont en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

$$\text{D'où } K = \frac{(1,1 \cdot 10^{-3})^2}{5,6 \cdot 10^{-3} - 1,1 \cdot 10^{-3}} = 2,7 \cdot 10^{-4}.$$

e. On sait que la constante K ne dépend pas des conditions initiales. Donc si on change la concentration et le volume, K reste constante.

⚡ On rappelle que K ne dépend que de la température.

EXERCICES

[Corrigés p. 203]

1 ^{*} Compléter le tableau suivant.

pH	2,5		6,4		9,6	
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ en mol.L ⁻¹		$2,5 \cdot 10^{-4}$		$5,4 \cdot 10^{-8}$		$8,5 \cdot 10^{-11}$

2 ^{*} Répondre aux questions suivantes.

1. Quelle est la base conjuguée de l'acide éthanoïque (ou acétique) : CH_3COOH ?
2. Quel est l'acide conjugué de l'ammoniac : NH_3 ?
3. Quel est l'acide conjugué de l'ion hydrogénocarbonate : HCO_3^- ?
4. Quelle est la base conjuguée de l'ion hydrogénocarbonate ?
5. Que peut-on dire de l'ion hydrogénocarbonate ?

3 ^{*} Une solution d'acide chloroacétique (de formule CH_2ClCOOH), de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹, de volume $V = 20,0$ mL a un pH de 2,4.

1. Écrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau.
2. Calculer l'avancement maximal de la réaction.
3. Déterminer l'avancement final, puis le taux d'avancement final de la réaction. Peut-on dire que la réaction est totale ?

4 ^{**} L'acide nitreux a pour formule HNO_2 .

1. Quelle est sa base conjuguée ? Écrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau.

2. Pour une solution de volume $V = 50,0$ mL et de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹, le taux d'avancement final de la réaction est de 22 %.

- Établir le tableau d'avancement et en déduire l'avancement maximal.
- Calculer l'avancement final et en déduire le pH de la solution.
- Quelle est la composition du mélange à l'état final ?

5

✱ ✱ En dissolvant un volume $V = 240$ mL de fluorure d'hydrogène gazeux HF dans un volume $V' = 100$ mL d'eau, on obtient une solution d'acide fluorhydrique de pH = 2,6.

- Quelle est la quantité de gaz dissous ? En déduire la concentration initiale de la solution en acide fluorhydrique (on donne le volume molaire des gaz $V_M = 24$ L.mol⁻¹).
- Quelle est la base conjuguée de HF ? Écrire l'équation de la réaction de HF avec l'eau.
- Établir le tableau d'avancement de la réaction et en déduire l'avancement maximal.
- Quel est l'avancement final de la réaction ? En déduire le taux d'avancement final.

6

✱ ✱ La méthylamine est une base de formule CH₃NH₂. Soit A son acide conjugué. Lorsqu'on mesure la conductivité σ d'une solution de méthylamine de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹, on trouve $\sigma = 51,5$ mS.m⁻¹.

- Écrire l'équation de la réaction de la méthylamine avec l'eau.
- Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
- Montrer que l'on a σ (en mS.m⁻¹) = 25,8[OH⁻]_f, puis déterminer [OH⁻]_f.

On donne les conductivités molaires ioniques des ions présents dans la solution :

$$\lambda(A) = 5,9 \text{ mS.m}^{-2}.\text{mol}^{-1} \text{ et } \lambda(\text{OH}^-) = 19,9 \text{ mS.m}^{-2}.\text{mol}^{-1}.$$

- Donner l'expression de la constante K de la réaction étudiée et la calculer.

7 *** On dispose d'une solution A d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution B d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

À un volume $V_A = 200 \text{ mL}$ de solution A, on ajoute un volume $V_B = 300 \text{ mL}$ de solution B. On agite le mélange, puis on mesure son pH. On trouve $\text{pH} = 1,9$.

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre les solutions d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium.
2. Calculer les quantités initiales d'ions H_3O^+ et HO^- . Puis établir le tableau d'avancement de la réaction et en déduire l'avancement maximal.
3. Déterminer la quantité d'ions H_3O^+ dans le mélange final. En déduire l'avancement final, puis le taux d'avancement final. Que peut-on en déduire ?

8 *** Le nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) réagit avec le chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) pour donner un solide blanc, le chlorure d'argent de formule AgCl .

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit.
2. Donner l'expression de la constante d'équilibre K de cette réaction.
3. On veut vérifier que cette réaction est totale. Pour cela, on mélange un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de solution de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 20,0 \text{ mL}$ de solution de chlorure de sodium de concentration molaire $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, et on mesure la conductivité σ du mélange.
 - a. Faire le tableau d'avancement de la réaction et en déduire l'avancement maximal x_{max} .
 - b. Déterminer les concentrations de tous les ions en solution en fonction de l'avancement final x_f et du volume total V_T du mélange.
 - c. En déduire l'expression de la conductivité σ du mélange en fonction de x_f et V_T .

On donne les conductivités molaires ioniques des ions présents dans la solution :

$$\lambda(\text{NO}_3^-) = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-2}.\text{mol}^{-1}, \lambda(\text{Cl}^-) = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-2}.\text{mol}^{-1};$$

$$\lambda(\text{Ag}^+) = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-2}.\text{mol}^{-1} \text{ et } \lambda(\text{Na}^+) = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-2}.\text{mol}^{-1}.$$

d. Sachant que $\sigma = 0,635 \text{ S.m}^{-1}$, en déduire x_f .

e. Définir, puis calculer le taux d'avancement final de la réaction. Que peut-on en déduire ?

EXERCICES TYPE BAC

[Corrigés p. 206]

9

✳ ✳

Injections alcalinisations

3 points ; durée : 40 min – Nouvelle-Calédonie, novembre 2003

Des solutions de lactate de sodium sont utilisées par les médecins pour leurs propriétés alcalinisantes dans le traitement de l'excès d'acidité. L'ion lactate est la base conjuguée de l'acide lactique (aussi nommé acide 2-hydroxypropanoïque) de formule semi-développée : $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$.

1. Donner la formule semi-développée de l'ion lactate.

Dans la suite du problème, l'acide lactique sera noté AH et l'ion lactate A^- .

2. L'ion lactate A^- peut réagir avec les ions acide H_3O^+ , contenus dans l'estomac. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre ces ions.

3. Pour montrer que cette réaction est totale, on réalise l'expérience suivante : on mélange un volume $V_1 = 20,0$ mL de solution de lactate de sodium de concentration $C_1 = 0,97$ mol.L⁻¹ et un volume $V_2 = 9,0$ mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_2 = 1,0$ mol.L⁻¹. Le pH du mélange est de 4,0.

a. Calculer les quantités d'ions lactate A^- et d'ions oxonium H_3O^+ introduites dans ces conditions.

b. Faire un tableau d'avancement de la réaction.

c. Quel est le réactif en excès ? En déduire l'avancement maximum.

d. Déduire de la valeur du pH, la quantité d'ions oxonium présents à la fin dans la solution, ainsi que l'avancement final.

e. Déterminer le taux d'avancement final de la réaction. En déduire que la réaction est totale.

4. Dans le foie, les ions lactate se décomposent en quelques heures en libérant des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- .

a. Les couples de l'ion hydrogénocarbonate sont $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. Écrire l'équation des ions hydrogénocarbonate avec les ions oxonium H_3O^+ contenus dans une solution acide. La transformation associée sera considérée comme totale.

E

X

E

R

C

I

C

E

S

T

Y

P

E

B

A

C

b. Quelle est la conséquence d'une injection de lactate de sodium sur le pH des liquides physiologiques contenus dans le corps en cas d'excès d'acidité ? Justifier la réponse.

10

♣ ♣ Détermination d'une constante d'équilibre par deux méthodes

6,5 points ; durée : 1 h 20 – Antilles-Guyane, juin 2005

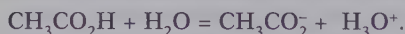
À traiter sans calculatrice.

Quelques valeurs numériques pouvant aider à la résolution des calculs :

$\log(2,0 \cdot 10^{-4}) = -3,7$	$\frac{2}{2,3} = 0,87$	$\frac{2}{2,7} = 0,74$	$\frac{2}{3} = 0,67$
$(1,25)^2 = 1,56 = 1,6$	$\frac{4}{2,5} = 1,6$	$\frac{5}{4} = 1,25$	$\frac{100}{1,25} = 80$

1. La transformation chimique étudiée

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, également appelé acide acétique, réagit de façon limitée avec l'eau selon l'équation chimique :



- Donner la définition d'un acide selon Brønsted.
- Dans l'équation ci-dessus, identifier les deux couples acide/base mis en jeu.
- Exprimer la constante K associée à cet équilibre.

2. Étude pH-métrique

Une solution d'acide éthanoïque de concentration molaire initiale $C_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ a un pH de 3,70 à 25 °C.

- Déterminer la quantité de matière initiale d'acide éthanoïque n_1 .
- Établir le tableau d'avancement et déterminer l'avancement maximal théorique x_{max} . Justifier la réponse.
- Déduire de la valeur du pH, la concentration molaire finale en ions oxonium de la solution d'acide éthanoïque. Puis exprimer et calculer l'avancement final expérimental de la réaction noté x_f .

d. Donner l'expression littérale du taux d'avancement final τ_1 de la réaction. Vérifier, en posant l'opération, que $\tau_1 = 7,4 \cdot 10^{-2}$. La réaction étudiée est-elle totale ? Justifier la réponse.

e. Exprimer, puis calculer les concentrations molaires finales en ions éthanoate CH_3CO_2^- et en acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

f. Vérifier, en posant l'opération, que la valeur de la constante d'équilibre K_1 , associée à l'équation de cet équilibre, est égale à $1,6 \cdot 10^{-5}$.

3. Étude conductimétrique

On mesure ensuite, à 25 °C, la conductivité d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le conductimètre indique $\sigma = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

a. On néglige toute autre réaction chimique. Citer les espèces ioniques majoritaires présentes dans cette solution. Donner la relation liant leur concentration molaire.

b. Donner l'expression littérale de la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations molaires finales en ions oxonium et en ions éthanoate.

c. Donner l'expression littérale permettant d'obtenir les concentrations molaires finales ioniques en fonction de σ , $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$ et $\lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$. Puis en déduire la valeur de la concentration molaire en ions oxonium et éthanoate en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, puis en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On donne : $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,9 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$

et $\lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4. L'expérience montre que, dans le cas présent, la solution d'acide éthanoïque est suffisamment concentrée pour pouvoir faire les approximations suivantes.

Approximation 1 : la concentration molaire finale en ions éthanoate est négligeable devant la concentration initiale en acide éthanoïque.

Cela se traduit par : $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f < \frac{C_2}{50}$.

Approximation 2 : la concentration molaire finale en acide éthanoïque est quasiment égale à la concentration molaire initiale en acide éthanoïque. Cela se traduit par : $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f \approx C_2$.

a. Comparer les valeurs de C_2 et de $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f$ calculée à la question 3. L'approximation 1 est-elle justifiée ?

b. En supposant que l'approximation 2 est vérifiée, que peut-on dire de la dissociation de l'acide ? En déduire si la transformation chimique est totale, limitée ou très limitée. Justifier la réponse.

c. En tenant compte de l'approximation 2, vérifier, en posant l'opération, que la valeur de la constante d'équilibre K_2 associée à cet équilibre chimique est égale à $1,56 \cdot 10^{-5}$.

d. Le taux d'avancement final pour la solution considérée est donné par l'expression : $\tau_2 = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f}{C_2}$. Vérifier, en posant l'opération, que le taux d'avancement final de la réaction τ_2 est égal à $1,25 \cdot 10^{-2}$.

5. Conclusion : comparaison des résultats obtenus

On vient d'étudier deux solutions d'acide éthanoïque de concentrations initiales différentes. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

	Concentration molaire initiale en acide éthanoïque	Constante d'équilibre	Taux d'avancement final
Étude pH-métrique	$C_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$	$\tau_1 = 7,40 \cdot 10^{-2}$
Étude conductimétrique	$C_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	$K_2 = 1,6 \cdot 10^{-5}$	$\tau_2 = 1,25 \cdot 10^{-2}$

a. La constante K dépend-elle de la concentration initiale en acide éthanoïque ? Justifier la réponse à partir du tableau.

b. Le taux d'avancement final d'une transformation chimique limitée dépend-il de l'état initial du système chimique ? Justifier la réponse à partir du tableau.

c. Un élève propose l'affirmation suivante : « Plus la solution d'acide éthanoïque est diluée, moins l'acide est dissocié ». Préciser, en justifiant la réponse, si cette affirmation est juste ou fausse.

Étude des équilibres acido-basiques

I Étude de l'eau

1 Définitions

Les molécules d'eau subissent un équilibre chimique appelé **autoprotolyse** de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O} = \text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

À cet équilibre chimique, on peut associer (comme à tout équilibre) une constante d'équilibre appelée, dans ce cas précis, **produit ionique** de l'eau et notée **K_e** .

On a : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot [\text{HO}^-]_e$.

On a aussi $\text{p}K_e = -\log K_e$.

Les mesures montrent qu'à 25 °C, on a $K_e = 10^{-14}$, soit $\text{p}K_e = 14$.

Remarque : Comme toutes les constantes d'équilibre, le produit ionique de l'eau dépend de la température. Ainsi, à 0 °C, $\text{p}K_e = 15$; à 40 °C, $\text{p}K_e = 13,5$; à 60 °C, $\text{p}K_e = 13$.

2 Concentration en ions hydroxyde

Si on connaît le pH de la solution, on peut en déduire la concentration en ions oxonium dans la solution. Alors, si on connaît le produit ionique de l'eau, on peut en déduire la concentration en ions hydroxyde.

Ex. : À 25 °C, une solution a un pH de 2,5, alors $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Or, à 25 °C, $K_e = [\text{HO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-14}$,

$$\text{donc } [\text{HO}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{3,2 \cdot 10^{-3}} = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}.$$



Constante d'acidité

1 Définition

Pour un couple acide/base: AH/A^- , la constante d'acidité est :

$$K_a = \frac{[\text{base}]_e \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{acide}]_e} = \frac{[\text{A}^-]_e \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{AH}]_e}.$$

On définit aussi : $\text{p}K_a = -\log K_a$.

Remarque : Cette constante ne dépend que du couple considéré et de la température.

2 Cas particulier des couples de l'eau

On sait que l'eau peut jouer le rôle d'acide ou de base.

a. Couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$

Alors la constante d'acidité K_a du couple est :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_e} = 1, \text{ et } \text{p}K_a = 0.$$

b. Couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

Alors la constante d'acidité K_a du couple est :

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot [\text{HO}^-]_e = K_e = 10^{-14} \text{ et } \text{p}K_a = 14.$$

3 Relation entre pH et pKa Domaines de prédominance

On a : $K_a = \frac{[A^-]_e \cdot [H_3O^+]_e}{[AH]_e}$, donc $-\log K_a = -\log \left(\frac{[A^-]_e \cdot [H_3O^+]_e}{[AH]_e} \right)$.

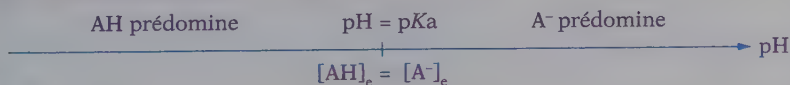
Soit $pK_a = -\log \frac{[A^-]_e}{[AH]_e} - \log [H_3O^+]_e$ ou encore $pK_a = -\log \frac{[A^-]_e}{[AH]_e} + pH$.

Donc $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_e}{[AH]_e}$.

Par suite :

- si $[A^-]_e = [AH]_e$, alors $\frac{[A^-]_e}{[AH]_e} = 1$ donc $\log \frac{[A^-]_e}{[AH]_e} = 0$ et $pH = pK_a$;
- si $[A^-]_e > [AH]_e$, alors $\frac{[A^-]_e}{[AH]_e} > 1$ donc $\log \frac{[A^-]_e}{[AH]_e} > 0$ et $pH > pK_a$;
- si $[A^-]_e < [AH]_e$, alors $\frac{[A^-]_e}{[AH]_e} < 1$ donc $\log \frac{[A^-]_e}{[AH]_e} < 0$ et $pH < pK_a$.

On a ainsi établi les zones de prédominance :



4 Application au cas des indicateurs colorés

Les indicateurs colorés sont des couples acido-basiques dont l'espèce acide et l'espèce basique ont des couleurs différentes.

Soit un indicateur coloré associé au couple $HInd/Ind^-$ avec $HInd$ de couleur A et Ind^- de couleur B. Si le milieu dans lequel il se trouve a un $pH < pK_a$ du couple $HInd/Ind^-$, alors d'après les zones de prédominance, c'est l'acide $HInd$ qui prédomine et la couleur de la solution sera donc A, et si $pH > pK_a$, la solution sera de couleur B.

Remarque : En réalité, le changement de couleur ne se fait pas brutalement à $pH = pK_a$, on a une zone dans laquelle on a une couleur intermédiaire (entre A et B) : c'est la **zone de virage**.

MÉTHODE

... Exercice type commenté

Énoncé

On donne :

pour le couple ion ammonium/ammoniac : $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $\text{p}K_a = 9,2$
et le produit ionique de l'eau : $\text{p}K_e = 14$.

Soit une solution préparée par dissolution d'ammoniac gazeux dans l'eau. On obtient une solution aqueuse S de volume $V = 10 \text{ mL}$ et de concentration apportée en ammoniac $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pH de la solution S est de 10,2.

1. Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.
2. Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.
3. Tracer le diagramme de prédominance du couple ion ammonium/ammoniac et en déduire l'espèce prédominante dans la solution S.
4. Faire le tableau d'avancement de la réaction et en déduire l'avancement maximal x_{max} .
5. À partir de la valeur du pH et du produit ionique de l'eau, déterminer $[\text{HO}^-]_e$.
6. En déduire l'avancement final x_f de la réaction.
7. En déduire le taux d'avancement final τ de la réaction.
8. Le résultat est-il cohérent avec celui de la question 2. ? Justifier.

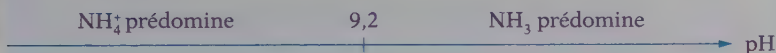
Corrigé commenté

1. On a : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$.

2. On a : $K_a = \frac{[\text{NH}_3]_e \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{NH}_4^+]_e}$.

... Attention à ne pas confondre K_a et K .

3. On a : $pK_a = 9,2$, donc le diagramme des zones de prédominance est :



⚡ Il ne faut pas oublier de noter qu'il s'agit d'un axe de pH.

D'après ce diagramme, pour $pH = 10,2$ (donc $pH > pK_a$), c'est l'ammoniac qui prédomine.

4. On fait le tableau d'avancement :

	NH_3	H_2O	NH_4^+	HO^-
$x = 0$	$C \cdot V = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol	solvant	0	0
x	$1,0 \cdot 10^{-4} - x$	solvant	x	x

Si la réaction est totale, on a au maximum $1,0 \cdot 10^{-4} - x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.

5. À la fin, $pH = 10,2$, alors $[H_3O^+]_f = 6,3 \cdot 10^{-11}$ mol.L⁻¹.
Or $K_e = [H_3O^+]_e \cdot [HO^-]_e = 10^{-14}$,

$$\text{d'où } [HO^-]_e = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-11}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

6. Et d'après le tableau d'avancement, à la fin :

$$x_f = n(HO^-)_f = [HO^-]_e \cdot V = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.}$$

7. Alors le taux d'avancement final de la réaction est :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-6}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 1,6 \cdot 10^{-2} = 1,6 \text{ \%}.$$

8. Seules 1,6 % des molécules d'ammoniac ont réagi pour donner des ions ammonium. On a donc 1,6 % d'ions ammonium et 98,4 % d'ammoniac : c'est bien l'ammoniac qui prédomine.

⚡ On rappelle que le taux d'avancement final est aussi le pourcentage de réactif qui a réagi.

EXERCICES

[Corrigés p. 209]

Pour tous les exercices, les solutions sont considérées à 25 °C. Alors $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

1 ^{*} Compléter le tableau suivant.

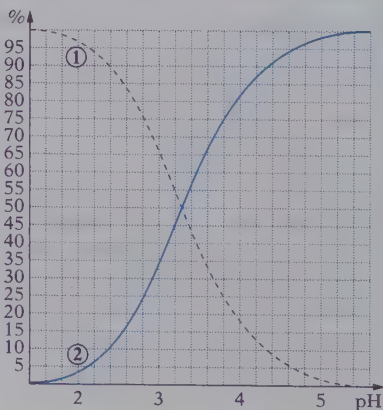
pH	2,3			8,5		
[H ₃ O ⁺] en mol.L ⁻¹		6,0 · 10 ⁻⁴			8,0 · 10 ⁻¹	
[HO ⁻] en mol.L ⁻¹			2,5 · 10 ⁻³			1,3 · 10 ⁻¹¹

2 ^{*} Répondre aux questions suivantes.

- L'acide salicylique a pour formule C₇H₆O₃.
 - Donner l'équation de sa réaction avec l'eau.
 - Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple associé.
 - Sachant que pK_a = 3,0, en déduire la valeur de K_a.
- La diméthylamine est une base qui a pour formule (CH₃)₂NH.
 - Donner l'équation de sa réaction avec l'eau.
 - Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple associé.
 - Sachant que pK_a = 11,1, en déduire la valeur de K_a.

3 ^{*} L'aspirine ou acide acétylsalicylique (que l'on notera AH) est peu soluble dans l'eau (2,5 g par litre à 25 °C), alors que sa base conjuguée l'ion acétylsalicylate (A⁻) est très soluble dans l'eau (400 g par litre à 25 °C).

Le diagramme ci-contre donne les pourcentages des formes AH (courbe 1) et A⁻ (courbe 2) en fonction du pH de la solution.



1. En utilisant ce diagramme, déterminer le pK_a du couple AH/A^- . Justifier la réponse.
2. Dans l'estomac, le $pH = 1,5$. Quelle est de AH et A^- l'espèce prédominante ?
3. Dans l'intestin, $pH = 9,0$. Quelle est de AH et A^- l'espèce prédominante ?

4 * Le sang « normal » contient des ions hydrogénocarbonate (HCO_3^-) à la concentration finale de $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et du dioxyde de carbone dissous (CO_2, H_2O) à la concentration finale de $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Donner l'expression de la constante d'acidité du couple $CO_2, H_2O/HCO_3^-$.
2. Sachant que cette constante est égale à $4,3 \cdot 10^{-7}$, en déduire le pH du sang « normal ».

5 * * L'eau de Javel est une solution aqueuse de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium. L'ion hypochlorite, constituant actif de l'eau de Javel, est la base conjuguée de l'acide hypochloreux $HClO$.

1. À quel couple acido-basique appartient le constituant actif de l'eau de Javel ?
2. Le pK_a de ce couple est égal à 7,3. Donner l'expression et la valeur de la constante d'acidité K_a de ce couple.
3. Si on considère que l'espèce A est majoritaire par rapport à l'espèce B lorsque le rapport $\frac{[A]}{[B]} \geq 100$, à partir de quel pH peut-on considérer que le constituant actif de l'eau de Javel est majoritaire ?
4. Calculer le rapport [ion hypochlorite]/[acide hypochloreux] lorsque $pH = 7,5$.

6

✱ ✱ L'acide formique (ou acide méthanoïque) soluble dans l'eau a pour formule semi-développée HCOOH . Sa base conjuguée est l'ion méthanoate HCOO^- .

1. Donner l'expression de la constante d'acidité du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$.

2. On considère une solution d'acide méthanoïque de concentration molaire apportée C et de volume V .

a. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide formique et l'eau.

b. Faire le tableau d'avancement de la réaction.

c. Montrer que le taux d'avancement final τ de la réaction peut

s'écrire $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e}{C}$.

3. On a préparé des solutions d'acide méthanoïque de différentes concentrations molaires initiales C et on a mesuré le pH de ces solutions. On a obtenu le tableau de mesures suivant :

$C(\text{mol.L}^{-1})$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
pH	4,4	4,2	3,7	3,5	3,1

a. En utilisant la formule de la question 2. c., déterminer la valeur de τ pour chacune de ces solutions et tracer la courbe donnant τ en fonction du pH.

b. Quelle est la valeur du pH pour $\tau = 50\%$?

c. Pour $\tau = 50\%$, que peut-on dire des concentrations $[\text{HCOOH}]_e$ et $[\text{HCOO}^-]_e$? Justifier la réponse.

d. En déduire la valeur de la constante d'acidité du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$.

7

✱ ✱ ✱ L'acide benzoïque, de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, est un solide blanc peu soluble dans l'eau.

C'est un conservateur utilisé dans l'industrie alimentaire, en particulier dans les boissons, où il est désigné par le code européen « E 210 ». On dispose d'une solution aqueuse A d'acide benzoïque, de concentration molaire apportée $C_A = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Rappeler les définitions d'un acide et d'une base selon Brönsted. Quelle est la formule de l'ion benzoate, base conjuguée de l'acide benzoïque ?

2. Le pH de la solution A est de 3,1.

a. Écrire l'équation chimique de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.

b. Déterminer les concentrations de toutes les espèces présentes à l'équilibre.

c. Montrer que le pK_a du couple acide benzoïque/ion benzoate est égal à 4,2.

3. Dans un volume $V_A = 20,0$ mL de solution A, on verse un volume $V_B = 10,0$ mL d'une solution B de soude de concentration $C_B = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

a. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et la soude.

b. Cette réaction est totale. Dresser le tableau d'avancement de la réaction et déterminer l'état final du mélange.

c. En déduire le pH du mélange.

8 ^{***} Le chlorure d'ammonium est un solide ionique de formule NH₄Cl.

1. On dissout une masse $m = 0,32$ g de chlorure d'ammonium dans l'eau de façon à obtenir un volume $V = 100$ mL de solution. La mesure du pH de la solution obtenue donne $pH = 5,2$.

On donne les masses molaires en g.mol⁻¹ : $M(H) = 1$; $M(Cl) = 35,5$ et $M(N) = 14$.

a. Écrire l'équation de dissolution de ce composé dans l'eau.

b. L'ion ammonium formé est un acide. Écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.

c. Montrer que cette réaction n'est pas totale.

d. Donner l'expression de la constante d'acidité du couple (NH₄⁺/NH₃) et montrer que la valeur du pK_a est de 9,2.

2. On ajoute à la solution précédente un volume V_0 d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹. Il y a alors réaction totale entre les ions ammonium et les ions hydroxyde.

a. Écrire l'équation de la réaction qui a lieu.

b. Déterminer le volume V_0 qu'il faut ajouter pour obtenir une solution de $pH = 9,2$.

EXERCICES TYPE BAC

[Corrigés p. 213]

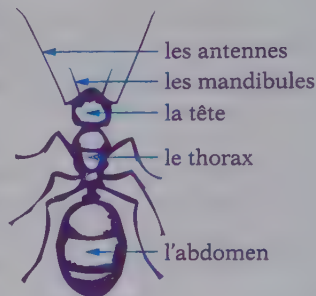
9 À propos de l'acide formique

3 points ; durée : 40 min – D'après Amérique du Nord, juin 2004

Pour se défendre, les fourmis utilisent deux moyens : leurs mandibules et la projection d'acide formique. Les mandibules servent à immobiliser l'ennemi tandis que l'acide formique brûle la victime.

Une fourmi se sentant menacée se dresse sur ses deux pattes arrière et peut projeter sur l'ennemi un jet d'acide formique à plus de 30 cm grâce à son abdomen.

L'acide formique (ou acide méthanoïque) soluble dans l'eau a pour formule semi-développée HCOOH . On se propose d'étudier les propriétés d'une solution de cet acide.



1. Dans une fiole jaugée de volume $V = 100 \text{ mL}$, on introduit une masse m d'acide formique, puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et on homogénéise. On dispose alors d'une solution S_0 de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer la masse m . On donne les masses molaires en g.mol^{-1} : $\text{H} = 1$; $\text{C} = 12$ et $\text{O} = 16$.

2. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide formique et l'eau.

3. Faire le tableau d'avancement de la réaction, puis déterminer le taux d'avancement final τ de la réaction en fonction de C_0 et $[\text{H}_3\text{O}^+]_e$.

4. Donner l'expression de la constante d'acidité du couple acide

méthanoïque/ion méthanoate et montrer qu'on a $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e^2}{C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_e}$.

5. Exprimer la conductivité σ de la solution en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]_e$. On donne les conductivités molaires ioniques à $25 \text{ }^\circ\text{C}$:

$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ et $\lambda(\text{HCOO}^-) = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

6. Sachant que la conductivité de la solution S_0 est $\sigma = 50,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$, en déduire les valeurs de $[\text{H}_3\text{O}^+]_e$, τ et K_a .

10 La couleur des hortensias

2,5 points ; durée : 30 min – D' après Antilles, septembre 2005

Certaines fleurs, comme celles des hortensias, possèdent des couleurs variées dues à des pigments naturels. Les couleurs rouge, mauve, violette et bleue viennent de la présence d'anthocyanines dans les pétales. La couleur violette est due à une molécule très complexe que l'on notera HA dans la suite de l'exercice.

1. Introduction

HA peut appartenir à deux couples H_2A^+/HA de $pK_{a_1} = 4,3$ et HA/A^- de $pK_{a_2} = 7$.

L'espèce H_2A^+ est rouge, l'espèce HA est violette et l'espèce A^- est bleue.

On rappelle que $pK_e = 14$.

- Donner la définition d'un acide selon Brønsted.
- Préciser dans chacun des deux couples la forme acide et la forme basique.

2. Comportement de HA en tant qu'acide

- Écrire l'équation de la réaction de HA en tant qu'acide avec l'eau.
- Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction. Comment appelle-t-on cette constante ? Donner sa valeur.
- Le pH d'une solution contenant HA est de 10.

À partir de l'expression de K , évaluer littéralement, puis calculer le

$$\text{rapport } \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}}.$$

En déduire l'espèce prédominante. Conclure sur la couleur de la solution.

3. Comportement de HA en tant que base

- Écrire l'équation de la réaction de HA en tant que base avec l'eau.
- Donner l'expression de la constante d'équilibre K' de cette réaction. Quelle est la relation entre K_{a_1} et K' ?

4. Conclusion : couleur des hortensias

- Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces H_2A^+ , HA et A^- suivant les valeurs du pH.
- Pourquoi les fleurs d'hortensias peuvent-elles changer de couleur suivant la nature du sol ?

E

X

E

R

C

I

C

E

S

T

Y

P

E

B

A

C

Dosages acido-basiques

On appelle dosage acido-basique, un dosage dont la réaction support est une réaction acido-basique.



Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique



Constante d'équilibre

Soit la réaction acido-basique : $A_1H + A_2^- = A_2H + A_1^-$, faisant intervenir les deux couples : A_1H/A_1^- de constante K_{a1} et A_2H/A_2^- de constante K_{a2} .

La constante d'équilibre de cette réaction est : $K = \frac{[A_2H]_{eq} \cdot [A_1^-]_{eq}}{[A_2^-]_{eq} \cdot [A_1H]_{eq}}$.

On peut aussi écrire $K = \frac{[A_2H]_{eq} \cdot [A_1^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[A_2^-]_{eq} \cdot [A_1H]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}$,

soit : $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{(pK_{a2} - pK_{a1})}$.



Condition pour que la réaction soit totale

Pour qu'une réaction soit le support d'un dosage, elle doit être **totale**. Or on considère qu'une réaction est totale si $K > 10^3$.

C'est-à-dire ici : $pK_{a2} - pK_{a1} \geq 3$, ou encore $pK_{a2} \geq pK_{a1} + 3$.

Remarque : On peut aussi montrer que l'on a $x_m = x_f$, alors le taux d'avancement final $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = 1 = 100\%$ et la réaction est totale.

3 Exemple

Réaction de l'acide éthanóique sur la soude :

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$, avec $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14$.

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{HO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{HO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$= \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 10^{9,2} = 1,6 \cdot 10^9 > 10^3.$$

La réaction étudiée est totale ; on peut donc doser l'acide éthanóique avec la soude.

Reste à déterminer expérimentalement l'équivalence.



Suivi pH-métrique

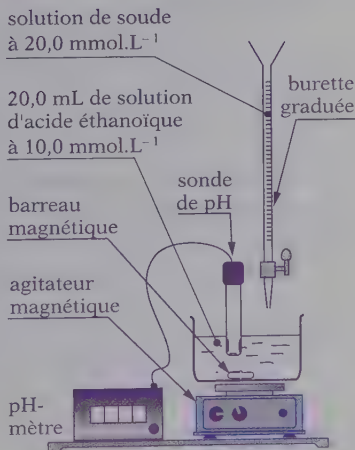
de la réaction de titrage d'un acide

1 Étude expérimentale

À l'aide d'une pipette jaugée de 20,0 mL, on place dans un bécher un volume $V_a = 20,0$ mL d'acide éthanóique de concentration $C_a = 10,0$ mmol.L⁻¹.

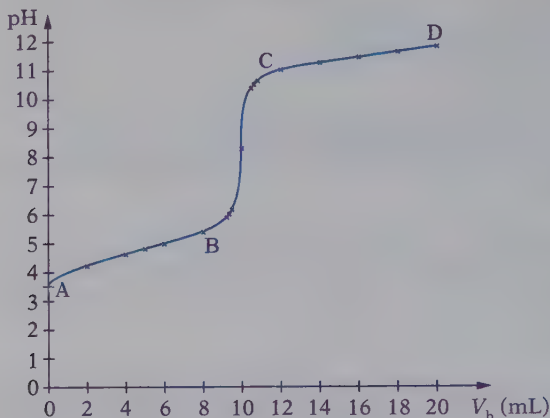
Puis, à l'aide d'une burette graduée placée au-dessus du bécher, on verse petit à petit dans le bécher de la soude de concentration $C_b = 20,0$ mmol.L⁻¹.

Voir schéma du montage ci-contre. L'agitateur magnétique permet d'homogénéiser le mélange après chaque ajout de soude.



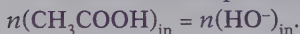
Pour différentes valeurs de V_b , volume de soude ajouté, on mesure le pH de la solution obtenue.

On obtient la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ suivante :



2 Détermination de l'équivalence

À l'équivalence, les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage, c'est-à-dire :



$$\text{Soit } C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{\text{be}}$$

$$\text{donc } V_{\text{be}} = \frac{C_a \cdot V_a}{C_b} = \frac{10 \cdot 10^{-3} \times 20 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 10 \text{ mL}$$

Ce volume est situé dans la partie de la courbe où il y a une brusque variation de pH.

Plus exactement, **l'équivalence est le point de la courbe $\text{pH} = f(V)$ pour lequel le coefficient directeur de la tangente à la courbe passe par un maximum.**

Donc la dérivée $\frac{d\text{pH}}{dV}$ est maximale.

Remarque : Dans le cas du dosage d'une base par un acide, l'équivalence est le point de la courbe $\text{pH} = f(V)$ pour lequel le coefficient directeur de la tangente à la courbe passe par un minimum (car il est négatif). Donc la dérivée $\frac{d\text{pH}}{dV}$ est minimale.

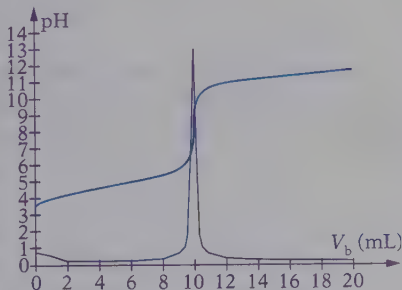
Détermination pratique de l'équivalence

1 Méthode de la fonction dérivée

Il est possible, à l'aide d'un logiciel, d'obtenir, en même temps que la courbe $\text{pH} = f(V)$, la courbe donnant la fonction dérivée $\frac{d\text{pH}}{dV}$.

On sait qu'on a équivalence lorsque cette dérivée est maximum.

Remarque : On rappelle que, dans le cas du dosage d'une base par un acide, cette dérivée est minimum.

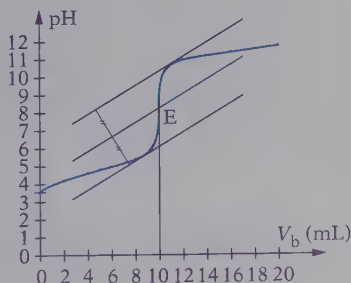


2 Méthode des tangentes

On trace deux tangentes à la courbe parallèles entre elles et situées de part et d'autre du point d'équivalence.

Puis, on trace la parallèle à ces deux tangentes, équidistante des deux premières.

Le point d'intersection de cette droite avec la courbe $\text{pH} = f(V)$ est le point d'équivalence.



On introduit dans la solution à doser quelques gouttes d'un **indicateur coloré dont la zone de virage contient le pH du mélange à l'équivalence**.

Lorsque l'indicateur coloré change de teinte, le volume versé est le volume à l'équivalence.

Ex. : Dans le dosage étudié, il faut un indicateur qui vire autour de $\text{pH} = 8,5$. On peut choisir la phénolphtaléine dont la zone de virage est comprise entre 8,0 et 10,0.

Attention : Cette méthode n'est valable que si le saut de pH est très prononcé. En effet, si ce n'est pas le cas, l'indicateur peut commencer à virer pour un volume inférieur à celui correspondant à l'équivalence.

MÉTHODE

Exercice type commenté

D'après sujet national, juin 2003

Énoncé

L'acide ascorbique, couramment dénommé vitamine C, est un réducteur naturel que l'on qualifie usuellement d'antioxydant. On le trouve dans de nombreux fruits et légumes. Une carence prolongée en vitamine C favorise le scorbut. On a montré que la vitamine C peut prévenir des petits maux quotidiens tels que le rhume, ainsi qu'aider dans le traitement de certains cancers.

En pharmacie, il est possible de trouver l'acide ascorbique, par exemple, sous forme de comprimés de « vitamine C 500 ».

I. Étude de la réaction entre une solution aqueuse d'acide ascorbique et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (ou soude)

Pour simplifier, l'acide ascorbique, de formule brute $C_6H_8O_6$, sera désigné par HA dans la suite de l'exercice.

Dans cette étude, on envisage la réaction très rapide entre une solution aqueuse d'acide ascorbique de concentration molaire en soluté apporté $C_A = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire en soluté apporté $C_B = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le volume initial de la solution aqueuse d'acide ascorbique est $V_A = 20,0 \text{ mL}$, et on note V_B le volume de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versée.

1. Écrire l'équation traduisant cette réaction.

2. On étudie le mélange, à 25°C , lorsque l'on a versé $V_B = 5,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

a. Le pH du mélange est alors égal à 4,0. En déduire la concentration en ions oxonium H_3O^+ dans ce mélange.

b. Calculer la concentration en ions hydroxyde dans ce mélange. En déduire la quantité $n_f(\text{HO}^-)$ d'ions hydroxyde présents à l'état final dans ce mélange.

On donne le produit ionique de l'eau, à 25°C : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.

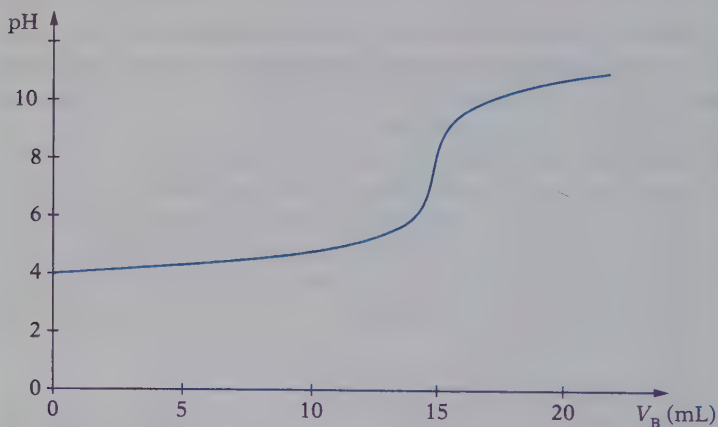
c. Faire le tableau descriptif de la réaction chimique entre l'acide ascorbique et les ions hydroxyde. En déduire la valeur numérique de l'avancement final x_f .

d. La transformation est-elle totale ? La réaction associée à cette transformation peut-elle servir de support au dosage d'une solution aqueuse d'acide ascorbique par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ?

II. Dosage colorimétrique d'un comprimé de vitamine C

On écrase un comprimé de « vitamine C 500 » dans un mortier. On dissout la poudre dans un peu d'eau distillée et l'on introduit l'ensemble dans une fiole jaugée de 200,0 mL ; on complète avec de l'eau distillée. Après homogénéisation, on obtient la solution S.

On réalise le dosage pH-métrique d'un volume $V_A = 20,0$ mL de la solution S avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire en soluté apporté $C_B = 2,00 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹. V_B étant le volume de solution d'hydroxyde de sodium versé, on obtient la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ suivante :



1. Déterminer le volume V_e versé à l'équivalence et le pH_e de la solution à l'équivalence.
2. Calculer la quantité d'acide ascorbique dans les 20,0 mL de solution titrée.
3. En déduire la masse m , en mg, d'acide ascorbique contenu dans un comprimé.

Expliquer l'indication du fabricant « vitamine C 500 ».

On donne les masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{C}) = 12$;
 $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{O}) = 16$.

4. On veut recommencer le dosage en utilisant un indicateur coloré choisi parmi les trois suivants : rouge de méthyle (zone de virage : 4,2 – 6,2), bleu de bromothymol (zone de virage : 6,0 – 7,6) et rouge de crésol (zone de virage : 7,2 – 8,8).

Quel indicateur coloré doit-on utiliser ? Justifier la réponse.

Corrigé commenté

1. 1. La réaction de dosage est $\text{AH} + \text{HO}^- = \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$.

2. a. Par définition, si $\text{pH} = 4,0$, alors $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

b. On a : $K_e = [\text{HO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-14}$;

$$\text{d'où } [\text{HO}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

On en déduit : $n(\text{HO}^-)_f = [\text{HO}^-] \cdot (V_A + V_B) = 10^{-10} \times 25 \cdot 10^{-3} = 25 \cdot 10^{-13} \text{ mol}$.

⚡ Attention à ne pas oublier que le volume est le volume total de la solution.

c.

	AH	HO ⁻	A ⁻	H ₂ O
$x = 0$	$C_A \cdot V_A = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$C_B \cdot V_B = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	0	solvant
x	$2,0 \cdot 10^{-4} - x$	$1,0 \cdot 10^{-4} - x$	x	solvant
$x_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	solvant

D'après ce tableau, à la fin, $n(\text{HO}^-)_f = 1,0 \cdot 10^{-4} - x_f = 25 \cdot 10^{-13}$.

⚡ Attention, ici : $x_f \neq n(\text{HO}^-)_f$, il faut regarder dans la case HO⁻ à quoi il correspond.

On en déduit que : $x_f = 1,0 \cdot 10^{-4} - 25 \cdot 10^{-13} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

d. On calcule le taux d'avancement final, $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 1 = 100 \%$,

donc la réaction est totale et elle peut être le support du dosage.

11. 1. Pour déterminer le point d'équivalence, on utilise la méthode des tangentes.

On trouve $V_e = 14,8 \text{ mL}$ et $\text{pH}_e = 7,4$.

2. Il s'agit d'un dosage, donc on utilise les propriétés de l'équivalence.

À l'équivalence, les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage.

Donc $n(\text{AH})_{\text{in}} = n(\text{HO}^-)_{\text{in}}$;

c'est-à-dire $n(\text{AH})_{\text{in}} = C_B \cdot V_e = 2,00 \cdot 10^{-2} \times 14,8 \cdot 10^{-3}$.

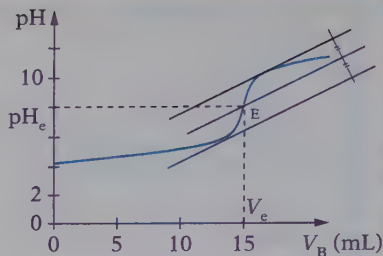
Soit $n(\text{AH})_{\text{in}} = 2,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ dans 20 mL.

3. Dans 200 mL, on en a 10 fois plus; donc $n(\text{AH}) = 2,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Il faut bien lire l'énoncé : seuls 20 mL de solution ont été dosés et l'acide ascorbique se trouve dans 200 mL.

Alors, la masse d'acide dans le comprimé (dissous dans 200 mL) est :
 $m = n \cdot M = 2,96 \cdot 10^{-3} \times 176 = 0,520 \text{ g} = 520 \text{ mg}$. L'indication « 500 » signifie donc que le comprimé contient environ 500 mg d'acide ascorbique.

4. Il faut donc utiliser le rouge de crésol car sa zone de virage (7,2 – 8,8) contient la valeur du pH du mélange à l'équivalence (7,4).



EXERCICES

[Corrigés p. 215]

Pour tous les exercices, on donne :

$$pK_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0 \text{ et } pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14.$$

1 ^{*} Répondre aux questions suivantes.

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre une solution d'acide chlorhydrique et une solution d'hydroxyde de sodium.
2. Donner l'expression de la constante de la réaction et déterminer sa valeur.
3. Montrer que la réaction peut être le support d'un dosage.
4. Lors du dosage, quelle sera la valeur du pH à l'équivalence ? Justifier.

2 ^{*} Répondre aux questions suivantes.

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre une solution d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et une solution d'hydroxyde de sodium.
2. Donner l'expression de la constante de la réaction et déterminer sa valeur.
On donne le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^- = 4,8$.
3. Montrer que la réaction peut être le support d'un dosage.
4. Lors du dosage, le pH à l'équivalence sera-t-il acide ou basique ? Justifier.

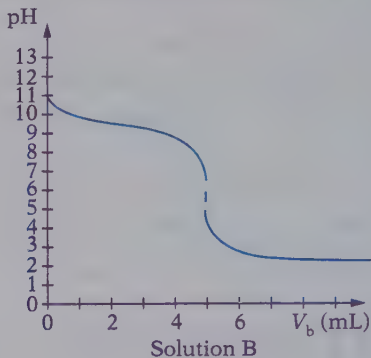
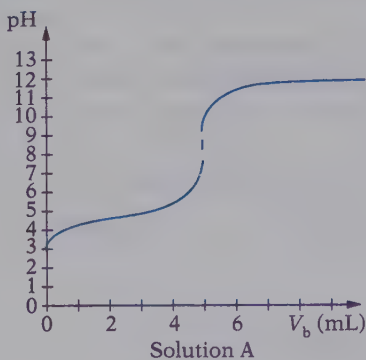
3 ^{*} Répondre aux questions suivantes.

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre une solution d'acide chlorhydrique et une solution d'ammoniac NH_3 .
2. Donner l'expression de la constante de la réaction et déterminer sa valeur.
On donne le pK_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 = 9,2$.

3. Montrer que la réaction peut être le support d'un dosage.
4. Lors du dosage, le pH à l'équivalence sera-t-il acide ou basique ? Justifier.

4

On a réalisé les dosages pH-métriques de deux solutions A et B. On obtient les courbes $\text{pH} = f(V_b)$ suivantes :



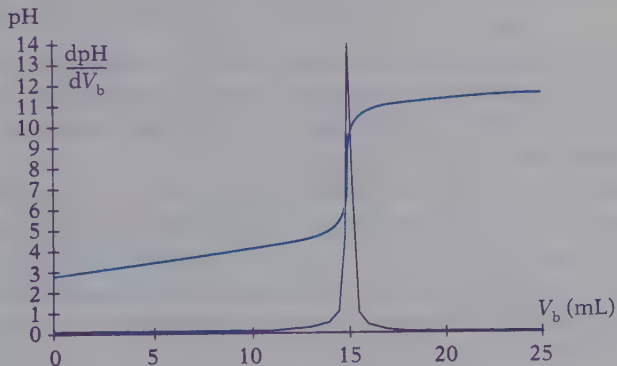
1. Dans les deux cas, déterminer les coordonnées du point d'équivalence E.
2. Parmi les indicateurs colorés suivants, déterminer, en le justifiant, celui qui convient pour repérer l'équivalence pour chacun des dosages.

Indicateurs colorés	Zone de virage
Rouge de méthyle	4,2-6,2
Bleu de bromothymol	6,0-7,6
Phénolphtaléine	8,0-9,9

5

On a réalisé le dosage pH-métrique de 20,0 mL d'acide méthanoïque HCOOH de concentration inconnue par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On a obtenu la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ et un logiciel de traitement de données a permis d'obtenir la courbe $\frac{d\text{pH}}{dV_b}$. Ces courbes sont données ci-dessous.



1. Écrire l'équation de la réaction du dosage.
2. Déterminer le volume à l'équivalence.
3. En déduire la concentration C_a de l'acide dosé.

6

Pour déterminer la formule d'un acide carboxylique de formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$, on dose 10,0 mL d'une solution contenant 1,72 g par litre de cet acide par une solution de soude de concentration $C_b = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume de soude versé pour obtenir l'équivalence est de 10,0 mL.

1. Écrire l'équation de la réaction du dosage.
 2. Déterminer la concentration C_a de l'acide dosé.
 3. En déduire la masse molaire, puis la formule de cet acide.
- On donne les masses molaires en g.mol^{-1} : H = 1 ; C = 12 et O = 16.

E
X
E
R
C
I
C
E
S

7

⊛ ⊛ L'étiquette d'un vinaigre d'alcool du commerce indique 8°. On rappelle que le degré d'un vinaigre est la masse, en grammes, d'acide éthanoïque pur contenu dans 100 g de vinaigre. On se propose ici de vérifier le degré de ce vinaigre.

1. Travail préparatoire : dilution du vinaigre

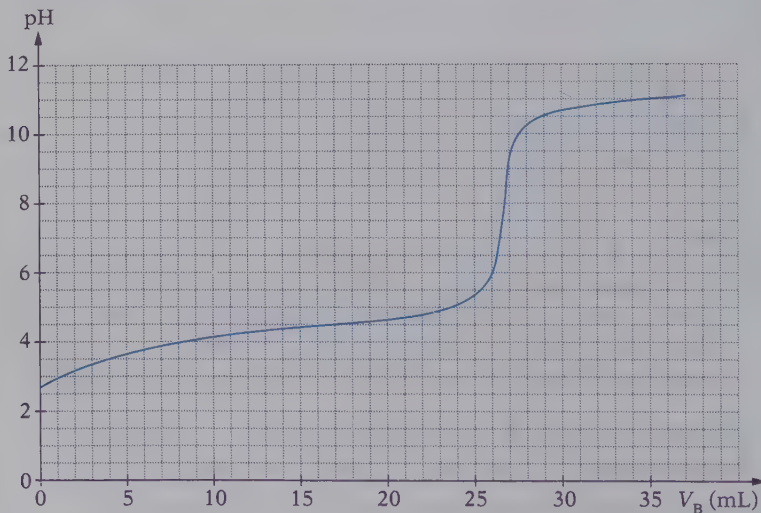
Décrire le mode opératoire pour obtenir 100 mL de vinaigre dilué 10 fois. Soit S la solution obtenue.

2. On prélève un volume $V_A = 20,0$ mL de la solution S que l'on dose avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,10$ mol.L⁻¹ en mesurant le pH en fonction du volume V_B de soude versé. Les résultats ont permis d'obtenir la courbe ci-après. Donner l'équation de la réaction qui se produit lors du dosage.

3. Déterminer le volume à l'équivalence.

En déduire la concentration de l'acide éthanoïque C_A dans la solution S.

4. Déterminer la concentration C de l'acide éthanoïque dans le vinaigre étudié. Puis sachant que la masse molaire de l'acide éthanoïque est $M = 60$ g.mol⁻¹ et que la densité du vinaigre étudié est de 1,02, déterminer le degré du vinaigre et comparer avec l'étiquette.



À une température de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ et sous une pression de 1 bar, le phénol est un solide faiblement soluble dans l'eau.

Il est irritant pour la peau. Sa formule est $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ et sa masse molaire est $M = 94\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. En solution aqueuse, le phénol est un monoacide dont la base conjuguée est l'ion phénolate: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$.

Le pK_a du couple phénol/ion phénolate est égal à 9,9.

On se propose de déterminer expérimentalement à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ la solubilité du phénol dans l'eau, c'est-à-dire la masse maximale de phénol dissoute dans un litre de solution aqueuse.

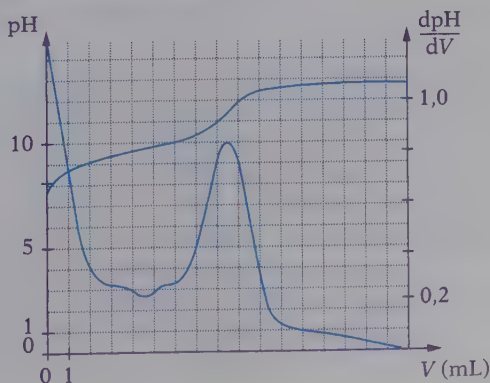
I. Dans un erlenmeyer, on introduit 10 g de phénol solide et environ 100 mL d'eau distillée. Le mélange est longuement agité. On constate alors qu'il reste un dépôt solide au fond de l'erlenmeyer. On filtre et on obtient une solution aqueuse S de phénol de concentration molaire C.

Comment peut-on expliquer la présence du dépôt solide malgré la longue agitation ?

II. Pour déterminer la concentration molaire volumique C de la solution aqueuse S de phénol, on réalise le dosage d'un volume $V_a = 10,0\text{ mL}$ de la solution aqueuse S par une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration molaire volumique $C_b = 1,00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le dosage est suivi par pH-métrie ; on en déduit les courbes $\text{pH} = f(V)$

et $\frac{\text{dpH}}{\text{dV}}$ données ci-après, V étant le volume de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ajouté.



1. Le dosage est réalisé avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $C_b = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Quelles précautions doit-on prendre lors de la préparation de la solution S et lors de son dosage par la solution d'hydroxyde de sodium ?

2. Réaction de dosage

- Écrire l'équation de la réaction entre le phénol et la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.
- Exprimer, puis calculer la constante K de cette réaction.
- Pourquoi cette réaction peut-elle être le support d'un dosage ?
- Définir l'équivalence.

3. Exploitation du dosage

- À partir de l'une de ces courbes, déterminer le volume V_e de solution d'hydroxyde de sodium ajouté à l'équivalence. Justifier la réponse.
- En déduire la concentration C de la solution aqueuse S de phénol.
- Déterminer la solubilité du phénol dans l'eau à 25°C .

III. Le dosage précédent a été réalisé par pH-métrie. Or, on sait qu'il est possible de réaliser un dosage acido-basique uniquement en présence d'un indicateur coloré judicieusement choisi. On dispose de jaune d'alizarine dont la zone de virage se situe entre 10 et 12. Justifier que l'emploi du jaune d'alizarine ne permet pas de repérer avec précision l'équivalence lors du dosage de la solution S.

EXERCICES TYPE BAC

[Corrigés p. 218]

9 Dosage d'un produit pour déboucher les canalisations

4 points ; durée : 40 min – D' après Amérique du Sud, novembre 2000

On souhaite doser un produit liquide servant à déboucher les canalisations obstruées.

On peut lire sur l'étiquette : « DANGER – Produit corrosif – Contient de l'hydroxyde de sodium (soude caustique) – Solution à 20 % ».

1. Cette solution est trop concentrée pour pouvoir être dosée correctement.

C'est pourquoi on prépare 1,0 L de solution diluée 50 fois.

- Préciser le volume de solution à prélever.
- Donner le mode opératoire.
- Quelle précaution faut-il prendre ?

2. On désire réaliser un dosage pH-métrique d'un volume $V = 10,0$ mL de cette solution diluée avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 5,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

- Faire le schéma annoté du montage.
- Quelle opération faut-il faire avant de mesurer le pH de la solution ?
- Lors du dosage, on ajoute un peu d'eau dans le récipient contenant la solution à doser.

Quelle est la raison de cet ajout ?

Cet ajout a-t-il une influence sur le résultat du dosage ? (Justifier la réponse.)

3. Les mesures réalisées ont permis d'obtenir la courbe donnée ci-après.

- Écrire l'équation de la réaction qui se produit dans le bécher.
- Montrer qu'elle est totale. On donne $K_e = 10^{-14}$.
- En précisant la méthode utilisée, déterminer les coordonnées du point d'équivalence.
- En déduire la concentration C' de la solution diluée, puis la concentration C du produit commercial.
- La densité de la solution commerciale est de 1,2 et la masse molaire de la soude est de 40 g.mol⁻¹. Vérifier que le pourcentage de soude a bien la valeur indiquée sur l'étiquette.

E

X

E

R

C

I

C

E

S

T

Y

P

E

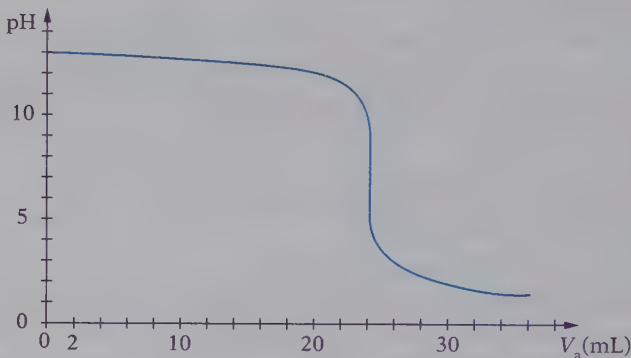
B

A

C

4. Pour réaliser ce dosage plus rapidement, on aurait pu effectuer un dosage colorimétrique. Parmi les indicateurs ci-après, préciser celui qu'il aurait fallu choisir. Justifier ce choix.

Indicateur	bleu de bromophénol	vert de bromocrésol	bleu de bromothymol	rouge de crésol
Zone de virage	3,0-4,6	3,8-5,4	6,0-7,6	7,2-8,8



10 Les indicateurs colorés naturels de la cuisine à la chimie

6,5 points ; durée : 1 h 20 min – D'après sujet national, juin 2005

À traiter sans calculatrice.

Document :

La première utilisation d'un indicateur coloré pour les titrages acido-basiques remonte à 1767 par W. Lewis. Il employait un extrait de tournesol [...]. On utilisait à l'époque des extraits de plantes qui changent de couleur avec l'acidité du milieu [...]. On peut en citer quelques-uns parmi les plus connus et les meilleurs :

- l'artichaut [...],
- la betterave rouge [...],
- le chou rouge, de loin l'extrait le plus intéressant car sa couleur change nettement suivant la valeur du pH.

D'après *Chimie des couleurs et des odeurs*

I. Des indicateurs colorés en cuisine

Le chou rouge est un légume riche en fibres et en vitamines, qui se consomme aussi bien en salade que cuit. Mais la cuisson du chou rouge peut réserver des surprises : chou rouge et eau de cuisson deviennent rapidement bleus. Pour rendre au chou sa couleur violette, on peut ajouter un filet de citron ou du vinaigre. Après avoir égoutté le chou, une autre modification de couleur peut surprendre le cuisinier : versée dans un évier contenant un détergent, l'eau de cuisson devient verte.

En utilisant les textes ci-dessus :

1. Donner la propriété essentielle d'un indicateur coloré acido-basique.
2. Préciser le caractère acide ou basique du vinaigre et du détergent.

II. Des indicateurs colorés pour les titrages

De nos jours, les indicateurs colorés sont toujours largement utilisés pour les titrages. La pH-métrie est une autre technique de titrage acido-basique qui permet, en outre, de choisir convenablement un indicateur coloré acido-basique pour ces mêmes titrages.

Dans la suite de l'exercice, on s'intéresse au titrage de l'acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, noté par la suite HA) contenu dans un vinaigre commercial incolore.

La base conjuguée de cet acide sera notée A^- .

1. Dilution du vinaigre

Le vinaigre commercial étant trop concentré pour être titré par la solution d'hydroxyde de sodium disponible au laboratoire, on le dilue dix fois.

On dispose, pour cela, de la verrerie suivante : éprouvettes graduées de 5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL et 100 mL ; pipettes jaugées de 1,0 mL, 5,0 mL, 10,0 mL et 20,0 mL ; fioles jaugées de 150,0 mL, 200,0 mL, 250,0 mL et 500,0 mL.

Choisir dans cette liste la verrerie la plus appropriée pour effectuer la dilution. Justifier.

2. Réaction de titrage

On titre un volume $V_A = 10,0$ mL de la solution diluée de vinaigre par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration molaire en soluté apporté $C_B = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹. On ajoute un

E

X

E

R

C

I

C

E

S

T

Y

P

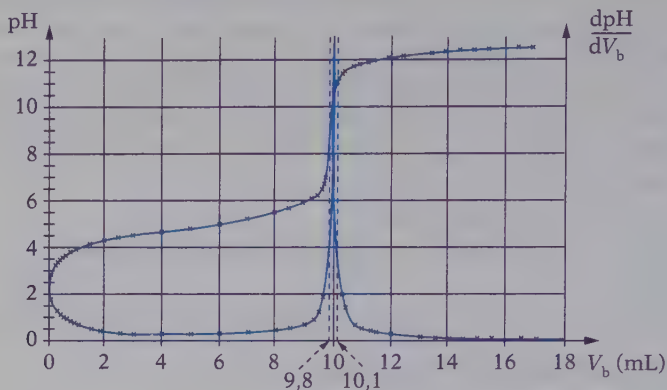
E

B

A

C

volume $V_{\text{eau}} = 60 \text{ mL}$ afin d'immerger les électrodes du pH-mètre après agitation. Le suivi pH-métrique de la transformation permet de construire la courbe suivante :



Cette partie a pour but de vérifier que la transformation associée à la réaction de titrage est totale. Pour cela, on déterminera son taux d'avancement final pour un volume $V_B = 6,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé.

Donnée : produit ionique de l'eau, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $K_e = 10^{-14}$.

- Écrire l'équation associée à la réaction de titrage.
- Pour $V_B = 6,0 \text{ mL}$, déterminer le réactif limitant.
- Pour $V_B = 6,0 \text{ mL}$, déterminer l'avancement maximal x_{max} . On pourra s'aider d'un tableau d'avancement.
- Après avoir relevé la valeur du pH du mélange obtenu, déterminer la quantité de matière d'ions hydroxyde $n(\text{OH}^-)_f$ restante après la transformation dans le volume total de mélange réactionnel.
- Déterminer le taux d'avancement final et conclure.

3. Détermination par titrage de la concentration molaire en acide éthanóique apporté du vinaigre

- Déterminer graphiquement le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence. Préciser la démarche utilisée.
- Déterminer la valeur de la concentration molaire en acide éthanóique apporté C_A dans le vinaigre dilué et en déduire la valeur de la concentration molaire en acide éthanóique apporté C_0 du vinaigre commercial.

4. Retour historique

On souhaite réaliser un titrage colorimétrique de l'acide éthanoïque contenu dans le vinaigre dilué avec un des deux extraits naturels (artichaut et betterave rouge) utilisés au XVIII^e siècle.

Pour chaque indicateur coloré, on considère que les teintes sont dues à la prédominance d'une espèce chimique, notée HA_{Ind} pour sa forme acide et A_{Ind}^- pour sa forme basique.

Le $\text{p}K_{\text{A}}$ des couples $\text{HA}_{\text{Ind}}/\text{A}_{\text{Ind}}^-$ sera noté $\text{p}K_{\text{i}}$.

On donne les valeurs des $\text{p}K_{\text{i}}$, à 25 °C :

artichaut : $(\text{p}K_{\text{i}})_1 = 7,5$ et betterave rouge : $(\text{p}K_{\text{i}})_2 = 11,5$.

	Artichaut	Betterave
$\text{p}K_{\text{i}}$	7,5	11,5
Teinte pour HA_{Ind} dominant	incolore	rouge
Teinte pour A_{Ind}^- dominant	jaune	jaune

On s'interroge sur les couleurs que prendrait le mélange réactionnel lors du titrage colorimétrique de l'acide éthanoïque en présence d'une petite quantité de l'un ou l'autre de ces extraits naturels.

a. En utilisant l'expression de la constante d'acidité K_{i} , montrer que

la relation suivante est vérifiée : $\frac{[\text{A}_{\text{ind}}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}_{\text{ind}}]_{\text{eq}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_{\text{i}}}$.

b. La courbe pH-métrique montre que, pour $V_{\text{B}} = 9,8$ mL, le pH de la solution est voisin de 6,5 et que, pour $V_{\text{B}} = 10,1$ mL, il est voisin de 10,5. Pour chaque extrait naturel et pour chacun de ces deux volumes V_{B} ,

déterminer la valeur du rapport $\frac{[\text{A}_{\text{ind}}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}_{\text{ind}}]_{\text{eq}}}$, puis compléter la ligne

correspondante du tableau suivant :

	Artichaut		Betterave	
	$V_{\text{B}} = 9,8$ mL	$V_{\text{B}} = 10,1$ mL	$V_{\text{B}} = 9,8$ mL	$V_{\text{B}} = 10,1$ mL
$\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}$				
Couleur				

- c. En déduire les couleurs observées dans chaque cas. Compléter la ligne correspondante du tableau.
- d. Conclure sur l'indicateur coloré le plus adapté pour ce titrage.
- e. Pourquoi faut-il choisir un vinaigre incolore pour ce type de titrage ?

Évolution spontanée et forcée des systèmes

Une réaction est spontanée lorsqu'elle peut se dérouler sans apport d'énergie du milieu extérieur au système chimique considéré. Dans le cas contraire, elle est forcée.

Critères d'évolution des transformations

1 Rappels sur la constante d'équilibre

On considère un équilibre chimique : $aA_{\text{aq}} + bB_{\text{aq}} = cC_{\text{aq}} + dD_{\text{aq}}$.

Si on note $[A_{\text{aq}}]_{\text{eq}}$, $[B_{\text{aq}}]_{\text{eq}}$, $[C_{\text{aq}}]_{\text{eq}}$ et $[D_{\text{aq}}]_{\text{eq}}$, les concentrations molaires des espèces A, B, C et D dissoutes à l'équilibre et exprimées en mol.L⁻¹, la constante d'équilibre, notée K , est :

$$K = \frac{[C_{\text{aq}}]_{\text{eq}}^c \cdot [D_{\text{aq}}]_{\text{eq}}^d}{[A_{\text{aq}}]_{\text{eq}}^a \cdot [B_{\text{aq}}]_{\text{eq}}^b}$$

Cette grandeur, qui n'a pas d'unité, est indépendante de l'état initial du système. Elle ne dépend que de la température.

2 Quotient de réaction

On considère un équilibre chimique : $aA_{\text{aq}} + bB_{\text{aq}} = cC_{\text{aq}} + dD_{\text{aq}}$.

Si on note $[A_{\text{aq}}]$, $[B_{\text{aq}}]$, $[C_{\text{aq}}]$ et $[D_{\text{aq}}]$ les concentrations molaires des espèces A, B, C et D dissoutes à un instant quelconque et exprimées en mol.L^{-1} ,

alors on appelle quotient de réaction, noté Q_r , le rapport : $Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$.

3 Critères d'évolution d'un équilibre chimique

Dans un problème où l'on étudie la réaction : $aA_{\text{aq}} + bB_{\text{aq}} = cC_{\text{aq}} + dD_{\text{aq}}$ pour laquelle la constante K est connue, on peut savoir comment la réaction évolue à partir de certaines conditions données.

On calcule Q_r :

- Si $Q_r = K$, le système est à l'équilibre.
- Si $Q_r < K$, le système va évoluer dans le sens où la réaction est écrite de façon à atteindre l'équilibre.
- Si $Q_r > K$, le système va évoluer dans le sens inverse de celui où la réaction est écrite de façon à atteindre l'équilibre.

4 Déplacement de l'équilibre

- Si l'on **ajoute** à un système chimique initialement à l'état d'équilibre une espèce chimique figurant dans l'équation, l'équilibre se déplace de façon à **consommer** l'espèce ajoutée.
- Si l'on **élimine** d'un système chimique initialement à l'état d'équilibre une espèce chimique figurant dans l'équation, l'équilibre se déplace de façon à **produire** l'espèce retirée.

Transfert spontané d'électrons

1 Expérience

On verse, dans un bécher, 10 mL d'une solution de sulfate de cuivre et 10 mL de solution de sulfate de zinc de même concentration. On plonge une lame de zinc dans le bécher et on ajoute un peu de poudre de cuivre. On agite. On observe la décoloration de la solution initialement bleue et un léger dépôt de cuivre sur la lame de zinc.

2 Conclusions

Ces observations se traduisent par l'écriture de l'équation de la réaction associée à cette transformation : $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} + \text{Zn}_{\text{s}} = \text{Zn}_{\text{aq}}^{2+} + \text{Cu}_{\text{s}}$.

Ceci était prévisible car le quotient de réaction dans l'état initial vaut :

$$Q_i = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = 1.$$

Or la constante d'équilibre K , associée à cette réaction, est égale à 10^{37} , $Q_i < K$ donc la réaction évolue donc dans le sens où elle est écrite.

Application aux piles

Nous étudierons la pile zinc/cuivre, appelée aussi pile Daniell.

1 Définitions

Une **pile** est un dispositif mettant en jeu un transfert spontané d'électrons d'un réducteur vers un oxydant.

Pour utiliser ce transfert d'électrons sous forme d'énergie électrique, les deux espèces chimiques ne sont pas mises en contact : le transfert se fait grâce à un circuit extérieur.

Une pile est constituée de deux demi-piles mettant en jeu des couples oxydo-réducteurs différents et reliées électriquement par un pont salin.

2 Mouvement des porteurs de charge

On constitue la pile suivante.

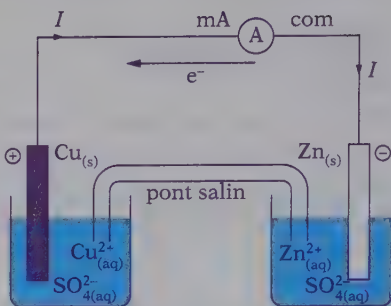
Dans un bécher, on verse une solution de sulfate de cuivre II de concentration $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et on plonge dans la solution une lame de cuivre.

Dans un autre bécher, on verse une solution de sulfate de zinc de concentration $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et on plonge dans la solution une lame de zinc.

On relie les deux solutions par un « pont salin ».

On relie les deux lames de la pile, appelées **électrodes**, par un ampèremètre : la lame de cuivre est reliée à la borne mA de l'ampèremètre et la lame de zinc est reliée à la borne COM.

On constate alors qu'un **courant I** circule de la lame de cuivre à la lame de zinc. Il y a donc **circulation des électrons du zinc vers le cuivre**.



● Au niveau de la lame de zinc, il y a **oxydation** du zinc : $\text{Zn}_s = \text{Zn}_{\text{aq}}^{2+} + 2 \text{e}^-$; la lame de zinc joue le rôle d'**anode** (c'est aussi l'électrode par laquelle rentre le courant).

● Au niveau de la lame de cuivre, il y a **réduction** des ions cuivre II : $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_s$; la lame de cuivre joue le rôle de **cathode** (c'est aussi l'électrode par laquelle sort le courant).

L'**équation-bilan** de la réaction est : $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} + \text{Zn}_s = \text{Zn}_{\text{aq}}^{2+} + \text{Cu}_s$.

Lors du fonctionnement de la pile, $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$ et Zn_s sont consommés, alors que les quantités de $\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+}$ et Cu_s augmentent.

Le **pont salin** qui relie les deux demi-piles permet la circulation des anions (ici, SO_4^{2-}) et assure ainsi la neutralité électrique des solutions.

3 Polarité et force électromotrice d'une pile

On relie les deux lames de la pile par un voltmètre : la lame de cuivre est reliée à la borne V du voltmètre et la lame de zinc est reliée à la borne COM : on lit alors la tension $U_{\text{Cu/Zn}} = 1,1 \text{ V}$.

Cette tension positive montre que l'électrode de cuivre joue le rôle de pôle +, alors que l'électrode de zinc joue le rôle du pôle -.

La valeur de la tension lorsque la pile ne débite aucun courant est appelée **force électromotrice** de la pile, notée E .

Remarque : E dépend de la pile considérée, de la température, ainsi que des concentrations des solutions intervenant.

4 Symbolisation d'une pile

On a pris l'habitude de symboliser une pile par $(-) \text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu} (+)$.

5 Quantité d'électricité débitée par une pile

En fonctionnement, la **pile est un système hors état d'équilibre** à l'intérieur duquel une réaction chimique tend à le faire évoluer vers l'état d'équilibre déterminé par la constante K de la réaction qui se produit.

Lorsque l'équilibre est atteint, la pile est usée ; elle ne fonctionne plus.

Au cours de la réaction chimique, un certain **nombre d'électrons** sont **échangés**.

Considérons une des deux demi-réactions qui se produisent aux électrodes :
 $\alpha \text{Ox} + p e^- = \beta \text{Red}$.

D'après cette réaction, lorsque α mol d'oxydant disparaissent, et β mol de réducteur apparaissent, p mol d'électrons ont été échangés.

$$\begin{aligned} \text{Donc } n \text{ (électrons échangés)} &= \frac{p}{\alpha} \times n \text{ (oxydant qui disparaît)} \\ &= \frac{p}{\beta} \times n \text{ (réducteur qui apparaît)}. \end{aligned}$$

On rappelle que, pour un avancement x , n (oxydant qui disparaît) = αx et n (réducteur qui apparaît) = βx .

Or, une mole d'électron échange une quantité d'électricité, notée F , et appelée **le faraday** $F = N_A \cdot e = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Par suite, la quantité d'électricité échangée est : $Q = n$ (électrons échangés) $\cdot F$. La quantité d'électricité maximale que peut échanger la pile est appelée **capacité** de la pile.

Remarque : Si cette quantité d'électricité est échangée de façon continue, on a aussi $Q = I \cdot \Delta t$, où I est l'intensité du courant et Δt le temps pendant lequel la pile débite cette intensité.

IV Électrolyse

Nous prendrons comme exemple l'électrolyse d'une solution de bromure de cuivre.

1 Étude de la transformation

Lorsqu'on place dans un bécher une solution de bromure de cuivre de concentration $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, l'équation de la réaction qui doit se produire est : $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} + 2 \text{Br}_{\text{aq}}^{-} = \text{Br}_{2\text{aq}} + \text{Cu}_{\text{s}}$.

La constante de cette réaction est $K = 2,2 \cdot 10^{-25}$.

Or le quotient initial de la réaction est : $Q_i = \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Br}^-]^2} = \frac{0}{1 \times 1^2} = 0$.

On a $Q_i < K$: le système va évoluer dans le sens où la réaction est écrite de façon à atteindre l'équilibre. Mais la constante d'équilibre étant très faible, l'équilibre va être très rapidement atteint et le système n'évoluera plus.

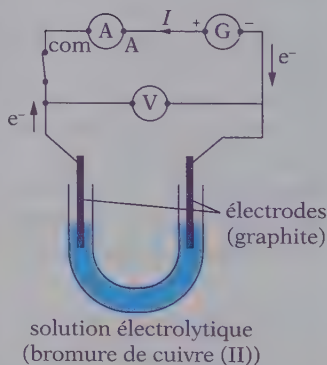
Si on veut qu'il y ait une transformation plus importante des réactifs, on devra « **forcer** » la transformation, c'est-à-dire forcer le transfert d'électrons.

2 Étude expérimentale de l'électrolyse

On utilise le montage suivant : la solution de bromure de cuivre est placée dans un tube en U, des électrodes en graphite sont plongées de chaque côté du tube en U, un générateur G impose une tension entre les deux électrodes.

Si cette tension est inférieure à 0,7 V, l'ampèremètre indique qu'aucun courant ne circule. Mais si la tension est supérieure à 0,8 V, un courant passe dans le circuit.

On constate alors qu'il y a apparition d'une couleur jaune au niveau de l'électrode reliée au **pôle +** du générateur ; il s'agit de dibrome.



On a donc, à cette électrode, la réaction :



C'est une **oxydation** : l'électrode est **l'anode**.

Pendant ce temps, au niveau de l'électrode reliée au pôle - du générateur, on voit apparaître un dépôt rougeâtre de cuivre.

On a donc à cette électrode la réaction : $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_{\text{s}}$.

C'est une **réduction** : l'électrode est **la cathode**.

Le bilan de la transformation qui a eu lieu est : $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} + 2 \text{Br}_{\text{aq}}^- = \text{Br}_{2\text{aq}} + \text{Cu}_{\text{s}}$.

Remarque : Pour déterminer la quantité d'électricité échangée, on procède comme pour les piles.

3 Application de l'électrolyse

a. Les accumulateurs

Appelés aussi « piles rechargeables », les accumulateurs sont des dispositifs qui peuvent fonctionner en pile (décharge) et en électrolyseur (charge). Les espèces chimiques consommées lors de la décharge sont régénérées lors de la charge.

b. Applications industrielles

- Préparations de métaux : l'électrolyse permet d'obtenir des métaux purs à partir de solutions d'ions métalliques. C'est le cas du zinc et de l'aluminium.
- Dépôts métalliques : certains métaux sont déposés par électrolyse sur des supports conducteurs d'électricité ; c'est ainsi qu'on « cuivre » les pièces de 1, 2 et 5 centimes d'euro ; c'est ainsi qu'on recouvre d'argent les couverts de table, qu'on fait le chromage et le nickelage de pièces métalliques...
- Préparation de produits chimiques : certains produits chimiques tels que le dichlore et la soude sont obtenus par électrolyse.

MÉTHODE

Exercice type commenté

D'après Antilles, juin 2003

Énoncé

On réalise une pile formée à partir des couples Ni^{2+}/Ni et Zn^{2+}/Zn . Chaque solution a pour volume $V = 100 \text{ mL}$ et la concentration initiale des ions positifs est $C = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données :

$M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et

$M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Charge élémentaire de l'électron :

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

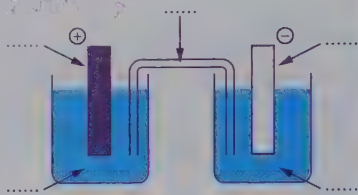
Constante d'Avogadro :

$N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Charge d'une mole d'électrons :

$F = 96\,500 \text{ C}$.

Pour la réaction suivante : $\text{Ni}^{2+} + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}$, la constante d'équilibre vaut : $K = 10^{18}$.



1. Réalisation de la pile

1. L'électrode positive de cette pile est l'électrode de nickel.

Légénder le schéma donné ci-dessus avec les termes suivants : électrode de zinc, électrode de nickel, pont salin, solution contenant des ions Zn^{2+} , solution contenant des ions Ni^{2+} .

2. Équation des réactions

- Écrire les demi-équations des réactions se produisant aux électrodes.
- Préciser à chaque électrode s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.
- Écrire l'équation de la réaction globale qui intervient quand la pile débite.
- Calculer la valeur du quotient réactionnel initial $Q_{r,i}$. Cette valeur est-elle cohérente avec la polarité proposée ?

II. Étude de la pile

- On fait débiter la pile dans un conducteur ohmique.
 - Compléter le schéma donné au départ.
 - Préciser sur ce schéma le sens du courant et le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur.
- Comment varie la concentration des ions positifs dans chacun des béchers ?
En déduire l'évolution du quotient réactionnel Q_r .
- Sachant que la masse des électrodes ne limite pas la réaction, pour quelle raison la pile s'arrêtera-t-elle de débiter ? Quelle est alors la valeur numérique de Q_r ?
- La réaction est considérée comme totale.
 - Calculer l'avancement maximal x_{\max} de la réaction.
 - Quelle relation existe-t-il entre x_{\max} et la quantité de matière d'électrons qui a circulé ?
 - En déduire la quantité totale d'électricité fournie par cette pile.

Corrigé commenté

1. 1. Le schéma est représenté ci-contre.

⋯→ Tout ce qui concerne le nickel est du côté +, ce qui concerne le zinc du côté - ; le pont salin relie les deux béchers.

2. a. ⋯→ Les électrons partent du pôle -, c'est donc le zinc qui les fournit.

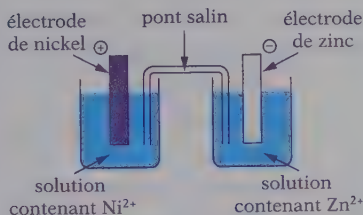
Alors, au pôle - : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$ et au pôle + : $\text{Ni}^{2+} + 2 e^- = \text{Ni}$.

b. Au pôle -, il y a perte d'électrons : c'est une oxydation ; au pôle +, c'est une réduction.

c. ⋯→ Il suffit d'ajouter les deux demi-équations (car il y a le même nombre d'électrons échangés).

On obtient : $\text{Ni}^{2+} + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}$.

d. On a, d'après la définition de Q_r , $Q_i = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Ni}^{2+}]_i} = \frac{5,0 \cdot 10^{-2}}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 1,0$. On constate que : $Q_r < K$.

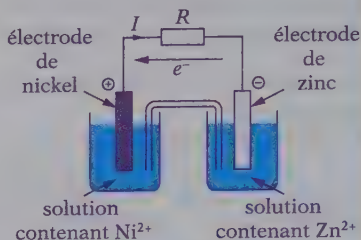


Donc d'après les critères d'évolution : le système va évoluer dans le sens où la réaction est écrite de façon à atteindre l'équilibre. Ce qui confirme la polarité proposée.

II. 1. a. Pour faire débiter la pile, il faut ajouter un fil entre les deux électrodes.

... Il ne faut pas oublier que les électrons ne peuvent circuler que dans le circuit extérieur.

b. On sait alors que le courant I va du pôle + vers le pôle - de la pile, dans le circuit extérieur (ici le fil), et que les électrons vont en sens contraire de I .



2. D'après l'équation de la réaction, les ions Ni^{2+} sont des réactifs, donc ils disparaissent au cours de la réaction et leur concentration diminue.

En revanche, les ions Zn^{2+} sont des produits, donc leur concentration augmente.

Donc d'après l'expression donnée au **I. 2. d.**, Q_r augmente.

3. La pile arrêtera de débiter quand la réaction ne se fera plus, donc quand on aura atteint l'équilibre. Alors $Q_r = K$.

... Tant qu'elle débite, la pile est dans un état hors équilibre. Quand elle arrête de débiter, elle est à l'équilibre.

4. a. On s'intéresse à la demi-réaction qui limite la réaction : $\text{Ni}^{2+} + 2 e^- = \text{Ni}$.

... En effet, il est dit dans l'énoncé que la masse des électrodes ne limite pas la réaction.

	Ni^{2+}	$2 e^-$	Ni
$x = 0$	$C \cdot V = 5,0 \cdot 10^{-3}$	0	n
x	$5,0 \cdot 10^{-3} - x$	$2x$	$n + x$

Ni est limitant donc $5,0 \cdot 10^{-3} - x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.

b. Chaque fois qu'une mole de Ni^{2+} disparaît, 2 mol d'électrons sont échangés.

Donc pour x_{max} mol de Ni^{2+} qui disparaissent, on a :

$$n \text{ (électrons échangés)} = 2 x_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

c. Alors la quantité d'électricité $Q = n \text{ (électrons échangés)} \times F$
 $= 1,0 \cdot 10^{-2} \times 96\,500 = 970 \text{ C.}$

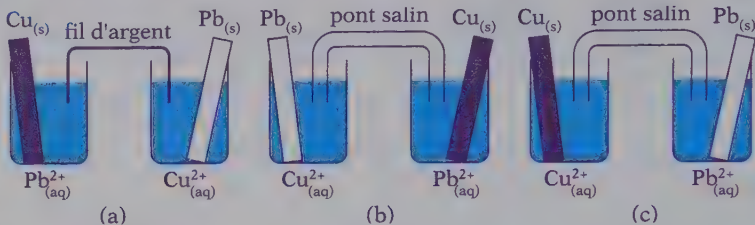
⚡ Il ne faut pas oublier que le faraday est la quantité d'électricité échangée par une mole d'électrons.

EXERCICES

[Corrigés p. 221]

Pour tous les exercices suivants :
on rappelle que le faraday $F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- 1** ^{*} Parmi les schémas a, b, c suivants, indiquer celui qui permet de réaliser une pile.



- 2** ^{*} La réaction : $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}} + \text{Fe}_s = \text{Fe}^{2+}_{\text{aq}} + \text{Cu}_s$ a une constante d'équilibre $K = 1,0 \cdot 10^{26}$.

On trempe un fil d'argent dans une solution de volume 100 mL contenant de la poudre de fer, du sulfate de cuivre à la concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et du sulfate de fer à la concentration $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. Définir, puis calculer le quotient de réaction initial.
2. En déduire le sens d'évolution spontanée de la réaction.

- 3** ^{*} Soit une pile mettant en jeu les couples Fe^{2+}/Fe et Ag^+/Ag . Si l'on branche un ampèremètre entre les lames de fer et d'argent, on constate que le courant circule de l'argent vers le fer.

1. Quelle est la polarité de cette pile ?
2. Donner le symbole de la pile.
3. Quelles sont les réactions qui se produisent à chaque électrode ?
4. En déduire le nom de chaque électrode. Justifier.
5. Quelle est la réaction globale qui se produit dans la pile ?

4 **☆☆** On réalise une pile à partir des deux demi-piles suivantes :

- une lame d'aluminium de 54 g trempant dans une solution de 200 mL de chlorure d'aluminium de concentration $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- une lame de zinc de 26 g trempant dans une solution de 200 mL de sulfate de zinc de concentration $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La constante d'équilibre de la réaction $3 \text{Zn}_{\text{aq}}^{2+} + 2 \text{Al}_{\text{s}} = 2 \text{Al}_{\text{aq}}^{3+} + 3 \text{Zn}_{\text{s}}$ est $K = 3,0 \cdot 10^{91}$.

1. Déterminer le quotient de réaction au départ et en déduire la réaction qui se produit dans la pile.
2. Identifier l'anode et la cathode et écrire les équations des réactions qui s'y produisent.
3. Identifier les pôles + et – et symboliser cette pile.
4. Déterminer l'avancement maximal de la réaction et en déduire la quantité maximale d'électricité que peut débiter cette pile.
5. Déterminer sa durée maximale de fonctionnement si elle débite un courant d'intensité constante $I = 100 \text{ mA}$.
On donne les masses molaires : $M(\text{Al}) = 27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5 **☆☆** On place dans un bécher une solution de bromure de zinc de concentration $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équation de la réaction qui doit se produire est : $\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+} + 2 \text{Br}_{\text{aq}}^{-} = \text{Br}_{2\text{aq}} + \text{Zn}_{\text{s}}$. La constante de cette réaction est $K = 2,2 \cdot 10^{-25}$.

Montrer que, pour que cette réaction se fasse, il faut la forcer.

6 **☆☆** On effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de cuivre II, contenue dans un tube en U, dans lequel plongent des électrodes en graphique inattaquables.

1. Un dégagement de dichlore apparaît à une électrode et du cuivre se dépose sur l'autre.
 - a. Donner les équations des réactions qui se produisent.
 - b. Préciser à quelle électrode elles se produisent.
 - c. Donner l'équation de la réaction globale.

2. L'électrolyseur est parcouru par un courant d'intensité constante égale à 2,0 A pendant une heure.

a. Déterminer l'avancement de la réaction au bout d'une heure.

b. En déduire la masse de cuivre formé et le volume de dichlore dégagé au bout d'une heure.

On donne la masse molaire du cuivre $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et le volume molaire des gaz $V_M = 25 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

7



On réalise le montage représenté sur la figure ci-contre. Le générateur de tension continue permet de faire circuler un courant électrique d'intensité I .

1. L'interrupteur est fermé. On observe alors, sur l'électrode de fer, la formation d'un dépôt métallique.

a. Représenter le sens de circulation des porteurs de charge dans les fils de connexion.

b. Écrire la demi-équation se produisant à l'électrode de fer. Cette électrode est-elle l'anode ou la cathode ? Justifier.

c. Quel est l'intérêt pratique de ce dépôt métallique sur l'électrode de fer ?

d. Comment évolue la masse de l'électrode de zinc ? Justifier la réponse en écrivant la demi-équation qui se produit à l'électrode de zinc.

2. Le générateur délivre une intensité du courant $I = 0,5 \text{ A}$ pendant $\Delta t = 10 \text{ min}$.

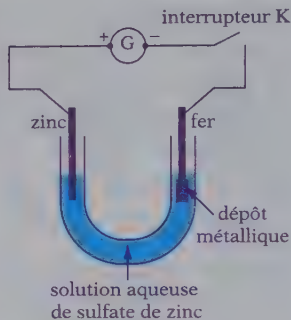
a. Montrer que l'équation correspondant au bilan de l'électrolyse peut s'écrire : $Zn_{\text{anode, (s)}} + Zn_{\text{(aq)}}^{2+} = Zn_{\text{(aq)}}^{2+} + Zn_{\text{cathode, (s)}}$. Cette électrolyse est dite « à anode soluble ».

b. Calculer la quantité d'électricité Q échangée pendant 10 min. En déduire la quantité de matière d'électrons échangée n_e .

c. Quelle relation existe-t-il entre la quantité de matière de zinc ayant disparu $n_{Zn, \text{disp}}$ et la quantité de matière n_e d'électrons qui a circulé ?

d. Calculer la variation de masse de l'électrode de zinc.

On donne la masse molaire du zinc $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



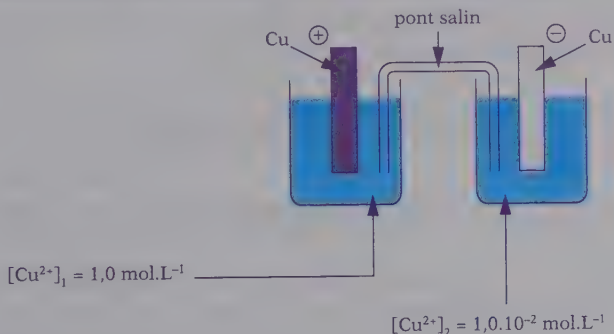
8

On considère une pile constituée de deux électrodes de cuivre plongeant chacune dans des solutions de sulfate de cuivre de concentrations différentes.

Chaque solution a pour volume $V = 100 \text{ mL}$ et la concentration initiale des ions positifs est : $[\text{Cu}^{2+}]_1 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Cu}^{2+}]_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Équations des réactions

a. Écrire les demi-équations des réactions se produisant aux électrodes en accord avec la polarité donnée sur la figure ci-dessous.



b. Donner le nom de chaque demi-réaction.

c. Écrire l'équation de la réaction s'effectuant dans la pile. Pour la réaction considérée, la constante d'équilibre vaut $K = 1$.

2. Évolution de la pile

a. Calculer la valeur du quotient réactionnel initial $Q_{r,i}$.

b. Cette valeur est-elle cohérente avec la polarité proposée ?

c. Que peut-on dire des concentrations finales quand l'équilibre est atteint ?

EXERCICES

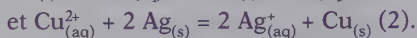
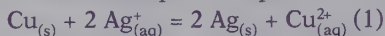
EXERCICES TYPE BAC

[Corrigés p. 224]

9 Étude de la pile cuivre-argent

5 points ; durée : 50 min – D' après Liban, juin 2003

À partir des couples oxydant/réducteur $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+}/\text{Ag}_{(\text{s})}$, on peut envisager deux transformations dont les réactions peuvent être schématisées par les équations suivantes :



Les constantes d'équilibre de ces réactions sont $K_1 = 2,1 \cdot 10^{15}$ et $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-16}$.

I. Transformation chimique spontanée par transfert direct d'électrons

Un élève réalise l'expérience dont le protocole est donné ci-dessous :

– Verser dans un bécher un volume $V_1 = 50$ mL de solution de sulfate de cuivre (II) de concentration molaire $C_1 = 1,0$ mol.L⁻¹ et un volume $V_2 = 50$ mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent de concentration molaire $C_2 = 0,50$ mol.L⁻¹. La solution de sulfate de cuivre est bleue, celle de nitrate d'argent incolore.

– Plonger un fil d'argent et ajouter 3 g de poudre de cuivre de couleur rouge.

– Agiter.

– Filtrer la solution obtenue et observer sa couleur.

L'élève note dans son compte rendu de TP : « On observe un léger dépôt gris et une intensification de la coloration bleue ».

1. Parmi les deux réactions possibles, quelle est celle associée à la transformation chimique du système ?

2. Déterminer les concentrations initiales des ions en solution, puis calculer le quotient de réaction initial et, en appliquant le critère d'évolution spontanée, montrer que le sens d'évolution prévu est compatible avec les observations expérimentales de l'élève.

II. Constitution et fonctionnement de la pile cuivre-argent en circuit fermé

On dispose d'un fil de cuivre, d'un fil d'argent, d'une solution de sulfate de cuivre (II) de volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ et de concentration molaire $C_1 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, d'une solution de nitrate d'argent de volume $V_2 = 50 \text{ mL}$ et de concentration molaire $C_2 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'un papier imbibé de nitrate de potassium pouvant constituer un pont salin.

1. Faire un schéma de la pile réalisable avec le matériel donné ci-dessus.
2. On observe dans le circuit extérieur le passage d'un courant électrique de l'électrode d'argent vers l'électrode de cuivre.
 - a. Préciser sur votre schéma le sens de circulation des électrons dans le circuit et la polarité des électrodes.
 - b. Écrire les équations des réactions ayant lieu à chaque électrode.
 - c. Écrire l'équation de la réaction associée à la transformation ayant lieu dans la pile.
 - d. La pile cuivre-argent en fonctionnement est-elle un système dans l'état d'équilibre ou hors équilibre? Justifier en utilisant le critère d'évolution spontanée.

10 Électrolyse de l'eau

2,5 points ; durée : 30 min – D'après Afrique, juin 2005

La production de dihydrogène en vue d'une utilisation énergétique semble avoir de l'avenir, que ce soit avec les piles à combustibles ou les moteurs à combustion interne.

Le dihydrogène peut être produit par électrolyse. L'objet de cet exercice est d'en étudier la production.

Dans l'industrie, on utilise de l'eau pure afin d'éviter que des impuretés perturbent le fonctionnement de l'électrolyse. La cellule d'électrolyse (ou électrolyseur) est constituée de deux électrodes (cathode et anode) et d'un électrolyte; un générateur de tension continue maintient une tension de l'ordre de 2 V permettant d'avoir une intensité du courant électrique de plusieurs kiloampères.

L'équation de la réaction qui a lieu est : $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} = 2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$.

1. Étude de l'électrolyse

- a. La réaction qui a lieu dans l'électrolyseur est-elle une réaction spontanée? Justifier la réponse.

- b.** Les couples d'oxydoréduction qui participent à l'électrolyse sont $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ et $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$. Écrire la demi-équation électronique correspondant à la formation du dihydrogène.
- c.** À quelle électrode se dégage le dihydrogène: cathode ou anode? Justifier la réponse.
- d.** À quel pôle du générateur cette électrode est-elle branchée?

2. Intensité du courant dans l'électrolyseur

À l'instant $t_0 = 0$, on démarre l'électrolyse. On cherche l'intensité I du courant qui circule dans l'électrolyseur et qui permet d'avoir une production horaire de dihydrogène de 5 m^3 .

À un instant t , la valeur absolue de la charge électrique Q transportée dans l'électrolyseur est donnée par la relation $Q = I \Delta t$, avec $\Delta t = (t - t_0)$.

a. On considère la demi-équation électronique correspondant à la formation du dihydrogène. On appelle x l'avancement à l'instant t de la formation du dihydrogène. Donner la relation entre la quantité de matière de dihydrogène formée $n(\text{H}_2)$ et l'avancement x .

b. Donner la relation entre la quantité d'électrons mise en jeu n_e et l'avancement x .

c. Donner l'expression de la valeur absolue de la charge électrique Q à l'instant t , en fonction de l'avancement x .

d. En utilisant les relations précédentes, montrer que l'intensité I du courant qui a circulé dans l'électrolyseur pour produire la quantité de

matière de dihydrogène $n(\text{H}_2)$ est: $I = \frac{2F \cdot n(\text{H}_2)}{\Delta t}$; avec F , le faraday,

représentant la charge électrique transportée par une mole d'électrons.

e. Dans les conditions de l'électrolyse, le volume molaire des gaz est: $V_{\text{molaire}} = 25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Calculer la valeur de l'intensité I du courant qui circule dans l'électrolyseur quand le débit horaire de dihydrogène est de 5 m^3 .

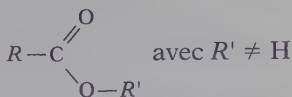
Estérification Hydrolyse

Les esters

Ce sont des composés odorants que l'on trouve dans les fruits et les fleurs. Ils sont utilisés comme arômes alimentaires et dans la fabrication des parfums.

1 Formule générale

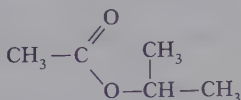
Les esters sont des dérivés des acides carboxyliques dans lesquels l'hydrogène du groupe OH est remplacé par une chaîne carbonée.



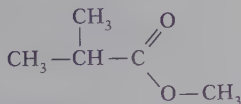
2 Nomenclature

Le nom de l'ester est obtenu à partir du nom de l'acide carboxylique : le mot acide est supprimé et la terminaison « oïque » est remplacé par « oate » suivi du nom du groupement alkyle correspondant à R' .

Exemples :



éthanoate de méthyle



méthylpropanoate de méthyle

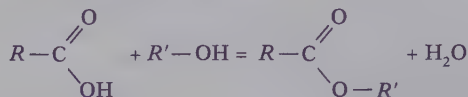


Synthèse des esters : estérification

1 Réaction d'estérification

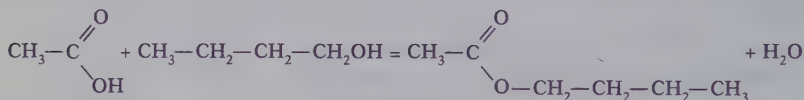
L'estérification est la réaction d'un acide carboxylique sur un alcool; elle conduit à la formation d'un ester et de l'eau.

L'équation-bilan de la réaction est donc :



2 Étude expérimentale de la réaction d'estérification

On réalise la réaction entre l'acide acétique ou acide éthanoïque et le butan-1-ol :



a. Expérience

Pour étudier la cinétique de cette réaction, on mélange, à une date que l'on prend égale à $t = 0$, 10 mL d'acide et 16 mL d'alcool.

● $V = 10$ mL d'acide acétique (de densité 1,05 ou de masse volumique $1,05 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$):

$$\text{On a donc : } n(\text{acide}) = \frac{m(\text{acide})}{M(\text{acide})} = \frac{1,05 \times 10}{60} = 0,175 \text{ mol.}$$

● $V' = 16$ mL de butan-1-ol (de densité 0,81 ou de masse volumique $0,81 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$).

$$\text{On a donc : } n(\text{alcool}) = \frac{m(\text{alcool})}{M(\text{alcool})} = \frac{0,81 \times 16}{74} = 0,175 \text{ mol.}$$

On a ainsi réalisé un mélange **équimolaire** ($n(\text{acide}) = n(\text{alcool})$).

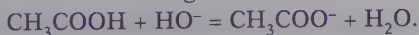
On prélève alors des volumes $V_p = 2$ mL du mélange réalisé précédemment, que l'on place dans des tubes numérotés de 1 à 8. On ferme chaque tube par un condenseur à air (pour éviter que les corps ne s'évaporent) et on les place dans un bain-marie dont la température est maintenue constante (environ $100\text{ }^\circ\text{C}$). Ainsi, dans chaque tube, les quantités d'acide et d'alcool initiales sont $n = \frac{0,175}{26} \times 2 = 13,5 \cdot 10^{-3}$ mol.

Le tableau d'avancement de la réaction est donc :

	Acide	Alcool	Ester	Eau
$x = 0$	$13,5 \cdot 10^{-3}$	$13,5 \cdot 10^{-3}$	0	0
x	$13,5 \cdot 10^{-3} - x$	$13,5 \cdot 10^{-3} - x$	x	x

Pour déterminer x à un instant t donné, on verse le contenu d'un tube dans un bécher contenant de l'eau froide (pour arrêter la réaction), et on dose l'acide restant avec une solution de soude de concentration $C_B = 1,0$ mol.L⁻¹ en présence de phénolphaléine.

La réaction qui a lieu lors du dosage est :



Lorsque la phénolphaléine vire, le volume de soude ajouté est V_e . On a alors atteint l'équivalence et les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques : n (acide restant) = n (soude) = $C_B \cdot V_e$.

Connaissant n (acide restant), on peut en déduire x , car on a :

n (acide restant) = $13,5 \cdot 10^{-3} - x$, donc $x = 13,5 \cdot 10^{-3} - n$ (acide restant).

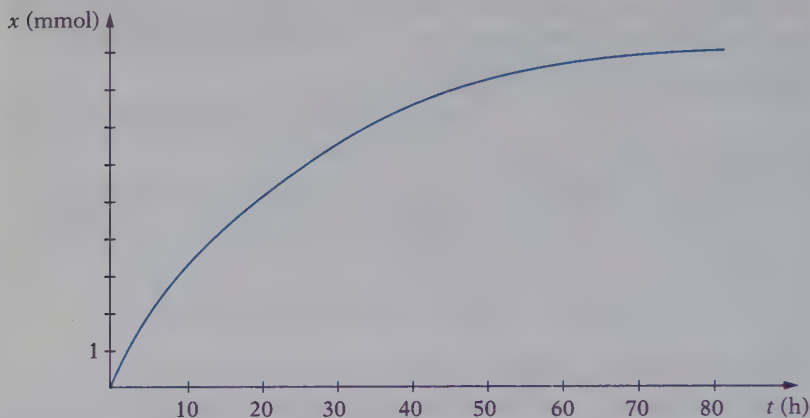
b. Résultats

On obtient le tableau de mesures suivant :

n° tube	-	1	2	3	4	5	6	7	8
t (h)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
V_e (mL)	-	10,2	8,3	7,0	6,0	5,3	4,7	4,6	4,5
n (mmol)	-	10,2	8,3	7,0	6,0	5,3	4,7	4,6	4,5
x (mmol)	0	3,3	5,2	6,5	7,5	8,2	8,8	8,9	9,0

c. Courbe

Grâce aux résultats obtenus, on trace la courbe donnant $x = f(t)$.



d. Conclusion

● La réaction d'estérification est **très lente** puisque, même lorsque la température est élevée (100 °C), il faut une centaine d'heures pour que le mélange n'évolue plus.

● D'autre part, si la réaction avait été totale, on aurait eu $x_{\max} = 13,5 \cdot 10^{-3}$ mol. Or l'expérience montre que l'on a $x_{\text{final}} = 9,0 \cdot 10^{-3}$ mol.

Le taux d'avancement final est donc : $\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\max}} = \frac{9,0 \cdot 10^{-3}}{13,5 \cdot 10^{-3}} = 0,67 = 67 \%$.

$\tau < 100 \%$, c'est une réaction **limitée**. (Le taux d'avancement final est aussi le **rendement** de la réaction.)

Remarque : Si on ajoute dans le mélange réactionnel un peu d'acide sulfurique, on obtiendra le même rendement mais beaucoup plus rapidement. On dit que **l'acide sulfurique catalyse la réaction d'estérification** (voir chapitre 8).

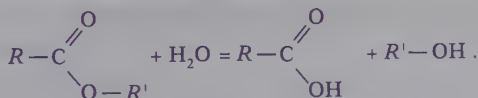
Hydrolyse des esters

On sait qu'une réaction est limitée par sa réaction inverse. Dans le cas de l'estérification, la réaction inverse est appelée hydrolyse des esters.

1 Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse des esters est la réaction d'un ester avec l'eau qui conduit à la formation d'un acide carboxylique et d'un alcool.

L'équation-bilan de la réaction est donc :



2 Étude expérimentale de la réaction d'hydrolyse

Une étude du même type que pour l'estérification, mais dans laquelle on dose l'acide formé, montrerait que, comme l'estérification, l'hydrolyse est une réaction **lente** et **limitée** (si on part d'un mélange équimolaire eau-ester, le rendement est de 33 %).

Remarque : De la même façon, si on ajoute dans le mélange réactionnel un peu d'acide sulfurique, on obtiendra le même rendement mais plus rapidement. **L'acide sulfurique catalyse aussi la réaction d'hydrolyse.**

IV

Équilibre estérification-hydrolyse

1 Constante d'équilibre

Considérons l'équilibre : acide + alcool = ester + eau.

Sa constante d'équilibre est : $K = \frac{[\text{ester}]_e \cdot [\text{eau}]_e}{[\text{acide}]_e \cdot [\text{alcool}]_e}$.

Attention : Ici, l'eau intervient dans K car ce n'est pas le solvant.

2 Facteurs influençant l'équilibre

a. La nature des réactifs

Pour un mélange **équimolaire** d'acide et d'alcool, le rendement dépend de la classe de l'alcool utilisé : 67 % pour un alcool primaire, 60 % pour un alcool secondaire et 5 % pour un alcool tertiaire.

b. Les quantités initiales des réactifs

Le rendement augmente lorsqu'un réactif est en excès.

Remarque : Pour améliorer le rendement, on peut aussi éliminer un des produits au fur et à mesure qu'il se forme.

Attention : La température et l'ajout d'acide sulfurique ne modifient pas l'équilibre : ils permettent seulement de l'atteindre plus rapidement.

V

Contrôle de la transformation par les réactifs

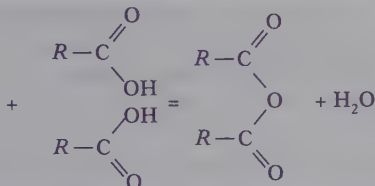
On vient de voir que l'évolution d'un système (acide-alcool-eau-ester) dépend de sa constante d'équilibre et des conditions initiales. On peut, si l'un des réactifs est en excès, approcher de l'avancement maximal. Mais on ne peut pas l'atteindre.

Nous allons voir ici que le changement de réactif peut permettre une réaction totale.

1 Action d'un anhydride d'acide sur un alcool

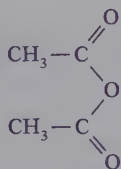
a. Les anhydrides d'acide

Ce sont des dérivés des acides carboxyliques résultant de l'élimination d'une molécule d'eau entre deux acides carboxyliques.



Leur nom est obtenu en remplaçant, dans le nom de l'acide, le mot *acide* par le mot *anhydride*.

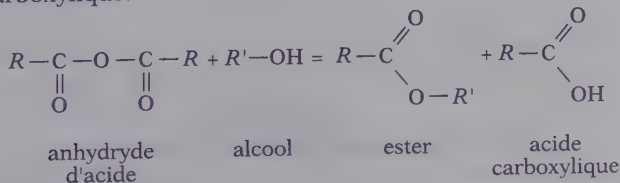
Ex. : L'anhydride éthanoïque.



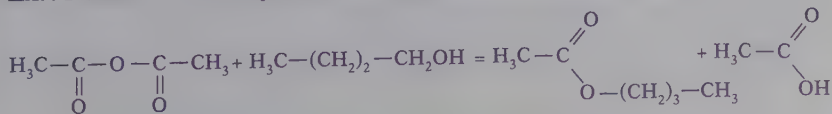
Attention : Il faut manipuler les anhydrides sous la hotte, avec des gants et des lunettes, et surtout avec de la verrerie bien sèche.

b. Réaction entre un anhydride d'acide et un alcool

Si, dans la réaction d'estérification, lente et limitée, on remplace l'acide par l'anhydride d'acide correspondant, la réaction devient **totale et rapide**. On obtient alors le même ester qu'avec l'acide, mais l'eau est remplacée par l'acide carboxylique.



Ex. : Réaction de l'anhydride éthanoïque avec le butan-1-ol

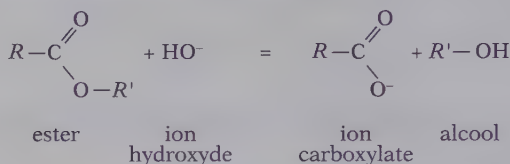


2

Hydrolyse basique des esters ou saponification

a. La réaction d'hydrolyse basique

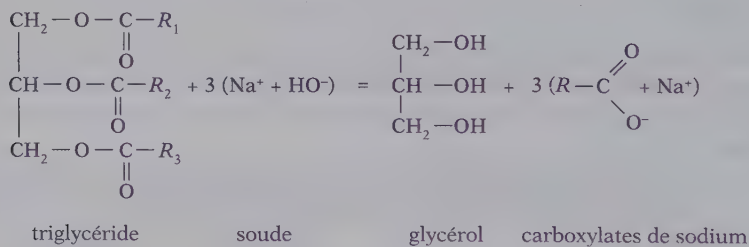
Si, dans l'hydrolyse lente et limitée, on remplace l'eau par une solution d'hydroxyde de sodium concentrée, la réaction est **rapide** et devient **totale**. On obtient alors le même alcool mais comme on est en milieu basique, on obtient l'ion carboxylate au lieu d'obtenir l'acide.



b. Application à la fabrication des savons

Les savons sont des carboxylates de sodium (savon dur, dit « de Marseille ») ou de potassium (savon mou dit « noir ») obtenus par saponification des corps gras ou **triglycérides** (c'est-à-dire des triesters du glycérol) par la soude (ou hydroxyde de sodium : NaOH) ou la potasse (ou hydroxyde de potassium KOH).

Ainsi, en présence de soude, on a la réaction :



D'autre part, pour que le triglycéride, corps gras, puisse se mélanger à la solution aqueuse de soude et réagir avec elle, on ajoute de l'éthanol car les triglycérides et la soude sont solubles dans l'éthanol.

c. Propriétés des savons

Dans l'eau, le carboxylate de sodium se dissout selon la réaction : $\text{RCOONa} = \text{RCOO}^- + \text{Na}^+$.

La solution est donc basique (car RCOO^- est la base conjuguée de RCOOH).

Remarques : Dans des eaux trop riches en ions calcium et magnésium (eau dure) ou dans l'eau de mer (riche en ions sodium), cette réaction est très limitée, donc le savon ne peut agir.

Ainsi, les savons ne sont pratiquement pas solubles dans l'eau salée. On utilise cette propriété pour les récupérer. On verse la solution contenant le savon dans de l'eau très salée, le savon reste en surface : c'est l'opération de **relargage**.

Dans des eaux acides, l'ion RCOO^- peut reformer l'acide RCOOH et, là encore, le savon ne pourra pas agir.

En effet, c'est l'ion carboxylate RCOO^- qui possède des propriétés détergentes.

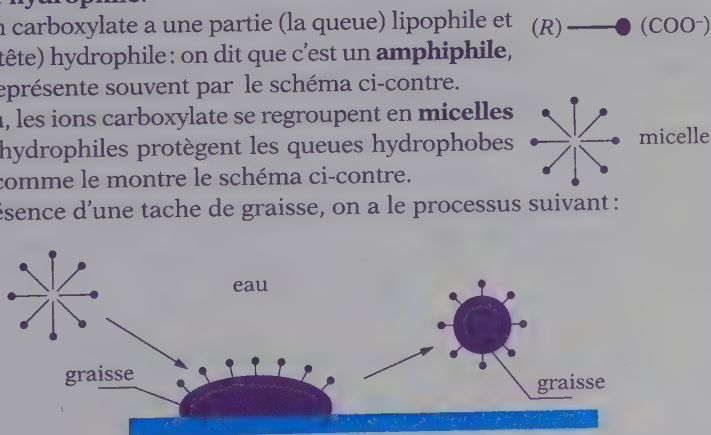
La chaîne carbonée $R-$, souvent longue, est insoluble dans l'eau : on dit qu'elle est **hydrophobe** ; en revanche, elle a des affinités pour les graisses : on dit qu'elle est **lipophile**.

Inversement, la partie ionique $-\text{COO}^-$ est très soluble dans l'eau, on dit qu'elle est **hydrophile**.

Ainsi, l'ion carboxylate a une partie (la queue) lipophile et l'autre (la tête) hydrophile : on dit que c'est un **amphiphile**, que l'on représente souvent par le schéma ci-contre.

Dans l'eau, les ions carboxylate se regroupent en **micelles** (les têtes hydrophiles protègent les queues hydrophobes de l'eau) comme le montre le schéma ci-contre.

Et, en présence d'une tache de graisse, on a le processus suivant :



VI Chauffage à reflux

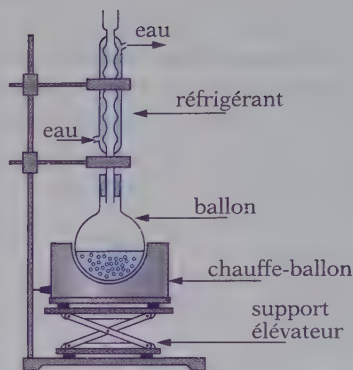
Lors de l'estérification et de la saponification, il faut faire chauffer les réactifs pour accélérer la réaction. On utilise alors un montage dit « chauffage à reflux », comme celui représenté ci-contre.

Ce montage comporte un ballon dans lequel on place le mélange réactionnel et quelques grains de pierres ponce. Le ballon est mis dans un chauffe-ballon.

On ferme le ballon par un réfrigérant à boules (car un réfrigérant droit offre moins de surface de contact pour la réfrigération) dans lequel circule de l'eau froide (du bas vers le haut). Attention, le réfrigérant n'est pas fermé car cela pourrait provoquer des surpressions.

Utilité d'un tel montage : Il permet de chauffer le mélange réactionnel tout en évitant que les corps ne s'évaporent.

Rôle des grains de pierre ponce : Ils permettent d'homogénéiser le mélange et de réguler l'ébullition.



MÉTHODE

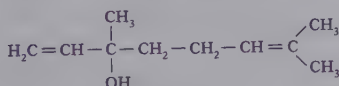
Exercice type commenté

D'après Amérique du Sud, novembre 2004

Énoncé

Le parfum à odeur de lavande, ou acétate de linalyle, utilisé pour parfumer le savon est une espèce chimique présente dans l'essence naturelle de lavande. Mais il peut aussi être préparé au laboratoire par action de l'acide acétique (ou éthanoïque) sur le linalol.

À température ordinaire, le linalol se présente sous forme d'un liquide incolore et odorant de formule semi-développée :



Données :

Espèce chimique	Acétate de linalyle	Linalol	Acide acétique	Anhydride acétique
Densité	0,80	0,87	1,05	1,08
Température d'ébullition	220 °C	199 °C	118 °C	139,5 °C
Masse molaire	196 g.mol ⁻¹	154 g.mol ⁻¹	60 g.mol ⁻¹	102 g.mol ⁻¹

1. Recopier la formule semi-développée du linalol et entourer le groupe caractéristique de la fonction alcool.
2. À quelle famille l'acétate de linalyle appartient-il ?
3. En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction correspondant à la préparation de l'acétate de linalyle. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?
4. On utilise un mélange équimolaire de linalol et d'acide acétique en présence d'acide sulfurique.

On donne la valeur de la constante d'équilibre de la réaction $K = 3 \cdot 10^{-3}$.

Écrire l'expression du quotient de réaction à l'état initial Q_{ri} de la transformation. Justifier le sens d'évolution du système.

5. On utilise le montage représenté sur la figure 1 ci-contre :

a. Comment s'appelle ce montage ? Quel est son rôle ?

b. Indiquer le sens de circulation de l'eau en utilisant deux lettres a, b et c.

c. Quelles espèces sont présentes dans le ballon lorsque le système n'évolue plus ?

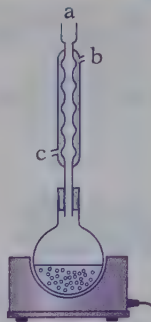


Figure 1

6. Une fois la transformation terminée, après refroidissement, on garde le ballon et son contenu et on change la partie supérieure du montage qui devient alors celui de la figure 2 ci-contre :

a. Comment appelle-t-on ce montage ? Quel est son rôle ?

b. À partir de 40 mL de linalol, on récupère 2,5 mL d'acétate de linalyle. Calculer le rendement de cette synthèse.

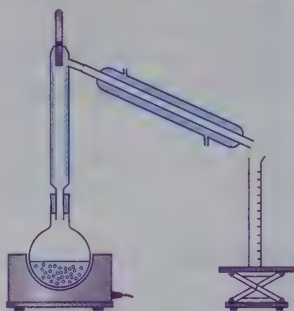


Figure 2

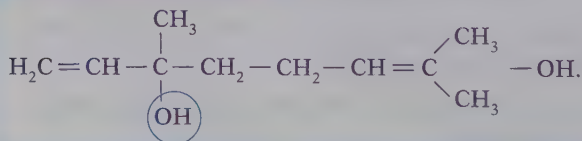
7. Le rendement dans ces conditions expérimentales est mauvais. D'autre part, le linalol est un produit très coûteux.

a. Que proposeriez-vous pour améliorer le rendement sans changer la nature des réactifs ?

b. Que proposeriez-vous pour améliorer le rendement en changeant l'un des réactifs ?

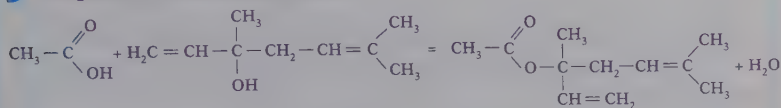
Corrigé commenté

1. Le groupe caractéristique des alcools est OH :



2. L'acétate de linalyle est obtenu à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool : c'est un ester.

3. L'équation de la réaction est :



Cette réaction est lente et limitée.

$$4. \text{ On a : } Q_{ri} = \frac{[\text{ester}]_0 \cdot [\text{eau}]_0}{[\text{acide}]_0 \cdot [\text{alcool}]_0} = \frac{0 \times 0}{[\text{acide}]_0 \cdot [\text{alcool}]_0} = 0.$$

... En effet, au départ, il n'y a ni ester ni eau.

On constate que : $Q_{ri} < K$, donc la réaction évolue dans le sens où elle est écrite.

5. a. Il s'agit d'un montage de chauffage à reflux.

b. L'eau circule de c vers b.

c. La réaction étant limitée, à la fin, les espèces présentes sont les produits, l'ester et l'eau, mais aussi les réactifs, l'acide acétique et l'alcool.

... Il ne faut pas oublier que, si la réaction est limitée, il reste des réactifs.

6. a. Il s'agit d'un montage de distillation fractionnée qui permet de séparer les corps. On récupère dans l'éprouvette le corps le plus volatil.

... On rappelle que le corps le plus volatil est celui qui a la température d'ébullition T_e la plus basse.

Donc on va d'abord récupérer l'eau ($T_e = 100 \text{ }^\circ\text{C}$) puis ce sera l'acide acétique ($T_e = 118 \text{ }^\circ\text{C}$) et, enfin, le linalol ($T_e = 199 \text{ }^\circ\text{C}$). Ainsi, il ne restera que l'ester dans le ballon.

b. On calcule la quantité de linalol introduite (qui est égale à la quantité d'acide car le mélange est équimolaire) :

$$n(\text{linalol}) = \frac{m}{M} = \frac{40 \times 0,87}{154} = 0,23 \text{ mol.}$$

On établit alors le tableau d'avancement :

	Acide	Alcool	Ester	Eau
$x = 0$	0,23	0,23	0	0
x	$0,23 - x$	$0,23 - x$	x	x
$x_{\max} = 0,23 \text{ mol}$	0	0	0,23	0,23

D'après le tableau, à la fin, $x_f = n(\text{ester}) = \frac{m}{M} = \frac{2,5 \times 0,80}{196} = 0,010 \text{ mol}$.

Or, le rendement n'est rien d'autre que le taux d'avancement final, soit :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{0,010}{0,23} = 0,043 = 4,3 \%$$

7. a. Si on garde les mêmes réactifs, pour avoir un meilleur rendement, il faut qu'un des réactifs soit en excès. Comme le linalol est coûteux, on utilisera un excès d'acide acétique.

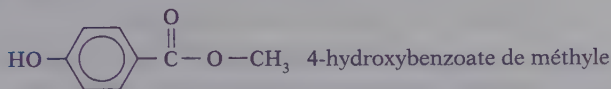
... Il ne faut pas oublier que chauffer ou ajouter un catalyseur permet d'obtenir plus vite la fin de la réaction, mais n'améliore pas le rendement.

b. On peut aussi remplacer l'acide acétique par l'anhydride éthanoïque. On obtiendra le même ester mais, dans ce cas, la réaction sera rapide et totale. Donc le rendement sera meilleur.

EXERCICES

[Corrigés p. 225]

- 1** [⊛] Une pommade, destinée à soigner divers traumatismes, contient la molécule suivante (notée E).



- Nommer les fonctions (autres que le cycle benzénique) présentes dans E.
- La synthèse de cette molécule est possible à partir d'un acide carboxylique A et d'un autre composé B.
 - Donner la formule semi-développée de A et nommer le composé B.
 - Écrire l'équation de cette réaction en utilisant les formules semi-développées.
 - Comment appelle-t-on une telle réaction ?
 - Sur le plan industriel, cette synthèse présente deux inconvénients. Lesquels ?

- 2** [⊛] [⊛] Il s'agit ici de préparer de l'acétate d'isoamyle ou éthanoate de 3-méthylbutyle.

Cet ester est utilisé comme arôme de banane dans certains sirops. Pour cela, on fait réagir 27,0 mL de 3-méthylbutan-1-ol et 35,0 mL d'acide acétique.

Composé	acide acétique	3-méthylbutan-1-ol	acétate d'isoamyle
Masse volumique	1,03 g.mL ⁻¹	0,81 g.mL ⁻¹	0,87 g.mL ⁻¹

- Écrire l'équation de la réaction qui se produit dans le ballon. Donner ses caractéristiques.
- Calculer les quantités de matière de chacun des réactifs. L'un est en excès, lequel ?
- Quelle masse d'ester obtiendrait-on si la réaction était totale ?

4. Après purification, on obtient 24 mL d'ester. Quel est le rendement de la manipulation ?

Les masses molaires sont : $M(\text{H}) = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3

Le formiate (ou méthanoate) d'éthyle est un ester à odeur de rhum, très peu soluble dans l'eau.

On veut le préparer par action d'un acide A sur un alcool B.

Données : densités respectives de A et B : $d_A = 1,2$ et $d_B = 0,79$.

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H = 1, C = 12 et O = 16.

1. Écrire l'équation de la synthèse de cet ester. Préciser les noms de A et B et les caractéristiques de la réaction.

2. Dans un ballon, on mélange 24,0 mL de A et un volume V_B de B.

a. Déterminer V_B pour que le mélange soit équimolaire.

b. On ajoute à ce mélange 1 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce, puis on réalise un chauffage à reflux. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

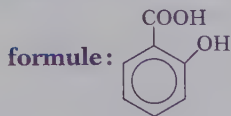
c. On obtient 14,0 g d'ester. Définir, puis calculer le rendement de la réaction.

3. On recommence l'expérience en adaptant au ballon un dispositif de distillation fractionnée permettant d'éliminer au fur et à mesure l'ester formé.

En justifiant la réponse, indiquer l'effet du dispositif sur le rendement de la réaction.

4

L'aspirine peut être synthétisée en laboratoire à partir de l'anhydride éthanoïque et de l'acide salicylique qui a pour



1. Écrire l'équation de cette synthèse.

2. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

3. Quelles sont les fonctions chimiques présentes dans l'aspirine ?

5 * * Les savons durs sont des carboxylates de sodium que nous représenterons par la formule générale RCOONa , où R est une chaîne carbonée linéaire comportant de 10 à 20 atomes de carbone.

Ils sont préparés par action de la soude (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium) sur les corps gras qui sont les triesters du glycérol dont la formule semi-développée est $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$.

1. Écrire la formule semi-développée d'un corps gras.
2. En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction entre un corps gras et la soude. Quel est son nom ?
3. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?
4. On prépare ce savon à partir d'huile d'olive, corps gras qui est principalement composé d'oléine. Après un chauffage à reflux des réactifs pendant 30 minutes, en présence d'éthanol qui permet d'homogénéiser le mélange, on refroidit le ballon, puis on verse le mélange dans une solution saturée de chlorure de sodium. Après quelques instants, le savon précipite en surface. On le filtre sous vide, on le rince à l'eau froide et on le sèche.

Données :

Nom de l'espèce chimique	oléine	oléate de sodium
Solubilité dans l'eau	très faible	faible
Solubilité dans l'eau salée saturée	très faible	très faible
Solubilité dans l'éthanol	très grande	très faible

L'eau, l'éthanol et le glycérol sont miscibles en toutes proportions. À l'aide du tableau, expliquer pourquoi on utilise l'eau salée.

6 * * * On utilise en parfumerie des esters odorants, en particulier le benzoate de méthyle de formule $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO} - \text{CH}_3$. On obtient celui-ci par une réaction d'estérification entre l'acide benzoïque et un alcool A en présence d'acide sulfurique.

On donne les masses molaires, en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

M (benzoate de méthyle) = 136 ; M (acide benzoïque) = 122 ;
 M (alcool A) = 32.

Constante d'équilibre K associée à cette estérification : $K = 4$.

1. Donner la formule semi-développée de l'acide benzoïque.
2. Écrire l'équation de la réaction d'estérification.
3. Dans le cas d'une estérification qui serait réalisée à partir d'un mélange équimolaire de réactifs (0,20 mol d'alcool A et 0,20 mol d'acide benzoïque) :
 - a. Dresser le tableau d'avancement correspondant à cette transformation chimique.
 - b. Écrire l'expression littérale du quotient de réaction à l'équilibre $Q_{\tau, \text{éq}}$, donner sa valeur et en déduire la valeur de l'avancement $x_{\text{éq}}$ à l'équilibre.
 - c. Exprimer le taux d'avancement final τ de cette réaction, puis le calculer.
4. On réalise un nouveau mélange initial (0,50 mol d'alcool A et 0,20 mol d'acide benzoïque). Calculer la valeur de l'avancement $x'_{\text{éq}}$ à l'équilibre (on aura à résoudre une équation du second degré). En déduire le taux d'avancement final.
5. Que peut-on conclure de l'influence des proportions initiales des réactifs sur le déplacement de l'équilibre ?

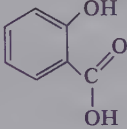
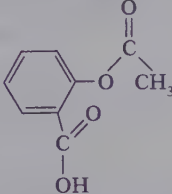
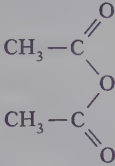
EXERCICES TYPE BAC

[Corrigés p. 228]

7 Hémisynthèse de l'aspirine

5 points ; durée : 1 h – Asie, juin 2005

Données :

	Acide salicylique	Acide acétylsalicylique (aspirine)	Anhydride éthanoïque ou acétique
Formule			
Masse molaire moléculaire (en g.mol ⁻¹)	138	180	102
Masse volumique (en g.mL ⁻¹)			1,08
Solubilité dans l'eau	peu soluble	peu soluble	
Solubilité dans l'éthanol	très soluble	soluble	

Réactivité de l'anhydride acétique avec l'eau : l'anhydride acétique réagit totalement et vivement avec l'eau en donnant l'acide acétique.

I. La molécule d'aspirine

Recopier la formule de la molécule d'aspirine ou d'acide acétylsalicylique ; entourer et nommer les groupes fonctionnels (ou caractéristiques) oxygénés présents dans cette molécule.

II. Étude de la préparation

Lors d'une séance de travaux pratiques, on envisage de préparer l'aspirine. Différents réactifs sont proposés aux élèves : acide acétique

E

X

E

R

C

I

C

E

S

T

Y

P

E

B

A

C

(ou éthanoïque), anhydride éthanoïque, acide salicylique. Un débat s'engage sur le choix à effectuer. Un groupe propose de faire réagir l'acide salicylique avec l'acide acétique.

1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation proposée, en utilisant les formules semi-développées.

2. L'avancement maximal peut-il être atteint ? Pourquoi ?

3. Donner un moyen d'augmenter l'avancement final en conservant les mêmes réactifs.

4. Après discussion, les élèves décident d'utiliser l'anhydride éthanoïque à la place de l'acide acétique.

a. Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation, en utilisant les formules semi-développées.

Ils se réfèrent au protocole suivant :

Hémisynthèse de l'aspirine réalisée sous hotte :

– Dans un ballon bien sec de 250 mL, introduire 13,8 g d'acide salicylique, environ 25 mL d'anhydride éthanoïque (alors en excès).

– Ajouter 10 gouttes d'acide sulfurique concentré.

– Adapter au ballon un réfrigérant à boules et chauffer à reflux au bain-marie pendant 15 minutes en agitant par intermittence.

Cristallisation du produit obtenu :

– Arrêter le chauffage, sortir le ballon du bain-marie et verser, sans attendre le refroidissement, de façon progressive, environ 30 mL d'eau distillée par le haut du réfrigérant. Prendre garde aux vapeurs chaudes et acides.

– Quand l'ébullition est calmée, ôter le réfrigérant après avoir arrêté la circulation d'eau et agiter jusqu'à l'apparition des premiers cristaux.

– Ajouter 50 mL d'eau glacée et placer le ballon dans un bain d'eau glacée pendant 5 minutes.

– Filtrer sur Buchner le contenu du ballon en tirant sous vide avec la trompe à eau ; rincer le ballon à l'eau distillée froide, verser dans le filtre.

– Laver les cristaux à l'eau distillée froide, essorer et les récupérer dans un erlenmeyer.

b. Pourquoi utiliser un ballon sec ?

c. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

d. Pourquoi chauffer ?

e. Quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ?

III. Étude quantitative de la réaction

Un groupe d'élèves a pesé 12,0 g de cristaux après séchage. Définir et calculer le rendement de la synthèse effectuée par ce groupe d'élèves.

8 Utilisons le beurre pour dissoudre une tache de graisse

4 points ; durée : 50 min – Centres étrangers, juin 2005

À travers les quatre parties abordées, nous allons essayer de comprendre les étapes de fabrication d'un savon à partir d'un morceau de beurre, dans le but de dissoudre une tache de graisse à la surface d'un tissu.

I. Fabrication d'un ester à partir d'un acide carboxylique

L'acide « butyrique », composé A, est un acide carboxylique de formule semi-développée $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$. Dans la nomenclature officielle, le nom de la molécule d'acide « butyrique » est l'acide butanoïque.

1. Nommer le groupe caractéristique de cette molécule et l'encadrer sur la formule semi-développée.
2. L'action de l'acide butyrique A sur un réactif B conduit à la formation de deux produits C et D.
C a pour formule $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.
 - a. Nommer le produit C. À quelle famille appartient-il ?
 - b. Écrire la formule semi-développée du réactif B et donner son nom.
 - c. Quelle est la nature du produit D ?

II. Synthèse d'un corps gras : la butyrine

La butyrine, appelée aussi tributyrate de glycéryle, est un corps gras (ou triester) présent dans le beurre. Cette molécule résulte de l'action de l'acide « butyrique » sur le glycérol.

Formule semi-développée du glycérol : $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$.

1. En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de synthèse de la butyrine.
2. On réalise et on chauffe le mélange suivant : une masse $m_1 = 39,6$ g d'acide « butyrique », une quantité de matière $n_2 = 0,150$ mol de glycérol, quelques pierres ponce.

E

X

E

R

C

I

C

E

S

T

Y

P

E

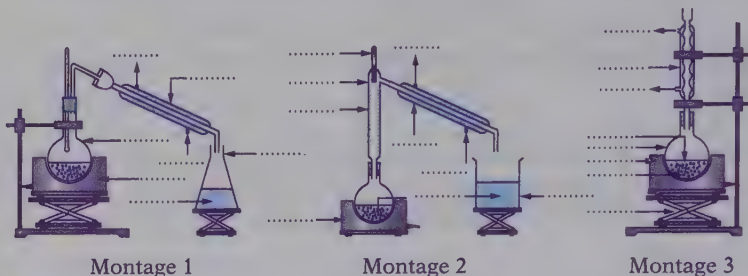
B

A

C

Données: $M(\text{glycérol}) = 92,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{acide butyrique}) = 88,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Le mélange est-il stœchiométrique ?

3. Parmi les montages (1), (2) et (3) suivants, lequel utiliseriez-vous pour réaliser cette synthèse ? Légénder le schéma du montage choisi.



4. On obtient une masse $m = 29,0 \text{ g}$ de butyrine. Calculer le rendement ρ de la réaction.

Donnée: $M(\text{butyrine}) = 302 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

III. Fabrication d'un savon mou à partir de beurre

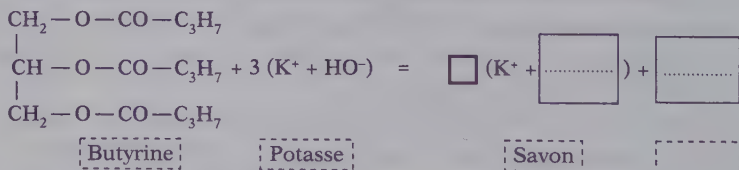
Le beurre contient plusieurs corps gras, l'oléine, la palmitine et la butyrine.

La butyrine représente 35 % en masse du beurre.

Nous n'étudierons que la réaction de fabrication du savon grâce à la butyrine. Pour cela, nous allons faire réagir 20 g de beurre avec un excès de potasse ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) concentrée.

Après 30 minutes de chauffage, on observe, après relargage, la formation d'un précipité jaune.

1. Nommer la réaction qui conduit à la formation du précipité observé et compléter son écriture, en remplissant les cadres.



Légendes des cadres à compléter :

- : formules semi-développées
 : nombre stœchiométrique
 : nom de l'espèce chimique

2. Donner deux caractéristiques de cette transformation à chaud.
3. En fait, le rendement après filtration n'est que de 85 %. Calculer la masse de savon ainsi produite à partir de la butyrine.
- Donnée : M (savon fabriqué à partir de la butyrine) = 126 g.mol^{-1} .

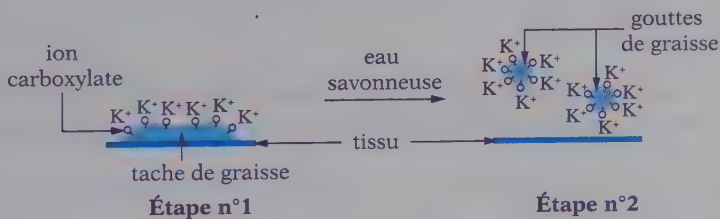
IV. Utilisation du savon fabriqué pour dissoudre une tache de graisse

Après élimination de l'excès de potasse, on souhaite étudier les qualités détergentes du savon sur une tache de graisse.

Le savon est composé d'ions carboxylate qui peuvent être modélisés des deux façons suivantes :



Le schéma ci-dessous représente une tache de graisse à la surface d'un tissu plongé dans l'eau savonneuse (étape n° 1) et sa dislocation par action du savon synthétisé précédemment (étape n° 2).



Les ions carboxylate modélisés ont été représentés, correctement orientés par rapport à l'eau et à la graisse, sur chacune des étapes n° 1 et n° 2.

En vous aidant du schéma précédent, identifier la propriété de chacune des deux parties de l'ion carboxylate modélisé.

Contrôle des transformations par catalyse

On sait que la concentration des réactifs et la température sont des facteurs cinétiques qui agissent sur la vitesse des réactions.

La catalyse est un autre moyen de modifier la vitesse des réactions mais elle permet aussi de sélectionner une réaction parmi plusieurs possibles.

I Généralités

1 Définition

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction sans en modifier le bilan global. (Il n'apparaît pas dans l'équation.)

2 Propriétés

- Un catalyseur permet d'obtenir plus rapidement l'état final, mais il ne le modifie pas. En aucun cas, il ne modifie le rendement.
- Un catalyseur agit en faible quantité.
- Un catalyseur est spécifique d'une réaction donnée. S'il catalyse une réaction, il catalyse aussi sa réaction inverse.

Catalyse homogène

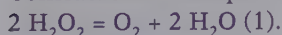
1 Définition

Si le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase, la catalyse est dite **homogène**.

Remarque : les corps en phase gazeuse forment une même phase, les liquides miscibles aussi ; les liquides non miscibles et les solides forment chacun leur propre phase.

2 Exemple

Considérons l'exemple de la décomposition de l'eau oxygénée :

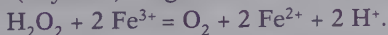


C'est une réaction lente.

Si on ajoute des ions ferriques (rouille) dans l'eau oxygénée, la solution devient verte et on observe un important dégagement de dioxygène. Quand ce dégagement cesse, la solution redevient rouille.

Deux réactions rapides se sont produites (à la place de la réaction lente de décomposition).

- Les ions ferriques (oxydant) réagissent avec l'eau oxygénée (réducteur) :



Il y a alors apparition de dioxygène et d'ion ferreux (verts).

- Les ions ferreux (réducteur) réagissent ensuite avec l'eau oxygénée (oxydant) :



Les ions ferriques sont régénérés et le bilan des deux réactions est la réaction (1).

On a donc remplacé une réaction lente par deux réactions rapides.

Remarque : On aurait pu montrer de la même façon que les ions ferreux catalysent la réaction.

Lors d'une catalyse homogène, le catalyseur participe à la réaction : consommé dans une première étape, il est régénéré dans une étape ultérieure.



Catalyse hétérogène

Si le catalyseur et les réactifs constituent des phases distinctes, la catalyse est dite **hétérogène**.

Généralement, le catalyseur est à l'état solide et les réactifs à l'état gazeux ou en solution.

C'est le cas, par exemple, des réactions d'hydrogénation des alcènes en présence de nickel.

Les processus mis en jeu par les catalyses hétérogènes sont très complexes, mais les observations ont montré que la réaction se produit à **la surface du catalyseur**. C'est pourquoi, en général, les surfaces de contact du catalyseur avec les réactifs sont les plus grandes possibles (poudres, toiles, mousses).

Les réactifs sont **adsorbés** par le catalyseur (c'est-à-dire retenus à la surface du catalyseur), ce qui facilite la rencontre des réactifs et la formation des produits, qui une fois formés sont **désorbés** (c'est-à-dire libérés par le catalyseur).



Catalyse enzymatique

Le milieu vivant est le siège de réactions biochimiques extrêmement rapides et sélectives qui se produisent grâce aux **enzymes**, véritables **catalyseurs biochimiques**.

Ainsi, l'hydrolyse de l'amidon en présence d'amylase (contenue dans la salive) peut se faire à 37 °C, en milieu neutre alors que, sans elle, l'hydrolyse de l'amidon nécessite une température très élevée et un milieu très acide.

MÉTHODE

Exercice type commenté

D'après sujet national, juin 1997

Énoncé

Pour décontaminer des lentilles de contact, on utilise de l'eau oxygénée H_2O_2 très diluée.

On se propose d'étudier la cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée en présence d'un catalyseur.

Pour cela, on utilise parallèlement deux catalyseurs : le platine solide ou une enzyme, la catalase, soluble en solution aqueuse.

1. Donner l'équation de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée sachant qu'il se forme du dioxygène et de l'eau.

2. Rappeler la définition d'un catalyseur. Préciser comment on qualifie chacune de ces deux catalyses. Justifier la réponse.

3. À l'instant $t = 0$, on introduit ces catalyseurs dans deux solutions d'eau oxygénée de même volume $V = 100 \text{ mL}$ et de même concentration $C_0 = 9,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et on détermine, à différents instants, la concentration en eau oxygénée restante dans la solution.

On a obtenu les courbes reproduites ci-après.

a. Définir la vitesse de la réaction, montrer que son expression en fonction de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ est $V_r = \frac{-1}{2} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$.

b. Comment évolue cette vitesse au cours du temps ? Pourquoi ?

4. Définir, puis déterminer le temps de demi-réaction pour chacune des deux expériences. Quel est le mode de décontamination le plus rapide ?

Figure 1 $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$
échantillon n°1 (platine)
 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (10^{-2} mol.L $^{-1}$)

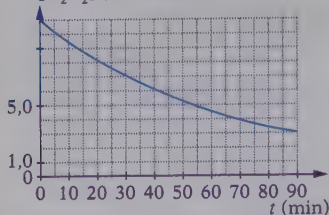
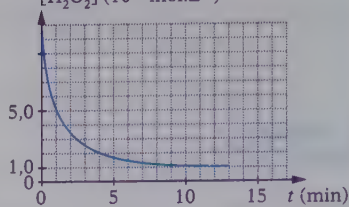


Figure 2 $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$
échantillon n°2 (catalase)
 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (10^{-2} mol.L $^{-1}$)



Corrigé commenté



2. Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction sans intervenir dans le bilan de la réaction.

La catalyse avec le platine solide est une catalyse hétérogène car le catalyseur est solide et l'eau oxygénée en solution.

La catalyse avec la catalase est une catalyse enzymatique car la catalase est une enzyme.

3. a. On a : $V_r = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$.

Or, le tableau d'avancement de la réaction est :

	$2 \text{H}_2\text{O}_2$	$2 \text{H}_2\text{O}$	O_2
$x = 0$	$C_0 \cdot V$	solvant	0
x	$C_0 \cdot V - 2x$	solvant	x

⚡ Ici, la courbe n'est pas $x = f(t)$, donc on ne peut pas appliquer directement la définition. Il faut commencer par chercher la relation entre x et $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Donc $[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{V} = \frac{C_0 V - 2x}{V}$, d'où $x = \frac{C_0 \cdot V - [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot V}{2}$.

Alors $\frac{dx}{dt} = \frac{-V}{2} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$.

⚡ En effet, $C_0 V$ est une constante, donc sa dérivée est nulle.

Et on a : $V_r = \frac{-1}{2} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$, avec : $\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$ pente de la tangente à la courbe $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$.

b. On constate que cette vitesse diminue au cours du temps. En effet, le réactif disparaît petit à petit, donc sa concentration diminue. Or, la concentration des réactifs est un facteur cinétique.

4. À la fin de la réaction, on a : $C_0 \cdot V - 2x_{\max} = 0$, donc $x_{\max} = \frac{C_0 \cdot V}{2}$.

À $t_{1/2}$, on a : $x = \frac{x_{\max}}{2} = \frac{C_0 \cdot V}{4}$,

d'où $[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{C_0 V - 2x_{\max}}{V} = \frac{C_0}{2} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

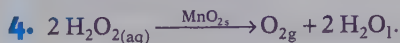
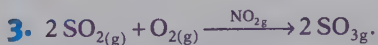
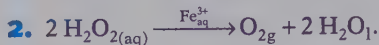
On lit sur le graphe 1 : $t_{1/2} = 45 \text{ min}$, et sur le graphe 2 : $t_{1/2} = 1 \text{ min}$. La catalyse avec la catalase est donc plus rapide que celle avec le platine.

... En effet, s'il faut moins de temps pour obtenir que la moitié des réactifs ait réagi, c'est que la réaction est plus rapide.

EXERCICES

[Corrigés p. 231]

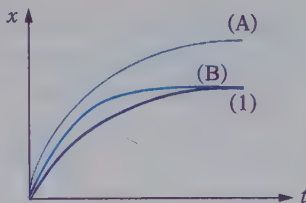
1 * Préciser, pour chacune des réactions suivantes, s'il s'agit d'une catalyse homogène ou hétérogène. Justifier.



2 * À la suite d'une séance de TP, des élèves ont obtenu la courbe (1) donnant l'avancement x d'une réaction en fonction du temps.

Le professeur demande alors de tracer, sur le même graphe, la courbe donnant $x = f(t)$ dans le cas où on aurait utilisé un catalyseur.

L'élève A propose la courbe (A), l'élève B propose la courbe (B). Lequel a raison ? Justifier.



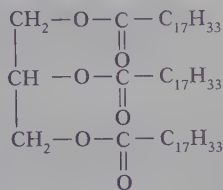
3 ** La synthèse d'un savon

Pour réaliser la synthèse d'un savon, on fait réagir de l'huile alimentaire avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude) en présence de chlorure de tétrabutylammonium. Le mélange est chauffé modérément. Le chlorure de tétrabutylammonium n'apparaît pas dans l'équation-bilan de la réaction.

1. Étude de la réaction de saponification

Une huile alimentaire est constituée de triglycérides.

On considère le triglycéride appelé oléine dont la formule semi-développée est donnée ci-contre.

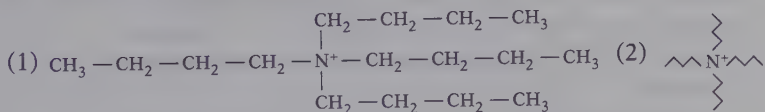


- Donner le nom et le nombre des groupes caractéristiques oxygénés présents dans la molécule d'oléine.
- Écrire l'équation-bilan de la réaction de saponification de l'oléine.
- Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

2. Rôle du chlorure de tétrabutylammonium

Une des difficultés rencontrées lors de la saponification provient du fait que l'huile n'est pas miscible à l'eau : on est en présence d'une phase aqueuse contenant l'ion hydroxyde et d'une phase organique contenant le triglycéride.

On cherche donc à « transférer » l'ion hydroxyde dans la phase organique. Pour cela, on ajoute du chlorure de tétrabutylammonium. La formule semi-développée de l'ion tétrabutylammonium est (1) et on le représente sous la forme (2) :



- Reproduire la représentation (2) de l'ion tétrabutylammonium et entourer, sur cette représentation, la (ou les) partie(s) hydrophobe(s) de cet ion.
- Après le passage de l'ion tétrabutylammonium dans la phase organique, la neutralité électrique de cette phase doit être maintenue. Indiquer, parmi les espèces chimiques suivantes : Cl^- , H_3O^+ , H_2O , Na^+ , HO^- , celles qui sont susceptibles d'être entraînées dans la phase organique. Justifier.
- En présence de chlorure de tétrabutylammonium, la saponification est plus rapide. De quel type de catalyse s'agit-il ? Justifier.

EXERCICES TYPE BAC

[Corrigés p. 232]

4 La catalyse homogène

4 points ; durée : 50 min – D'après La réunion, juin 2004

L'eau oxygénée est un antiseptique, c'est-à-dire une substance qui, par oxydation, prévient l'infection des tissus vivants en détruisant les micro-organismes. Elle contient des molécules d'eau oxygénée, H_2O_2 , qui sont capables d'oxyder les ions tartrate de formule chimique $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$. L'équation chimique modélisant la réaction chimique qui a lieu entre ces deux entités chimiques est :



Dans tout l'exercice, elle sera considérée comme totale.

Afin de réaliser la transformation chimique correspondante, on mélange une solution d'eau oxygénée de concentration C_1 , de volume V_1 , avec une solution de sel de Seignette contenant les ions tartrate de concentration C_2 et de volume V_2 , à la température de 20 °C. Le mélange réactionnel est ensuite légèrement acidifié. On supposera que la transformation chimique a lieu à volume constant.

La durée de cette transformation chimique est de l'ordre de plusieurs semaines.

I. Étude cinétique de la transformation chimique

1. Tableau descriptif de l'évolution du système chimique

a. Un élève a obtenu le tableau d'avancement du système chimique suivant avec $n_1 < 5 n_2$:

$5 \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} = 10 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 4 \text{CO}_{2(\text{g})}$					
0	n_1	n_2	excès	excès	0
x	$n_1 - x$	$n_2 - x$	excès	excès	$4x$
$x_{\text{max}} = n_1$	0		excès	excès	$4n_1$

Des erreurs se sont glissées dans ce tableau. Quelles sont-elles ?

b. Pourquoi le milieu doit-il être légèrement acidifié ?

c. Donner l'allure de la courbe représentant la concentration en eau oxygénée en fonction du temps. Justifier votre choix.

2. Étude de la vitesse volumique de réaction

a. Définir la vitesse volumique v de la réaction en fonction de l'avancement x .

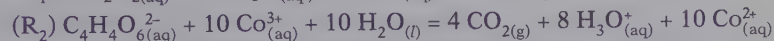
b. Montrer que l'expression de cette vitesse volumique v en fonction de la concentration en eau oxygénée $[\text{H}_2\text{O}_2]$ est : $v = -\frac{1}{5} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$.

c. Comment cette vitesse évolue-t-elle au cours du temps ? Pourquoi ?

II. Catalyse homogène

La réaction chimique précédente est extrêmement lente. Pour pouvoir réaliser l'oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée de façon instantanée, on peut la catalyser par les ions cobalt II, Co^{2+} qui donnent une couleur rosée aux solutions.

Ce catalyseur permet aux réactifs (molécule d'eau oxygénée et ion tartrate) de parvenir aux produits par un chemin énergétiquement moins exigeant. Ce chemin peut être modélisé par deux réactions chimiques rapides dont les équations sont :



En fait, les ions cobalt II et cobalt III agissent sous forme d'un complexe tartrique non représenté ici.

Le mélange réactionnel étudié comporte 60 mL d'une solution de sel de Seignette (contenant les ions tartrate) à $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 10 mL d'une solution d'eau oxygénée à $11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 5,0 mL d'une solution de chlorure de cobalt II à $0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'évolution temporelle de la concentration en ions cobalt III, $\text{Co}^{3+}_{(\text{aq})}$, présents dans le mélange réactionnel précédent est représentée sur la courbe représentée à la page suivante.

Donnée : Les ions cobalt III, Co^{3+} , donnent une couleur verte aux solutions.

E

X

E

R

C

I

C

E

S

T

Y

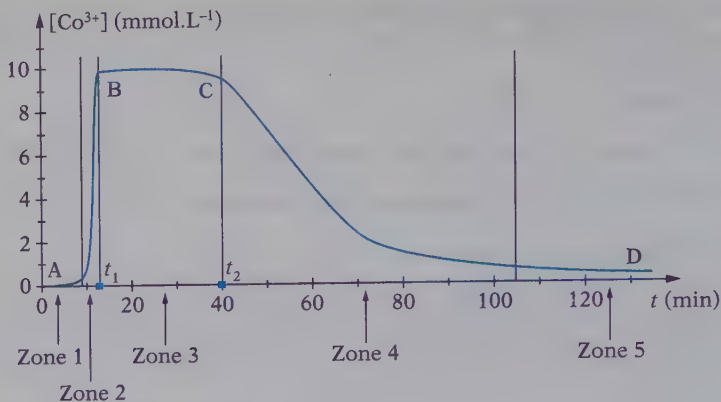
P

E

B

A

C



1. Étude de la courbe

a. Dans les zones 2 et 4, le mélange réactionnel a une couleur verdâtre. Quelle est la couleur du mélange réactionnel dans les zones 1, 3 et 5 ? Justifier.

b. Parmi les réactions chimiques proposées (R_1 et R_2), quelle est celle qui a lieu dans la zone 2 ? dans la zone 4 ? Justifier vos choix.

2. Rôle du catalyseur

a. Une des propriétés du catalyseur est qu'il ne doit pas figurer dans l'équation chimique de la réaction d'oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée. Comment la courbe met-elle en évidence cette propriété ?

b. La quantité de matière finale de dioxyde de carbone obtenu est-elle plus grande, plus petite, inchangée avec la présence du catalyseur ? Justifier.

c. Pourquoi peut-on parler de catalyse homogène ?

Extraction et identification des espèces chimiques

En chimie, il est souvent nécessaire d'extraire une substance chimique de son milieu naturel, puis d'identifier l'espèce extraite.

Nous allons étudier une technique d'extraction : l'hydrodistillation, puis une technique d'identification : la chromatographie.

Il arrive que la substance chimique que l'on veut obtenir se trouve dans un mélange, nous verrons qu'il est possible de l'extraire du mélange à l'aide d'un solvant approprié.

Extraction par hydrodistillation

On dit aussi **extraction par entraînement à la vapeur**.

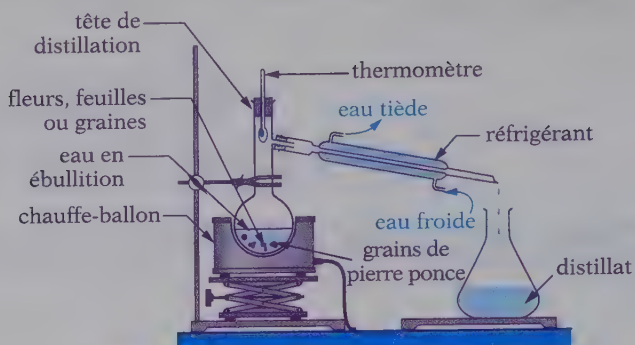
On place dans un **ballon** le corps dont on cherche à extraire la substance chimique, en général une huile essentielle (zestes d'orange pour le limonène, feuilles d'estragon pour l'estragol...). On ajoute de l'eau et quelques grains de **Pierre ponce** (qui servent à réguler l'ébullition et à homogénéiser le mélange).

On place le ballon dans un **chauffe-ballon**.

Au-dessus du ballon, on fixe une tête de colonne sur laquelle on place un thermomètre et un **réfrigérant**.

À la sortie du réfrigérant, on place une éprouvette pour recueillir le **distillat**.

Schéma légendé du montage :



On porte à ébullition pendant 30 minutes et on récupère le distillat. Le distillat contient l'huile essentielle et l'eau. En effet, l'eau a entraîné avec elle l'huile essentielle légèrement soluble dans l'eau.



Extraction par un solvant

1

Principe

On utilise la différence de solubilité de l'espèce chimique à extraire entre deux liquides non miscibles.

Ex. : On désire extraire l'eucalyptol contenu dans une décoction de feuilles d'eucalyptus (feuilles plongées dans l'eau bouillante). On sait que l'eucalyptol est peu soluble dans l'eau et qu'il est très soluble dans le cyclohexane. De plus, le cyclohexane n'est pas miscible à l'eau.

On mélange la décoction avec du cyclohexane. L'eucalyptol contenu dans la décoction va se solubiliser dans le cyclohexane.

Remarque : En général, le solvant utilisé a une température d'ébullition beaucoup plus faible que celle du corps à extraire. Il suffit alors de faire une distillation fractionnée de la phase obtenue pour obtenir le corps pur.

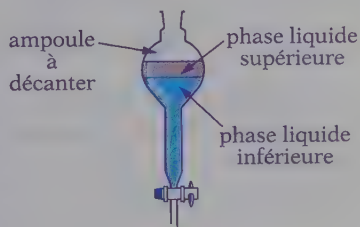
2 Mode opératoire

On place la décoction dans une **ampoule à décanter** et on ajoute le solvant. On ferme l'ampoule à décanter et on agite fortement pour permettre au corps à extraire de passer dans le solvant où il est le plus miscible.

De temps en temps, on fait un **dégazage** pour éviter de mettre l'ampoule en surpression. Pour cela, on renverse l'ampoule à décanter et on ouvre le robinet.

On place ensuite l'ampoule sur un support pour laisser le liquide reposer.

Il se forme alors deux phases, comme l'indique le schéma ci-contre. La phase supérieure est celle qui a la densité la plus faible.



3 Cas particulier du relargage

Le corps à extraire est souvent un corps « gras ». Il est donc peu soluble dans l'eau, et encore moins dans l'eau salée.

C'est pourquoi on verse le distillat dans un verre à pied contenant une solution saturée de chlorure de sodium. On voit apparaître deux phases : la phase supérieure contient l'huile essentielle, moins dense que l'eau salée qui se trouve dans la phase inférieure.

C'est la technique dite du **relargage**.



Identification par

chromatographie sur couche mince

1 Principe

Il repose sur la différence de vitesse de déplacement des corps liquides (phase mobile) sur un corps solide poreux. On peut ainsi séparer les différents corps contenus dans une substance.

2 Mode opératoire

- Dans une cuve, on verse un liquide, appelé **éluant**, très volatil sur une hauteur d'environ 5 mm. On ferme la cuve de façon à ce que les vapeurs d'éluant se diffusent dans toute la cuve.
 - Sur une plaque de chromatographie (aluminium recouvert d'un gel de silice, corps relativement poreux) – à manipuler avec précaution –, on trace au crayon un trait horizontal à 1 cm du bord inférieur: c'est la **ligne de dépôt (A)**.
 - À l'aide de tubes capillaires (très fins), on dispose une microgoutte de chacune des substances auxquelles on s'intéresse sur la ligne de dépôt. On laisse sécher.
 - On place alors la plaque dans la cuve en s'assurant que l'éluant n'atteint pas le trait de crayon. On ferme la cuve et on attend la montée de l'éluant.
 - Quand le front de l'éluant arrive à 1 cm du bord supérieur de la plaque, on retire celle-ci de la cuve, et on repère par un nouveau trait au crayon la hauteur atteinte par l'éluant et appelée **front de l'éluant (B)**. On laisse sécher.
- Remarque:** Si les corps étudiés ne sont pas colorés, il est nécessaire de **révéler les taches** obtenues soit avec une lampe à U.V., soit avec un produit chimique approprié.

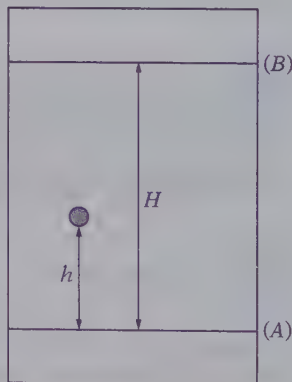
3 Analyse du chromatogramme

- Si le corps analysé a laissé une seule tache: il est pur; sinon, il est constitué d'autant de corps purs que de taches.
- Si deux corps purs laissent des taches au même niveau, on peut considérer qu'ils sont identiques.

On définit le **rapport frontal** R_f d'une tache par: $R_f = \frac{h}{H}$.

R_f n'a pas d'unité, il dépend du corps étudié et de l'éluant.

Il existe des tables donnant les rapports frontaux des différents corps purs dans un éluant donné.



Les corps purs ont des températures de fusion et d'ébullition bien déterminées : ce sont des constantes physiques (la présence d'impuretés modifie ces températures).

On peut donc, en déterminant les températures de fusion et d'ébullition, identifier un corps ou vérifier s'il est pur ou non.

Mais d'autres caractéristiques peuvent être utilisées pour identifier un corps ou vérifier s'il est pur ou non.

Pour confirmer l'identité d'un corps, on peut mesurer sa masse volumique ou sa densité.

Dans le cas où le corps étudié est transparent, on peut aussi déterminer son indice de réfraction à l'aide d'un réfractomètre.

MÉTHODE

Exercice type commenté

D'après Amérique du Nord, juin 2001

Énoncé

La menthone est l'un des constituants de certaines espèces de menthe dont la menthe poivrée. Son odeur et sa saveur fraîche, analogue à celle de la menthe, en font un arôme très utilisé dans les produits alimentaires.

1. L'extraction de l'huile essentielle de menthe poivrée se fait par hydrodistillation.

a. Faire le schéma légendé du montage de cette technique.

b. On ajoute dans le ballon quelques grains de pierre ponce. Pourquoi ?

2. On verse le distillat dans une solution saturée de chlorure de sodium. Comment s'appelle cette opération ? Quel est son intérêt ?

3. On verse le mélange dans une ampoule à décanter.

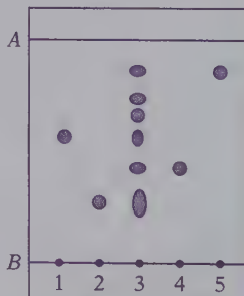
Faire le schéma de l'ampoule à décanter. Préciser où se trouve l'huile essentielle.

4. Pour vérifier la présence de menthone dans l'huile essentielle extraite, on réalise une chromatographie sur couche mince d'un dépôt de menthone (1), de menthol (2), de l'huile essentielle extraite (3), d'eucalyptol (4) et de menthofurane (5). La plaque est mise dans une cuve contenant un mélange *M* de 75 % de chloroforme et de 25 % de cyclohexane. Lorsqu'on sort la plaque, on la trempe dans une solution de diiode et on obtient le chromatogramme ci-contre.

a. Quel nom donne-t-on au mélange *M* ?

b. Que matérialisent les deux traits repérés par les lettres A et B ?

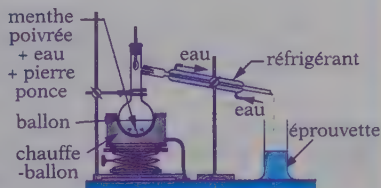
c. Quel est le rôle du diiode ?



- d. Que peut-on en déduire concernant l'huile essentielle extraite ?
 e. Calculer le rapport frontal R_f de la menthone ? Sera-t-il le même si on refait l'expérience avec un autre mélange M ?

Corrigé commenté

1. a. Voir ci-contre.
 b. La pierre ponce permet d'homogénéiser le mélange et de réguler l'ébullition.



2. C'est un relargage.
 L'huile essentielle est peu soluble dans l'eau, mais encore moins dans l'eau salée.

Ainsi, on peut extraire l'huile essentielle contenue dans l'eau.

...> La séparation sera meilleure qu'avec l'eau.

3. Voir ci-contre.

L'huile essentielle se trouve dans la phase supérieure.

...> En général, il faut faire attention aux densités. Le corps le moins dense est dans la phase supérieure. C'est souvent l'huile, mais pas forcément.



4. a. M est appelé éluant.

b. A est le front de l'éluant, B est la ligne de dépôt.

c. Le diode sert à révéler les taches.

d. L'huile essentielle extraite a laissé six taches : c'est donc un mélange de six corps purs dont la menthone, le menthol, l'eucalyptol et la menthofurane.

...> Il y a autant de corps que de taches ; certains peuvent être identifiés, il faut alors les nommer.

e. On a : $R_f = \frac{h}{H}$. On mesure H et h sur le chromatogramme et on trouve $R_f = 0,56$.

Si on change d'éluant, R_f change car il dépend de l'éluant.

EXERCICES

[Corrigés p. 233]

1

* Le toluène et l'eau sont non miscibles. Le toluène a une densité par rapport à l'eau de 0,86.

Représenter une ampoule à décanter contenant ces deux liquides et préciser le contenu de chacune des phases. Justifier la réponse.

2

* L'essence de lavande, très utilisée en parfumerie, provient de la distillation des fleurs de lavande, plante cultivée principalement dans les régions méditerranéennes.

Les anciens alambics possédaient des chaudières de petite capacité (200 à 500 L). Mobiles, ils permettaient d'effectuer des distillations sur les lieux mêmes de culture de la lavande.

À l'aide du schéma ci-contre représentant un ancien alambic dit « à feu nu », répondre aux questions ci-dessous.



1. Quel est le rôle de la vapeur d'eau produite lors du chauffage de la chaudière ?
2. Quel est le rôle du serpentin ? Pourquoi n'est-il pas constitué par un tube rectiligne ?
3. Dans quelle partie du liquide contenu dans l'essencier se trouve l'essence de lavande ?

« Il sortait un grand alambic, une chaudière de cuivre rouge, coiffée d'un chapiteau – un alambic « tête de maure » – [...]. Tandis que Grenouille coupait en petits morceaux le matériau à distiller, Baldini faisait fiévreusement [...] du feu dans le foyer de maçonnerie, sur lequel il plaçait la chaudière de cuivre, bien garnie d'eau dans son fond. Il y jetait les plantes préalablement coupées en morceaux, enfonçait la tête de maure sur son support et y branchait deux petits tuyaux pour l'arrivée et la sortie de l'eau.

Peu à peu, la chaudière parvenait à l'ébullition. Et au bout d'un moment, d'abord en hésitant et goutte à goutte, puis en un mince filet, le produit de la distillation s'écoulait par un troisième tuyau et aboutissait dans le vase florentin que Baldini avait mis en place [...] peu à peu quand le premier récipient plein avait été remplacé par un deuxième et mis tranquillement de côté, cette soupe se séparait en deux liquides distincts : en bas se ramassait l'eau des fleurs et des plantes et au-dessus flottait une couche épaisse d'huile. Si par le bec inférieur de ce récipient florentin, on évacuait précautionneusement l'eau des fleurs, il restait alors l'huile pure, l'essence, le principe vigoureux et odorant de la plante [...]. »

© Librairie Arthème Fayard



1. À partir des informations fournies par le texte, citer le nom de la technique utilisée par Baldini pour extraire l'huile essentielle de la lavande.
2. Placer sur le schéma : chaudière, tête de maure, vase florentin.
3. Quel est le rôle de la tête de maure ?

4

✪ ✪ L'amande amère est caractérisée par un arôme très particulier souvent utilisé en pâtisserie et dans certaines boissons.

Le produit naturel a un coût assez élevé, c'est pourquoi on le remplace souvent par un produit de synthèse : le benzaldéhyde.

On se propose d'extraire le benzaldéhyde contenu dans du sirop d'orgeat (solution aqueuse).

On a le tableau suivant :

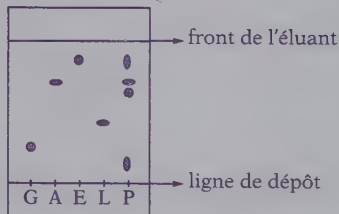
	Eau	Alcool	Éther
Densité	1,0	0,80	0,71
Solubilité du benzaldéhyde	soluble	très soluble	très soluble
Miscibilité à l'eau	-	Miscible en toutes proportions	Non miscible

1. Quel solvant utiliser ? Comment procéder ?
2. Comment obtiendra-t-on le benzaldéhyde pur ?

5

✪ ✪ Analyse d'une eau de toilette

Pour analyser une eau de toilette (P) et connaître ses principaux constituants, on a réalisé la chromatographie sur couche mince de cette eau de toilette, du géraniol pur (G), du linalol pur (L) de l'églantiane pur (E) et de l'anisal-déhyde pur (A).



1. Qu'est-ce qui permet de confirmer que le géraniol est pur ?
2. Quelles conclusions peut-on tirer de ce chromatogramme à propos de l'eau de toilette ?
3. Déterminer le R_f du géraniol.

EXERCICES TYPE BAC

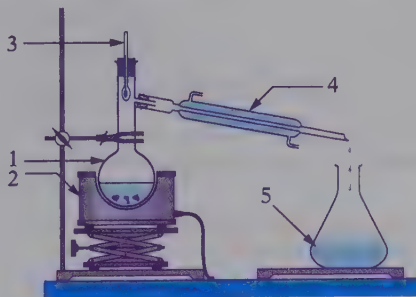
[Corrigés p. 234]

6 Extraction de l'estragole par hydrodistillation

3 points ; durée : 40 min – D' après sujet national, juin 2001

Dans un ballon de 500 mL, on introduit 200 mL d'eau distillée, des feuilles finement découpées d'estragon frais et quelques grains de pierre ponce.

On réalise alors le montage suivant, et on porte à ébullition le mélange contenu dans le ballon.



On laisse se poursuivre la distillation jusqu'à obtenir environ 50 mL de distillat. Le distillat est trouble car il est composé d'un mélange hétérogène : la phase aqueuse et la phase huileuse (qui contient l'estragole) mal séparées.

On ajoute au distillat 5 g de chlorure de sodium que l'on dissout par agitation.

On verse ensuite le distillat dans une ampoule à décanter et on introduit 10 mL de dichlorométhane.

Après agitation et décantation, on récupère la phase organique.

On ajoute ensuite du sulfate de magnésium anhydre.

Après filtration, on obtient une solution H d'huile essentielle.

Données :

	Estragole	Dichlorométhane	Eau	Eau salée
Densité	0,96	1,34	1,00	1,1
Solubilité de l'estragole		très soluble	peu soluble	très peu soluble

1. Quel est le rôle de l'eau introduite dans le ballon ?
2. Dans le schéma du montage d'hydrodistillation, nommer les différentes parties numérotées de 1 à 5.
3. Justifier l'ajout du chlorure de sodium au distillat en utilisant les données. Comment s'appelle cette technique ?
4. Faire le schéma de l'ampoule à décanter. Préciser, en la justifiant, la position des deux phases et leur contenu.
5. Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?
6. Pour déterminer que le contenu de l'huile essentielle H obtenue contient de l'estragole, on procède à une chromatographie sur couche mince.

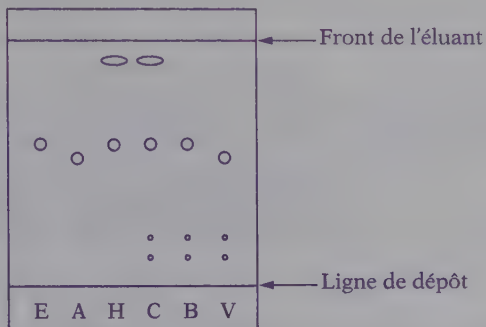
Pour cela, on réalise les six solutions suivantes :

- une solution d'estragole pur E ;
- une solution d'anéthole pur A ;
- la solution H ;
- une solution d'essence d'estragon du commerce C ;
- une solution d'essence de basilic du commerce B ;
- une solution d'anis vert du commerce V.

Sur une plaque de silice, on effectue les dépôts de chacune des six solutions.

On plonge la plaque dans une cuve contenant un mélange M de cyclohexane et d'acétate d'éthyle. La plaque est ensuite passée sous des rayonnements U.V.

Le chromatogramme obtenu est reproduit à la page suivante.



- Quel est le nom du mélange *M* ?
- Quel est le rôle des U.V. ?
- Que peut-on dire de la solution H ?
- Dans quels produits du commerce peut-on trouver de l'estragole ?

E

X

E

R

C

I

C

E

S

T

Y

P

E

B

A

C

Synthèse d'espèces chimiques

La synthèse d'une espèce chimique est un procédé qui consiste à reproduire une molécule naturelle, mais aussi à créer de nouvelles molécules.

I Les différentes étapes d'une synthèse en laboratoire

Une synthèse s'effectue en général en trois phases :

1 Mélange et réaction

Les quantités de réactifs doivent être mesurées avec la précision désirée (pipettes jaugées, éprouvettes graduées...) et introduites délicatement dans le mélange réactionnel.

On ajoute ensuite, si nécessaire, le catalyseur.

S'il faut chauffer, on utilise le montage à reflux (voir chapitre 7) qui permet d'accélérer la réaction, tout en évitant les pertes des réactifs et des produits volatils.

2 Extraction du produit attendu

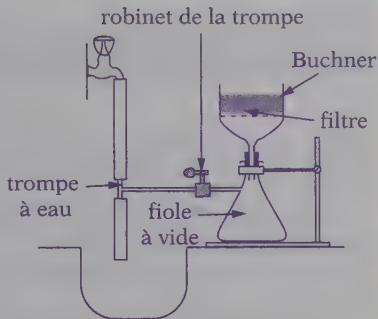
On obtient, en général, un système chimique où le produit attendu est mélangé à d'autres espèces chimiques. Il faut alors isoler ce produit par des techniques adaptées : on obtient ainsi le produit **brut**.

● **La filtration** simple ou sous vide (avec un Buchner) permet d'éliminer ou de récupérer le solide dans un mélange solide-liquide (voir schéma ci-contre).

● **L'extraction par un solvant** approprié (voir chapitre 9) permet de séparer les différents constituants d'un mélange liquide-liquide. L'opération s'effectue dans une ampoule à décanter.

● **Le séchage d'une phase organique** liquide par ajout d'un sel anhydre (sulfate de magnésium ou de sodium anhydre) : on élimine ainsi les traces d'eau présentes dans la phase organique.

● **Le séchage d'un solide** : l'élimination de l'eau se fait dans une étuve.



3 Purification et identification du produit brut

En général, le produit brut contient encore des impuretés. Il faut éliminer ces impuretés pour obtenir le produit purifié.

● **La distillation fractionnée** permet de séparer deux liquides miscibles qui ont des températures d'ébullition différentes. Le distillat contient alors l'espèce dont la température d'ébullition est la plus basse.

Attention : il faut contrôler la température durant toute la distillation ; elle doit rester constante et égale à la température d'ébullition du corps qu'on récupère dans le distillat. Dès qu'elle dépasse cette valeur, la distillation est terminée.

● **La recristallisation** consiste à solubiliser le produit brut dans un solvant approprié.

Certaines impuretés insolubles à chaud sont éliminées par filtration. En refroidissant le filtrat, le produit attendu recristallise, laissant en solution les impuretés insolubles.

Le produit purifié est ensuite caractérisé par chromatographie ou par une autre technique (voir chapitre 9).

Synthèse d'un amide

1 Les amines et les amides

On rappelle (cours de 1^{re} S) qu'une **amine** est un composé organique qui contient le groupement $-NH_2$.

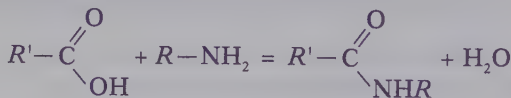
Ex. : $CH_3 - NH_2$: méthanimine ou méthylamine.

On appelle **amide** toute molécule qui contient le groupe $\begin{array}{c} -C-N- \\ || \quad | \\ O \end{array}$

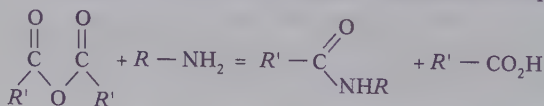
On trouve ce groupement dans les nylons, le paracétamol...

2 Réaction de synthèse

Les amides sont obtenus par réaction des acides carboxyliques sur les amines. Ce sont des réactions lentes et limitées.

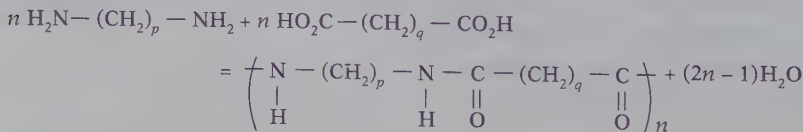


Remarque : Si on remplace l'acide carboxylique par l'anhydride d'acide correspondant, on obtient le même amide mais la réaction est rapide et totale.



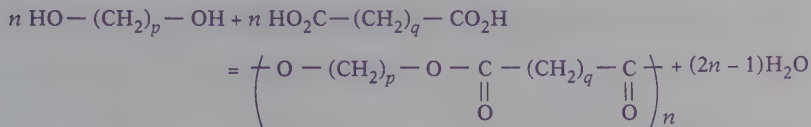
3 Obtention des polyamides

En faisant réagir une diamine sur un diacide, on obtient, par polycondensation, un polyamide.



C'est ainsi qu'on obtient les nylons.

Remarque: En faisant réagir un dialcool sur un diacide, on obtient, par polycondensation, un polyester.



MÉTHODE

Exercice type commenté

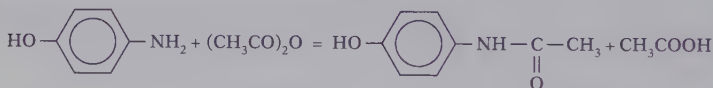
D'après Centres étrangers, juin 2003

Énoncé

Le paracétamol est un médicament qui se rapproche de l'aspirine par ses propriétés analgésiques et antipyrétiques. Il est dépourvu d'action anti-inflammatoire, mais ne présente pas les contre-indications de l'aspirine.

On l'obtient par réaction entre le para-aminophénol et l'anhydride éthanoïque en milieu aqueux :

para-aminophénol + anhydride éthanoïque
= paracétamol + acide éthanoïque



Données :

– Para-aminophénol : M (para-aminophénol) = $109 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ / $T_{\text{fus}} = 187 \text{ }^\circ\text{C}$.
Solubilités dans l'eau : 0,8 g dans 100 g à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et 8,5 g dans 100 g à $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

– Paracétamol : M (paracétamol) = $151 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ / $T_{\text{fus}} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$.
Solubilités dans l'eau : 1 g dans 100 g à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et 25 g dans 100 g à $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

– Anhydride éthanoïque : M (anhydride éthanoïque) = $102 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ / $T_{\text{fus}} = -73 \text{ }^\circ\text{C}$.

Masse volumique : $1,082 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Dans un ballon à trois cols (ou tricol) muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule de coulée, introduire 10,0 g de para-aminophénol.

Sous vive agitation, introduire rapidement 30 mL d'eau, puis, un peu plus lentement, 12,0 mL d'anhydride éthanoïque.

Porter l'ensemble à reflux pendant environ 20 minutes.

Refroidir, puis transvaser dans un bécher.

Refroidir alors dans un bain de glace : le paracétamol précipite.

Filter sous vide et laver à l'eau glacée.

Essorer et sécher sur papier-filtre.

Placer le produit brut humide obtenu à l'étuve à 80 °C : on obtient alors une masse de produit brut sec P : $m_p = 10,8$ g.

1. Dans la formule du paracétamol, entourer le groupe amide.
2. À partir des données physico-chimiques, justifier l'état physique du para-aminophénol avant d'être versé dans le ballon à trois cols (ou tri-col), ainsi que l'apparition du précipité de paracétamol lors du refroidissement dans le bain de glace.

3. Suivi de la réaction

a. Montrer que les quantités initiales de réactifs sont :


$$n_{\text{anhydride éthanoïque}} = 1,27 \cdot 10^{-1} \text{ mol et } n_{\text{para-aminophénol}} = 9,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

- b. Faire le tableau d'avancement de la réaction. Préciser quel est le réactif limitant.
- c. À partir du tableau d'avancement, déduire la quantité de matière théorique n_{th} de paracétamol susceptible d'être obtenue.

4. Calcul du rendement de la synthèse

- a. Calculer la quantité de matière n_p de paracétamol réellement obtenue.
- b. En déduire le rendement η de cette synthèse.

Corrigé commenté

1. Groupe amide dans le paracétamol : 

2. Lors du refroidissement dans le bain de glace, le paracétamol précipite car il est dit dans l'énoncé qu'il est peu soluble dans l'eau glacée (alors qu'il l'est dans l'eau plus chaude).

3. a. On a : $n(\text{anhydride}) = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{1,082 \times 12}{102} = 1,27 \cdot 10^{-1} \text{ mol et}$

$$n(\text{para-aminophénol}) = \frac{m}{M} = \frac{10,0}{109} = 9,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

b. En mol :

	Para-aminophénol	Anhydride éthanoïque	Paracétamol	Acide éthanoïque
$x = 0$	$9,17 \cdot 10^{-2}$	$1,27 \cdot 10^{-1}$	0	0
x	$9,17 \cdot 10^{-2} - x$	$1,27 \cdot 10^{-1} - x$	x	x
$x_{\max} = 9,17 \cdot 10^{-2}$	0	$3,53 \cdot 10^{-2}$	$9,17 \cdot 10^{-2}$	$9,17 \cdot 10^{-2}$

D'après le tableau, le para-aminophénol est limitant.

... En effet, sa quantité est la première à atteindre la valeur 0.

c. D'après le tableau : $n_{\text{th}} = 9,17 \cdot 10^{-2}$ mol.

4. a. On a : $n_{\text{p}} = \frac{m_{\text{p}}}{M} = \frac{10,8}{151} = 7,15 \cdot 10^{-2}$ mol.

b. Or $n_{\text{p}} = x_{\text{f}}$.

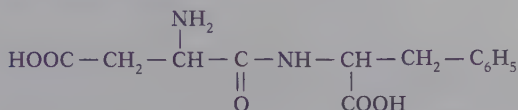
... On le trouve dans le tableau d'avancement.

Alors, le rendement $\eta = \frac{x_{\text{f}}}{x_{\max}} = \frac{7,15 \cdot 10^{-2}}{9,17 \cdot 10^{-2}} = 0,780 = 78,0 \%$.

EXERCICES

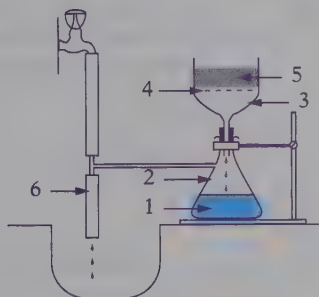
[Corrigés p. 235]

- 1** [★] L'aspartame est un édulcorant utilisé dans les régimes sans sucre. Sa formule est :



Entourer et nommer les fonctions chimiques présentes dans la molécule d'aspartame.

- 2** [★] Légender le schéma de l'ensemble de filtration sous vide représenté ci-contre.

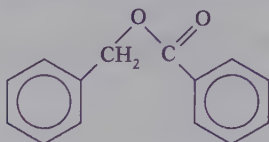


- 3** [★] Répondre aux questions suivantes.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et la propylamine.
2. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?
3. Quelle est la fonction du produit organique formé ?
4. On peut obtenir le même produit en remplaçant l'acide éthanoïque par l'anhydride éthanoïque.
 - a. Écrire l'équation de la réaction.
 - b. Quels sont les avantages de cette réaction par rapport à celle du 1. ?

4

Le benzoate de benzyle est utilisé comme antispasmodique. Il est aussi commercialisé sous le nom d'ascabiol pour soigner la gale et les piqûres d'aoutats. Sa formule est :

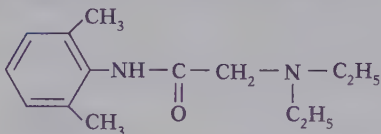


1. Entourer le groupe fonctionnel ester.
2. Donner les formules des réactifs qui permettent d'obtenir le benzoate de benzyle.
3. Écrire l'équation de la réaction.

5

La lidocaïne, appliquée localement, permet de supprimer de façon transitoire la sensibilité à la douleur.

La formule de la lidocaïne est :



1. Entourer le groupe fonctionnel amide.
2. Donner les formules des réactifs qui permettent d'obtenir la lidocaïne.
3. Écrire l'équation de la réaction.

6

Répondre aux questions suivantes.

1. Donner la formule de l'acide hexanedioïque (A) et de l'hexane-1,6-diamine (E).
2. Écrire l'équation de la réaction de polycondensation entre A et E.
3. Le polymère obtenu est appelé nylon 6,6. À quelle famille chimique appartient-il ?

7 *** L'acide téréphtalique (T) réagit avec le glycol (G) pour donner un polymère appelé Tergal.

1. Donner la formule du glycol ou éthane-1,2-diol.
2. L'acide téréphtalique a pour formule :



Écrire l'équation de la réaction de polycondensation entre T et G.

3. À quelle famille chimique appartient le Tergal ?

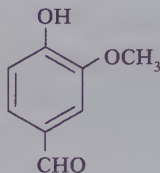
EXERCICES TYPE BAC

[Corrigés p. 238]

8 Synthèse d'un arôme : la vanilline

4 points ; durée : 50 min – D'après Liban, juin 2003

La vanille contient de nombreux composés aromatiques. La note dominante de son parfum est due à la molécule de vanilline (4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde) représentée ci-contre.

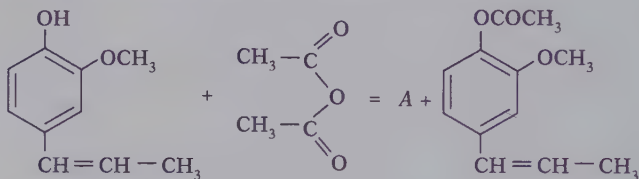


Depuis plus d'un siècle, la vanilline est essentiellement produite artificiellement. Elle est très utilisée en parfumerie.

La synthèse de la vanilline se fait en trois étapes.

– Première étape : synthèse de l'acétate d'isoeugénol à partir de l'isoeugénol.

La réaction est représentée par l'équation suivante :

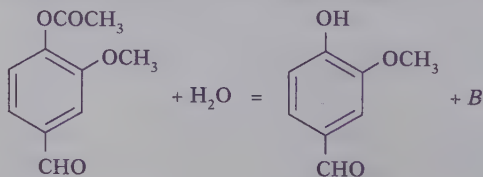


Isoeugénol

Acétate d'isoeugénol

– Deuxième étape : transformation de l'acétate d'isoeugénol en acétate de vanilline.

– Troisième étape : obtention de la vanilline par action de l'eau sur l'acétate de vanilline, selon une réaction schématisée ci-dessous :



Acétate de vanilline

Vanilline

On se propose d'étudier la première et la dernière étape de ce procédé chimique conduisant à la synthèse de la vanilline.

Les parties A et B sont indépendantes.

Données :

Espèce chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Quelques propriétés
isoeugénol	164	$d = 1,08$. Nocif en cas d'ingestion et irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
acétate d'isoeugénol	205	$T_{\text{fusion}} = 80\text{ °C}$. Soluble dans la plupart des solvants organiques et insoluble dans l'eau glacée.
anhydride éthanoïque	102	$d = 1,08$. Corrosif, inflammable, provoque des brûlures. Réagit avec l'eau.

1. Partie A

Première étape : Synthèse de l'acétate d'isoeugénol

Mode opératoire :

- Dans un ballon de 250 mL, introduire 10,0 g d'isoeugénol, 20,0 mL d'anhydride acétique (anhydride éthanoïque) et quelques gouttes d'acide orthophosphorique.
- Chauffer en utilisant un montage à reflux et maintenir une ébullition douce pendant 30 minutes.
- Refroidir jusqu'à température ambiante.
- Verser le contenu du ballon dans un bécher contenant 30 mL d'eau glacée, tout en agitant.
- Filtrer sur Buchner et laver les cristaux formés avec de l'eau glacée.

- Quel est le rôle du montage à reflux ?
- Quelles précautions faut-il prendre pour manipuler l'anhydride éthanoïque ?
- Pourquoi utilise-t-on l'anhydride éthanoïque à la place de l'acide éthanoïque ?
- L'acide orthophosphorique est un catalyseur de la synthèse. Quel est son rôle ?

E
X
E
R
C
I
C
E
S

T
Y
P
E

B
A
C

- e. Quelle est la formule semi-développée et le nom de l'espèce *A* qui se forme au cours de la réaction de synthèse étudiée ?
- f. Pourquoi verse-t-on le contenu du ballon dans l'eau glacée ?
- g. Calculer la quantité de matière initiale de chacun des réactifs.
- h. L'expérimentateur a obtenu 11,3 g de cristaux d'acétate d'isoeugénol. Calculer le rendement de la synthèse.

2. Partie B

Troisième étape : synthèse de la vanilline

- a. Donner le nom et la formule semi-développée de l'espèce chimique *B*.
- b. Quel est le nom donné à cette réaction ?
- c. Comment peut-on déplacer l'état d'équilibre du système dans le sens favorable à la synthèse de la vanilline ?

Contrôles qualité

Il est important de pouvoir déterminer la concentration d'un corps A donné dans une substance donnée. Pour cela, on réalise des dosages du corps auquel on s'intéresse.

Il existe plusieurs types de dosages.



Dosage par étalonnage

Ce type de dosage repose sur la **comparaison** d'une propriété X du corps A dans la solution à doser avec la même propriété X de différentes solutions de concentrations connues en A.

En général, pour différentes solutions de A de concentrations connues C , on mesure une grandeur observable X (par exemple, l'absorbance de la solution si A est colorée, ou la conductance si A est une espèce ionique).

Grâce au tableau de mesures obtenu, on trace la courbe $X = f(C)$.

On détermine alors la valeur de la grandeur X pour la solution inconnue. On reporte cette valeur sur la courbe $X = f(C)$ et on lit graphiquement la concentration recherchée.



Dosage par titrage simple

Ce type de dosage repose sur une **réaction chimique** entre l'espèce A dont on cherche la concentration dans une solution donnée (solution à titrer) et un réactif R contenu dans une solution de concentration connue (solution titrante).

Cette **réaction** doit être **totale et rapide**.

On verse alors la solution contenant R dans la solution contenant A jusqu'à obtenir l'**équivalence**, moment où les deux réactifs sont limitants (c'est-à-

dire lorsque les quantités de réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage).

L'équivalence peut être repérée par :

- un changement de couleur (pour des dosages colorimétriques) ;
- un saut de pH (pour les dosages acido-basiques) ;
- une rupture de pente (pour des dosages conductimétriques)...



Dosage par titrage indirect (ou en retour)

On utilise ce type de dosage lorsque la réaction entre l'espèce A, dont on cherche la concentration dans une solution donnée, et le réactif R est **totale mais lente**.

On fait alors réagir A avec un **excès de réactif R** (on connaît la quantité de R introduite).

Et on attend le temps qu'il faut pour que la réaction se fasse totalement (on chauffe, si nécessaire).

À la fin de la réaction, il reste une certaine quantité de R.

On fait alors un dosage de R pour connaître la quantité restante.

On connaît ainsi la quantité de R qui a réagi avec A, et on peut en déduire la quantité de A présente au départ.

MÉTHODE

••• Exercice type commenté

D'après La Réunion, juin 2004

Énoncé

Le degré alcoolique d'un vin est le volume d'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) contenu dans 100 mL de vin.

Pour déterminer le degré alcoolique d'un vin, il faut d'abord isoler l'alcool des autres composés du vin (acides, matières minérales, sucres...) en réalisant une distillation. Cette méthode ne permet pas d'obtenir de l'éthanol pur, mais un mélange eau-alcool dont les proportions sont constantes. Il est donc nécessaire d'ajouter de l'eau au vin pour être sûr de recueillir pratiquement tout l'éthanol contenu dans celui-ci. La solution d'éthanol est ensuite ajustée à 100 mL avec de l'eau distillée, pour simplifier les calculs.

Puis, l'alcool est oxydé, quantitativement, en acide acétique par **un excès de dichromate de potassium**.

L'oxydant excédentaire est ensuite dosé par une solution de sel de Mohr [$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$].

Ce dosage est appelé dosage indirect (ou en retour).

Données :

Masse volumique de l'éthanol : $0,78 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Masses molaires atomiques (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : H = 1 ; C = 12 ; N = 14 ; O = 16 ; S = 32 et Fe = 56.

Pour ce dosage, on prélève 10,0 mL de vin, auxquels on ajoute 50 mL d'eau.

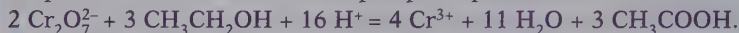
On distille ce mélange et on recueille un volume de 42 mL de distillat (noté S_1).

On considère qu'il contient tout l'éthanol présent dans les 10 mL de vin. On complète S_1 à 100,0 mL, on obtient ainsi 100 mL de solution S_2 qui contient tout l'éthanol présent dans les 10 mL de vin.

1. Réaction entre l'éthanol et le dichromate de potassium

Dans un erlenmeyer, on mélange $V_0 = 10,0$ mL de solution S_2 , $V_1 = 20,0$ mL d'une solution d'ions dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) de concentration $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-1}$ mol.L $^{-1}$ et environ 10 mL d'acide sulfurique concentré. On bouche l'erlenmeyer et on laisse réagir pendant 30 minutes. On obtient une solution verdâtre appelée S.

L'équation de la réaction chimique qui se produit est :



a. Donner les deux demi-équations d'oxydoréduction qui ont permis d'obtenir cette équation et en déduire les couples oxydo-réducteurs intervenant dans la réaction.

b. Soit n_0 la quantité d'éthanol oxydée. Montrer que la quantité n_1 d'ions dichromate restant après cette réaction est $n_1 = C_1 \cdot V_1 - 2 \frac{n_0}{3}$. (On pourra utiliser un tableau d'avancement et on justifiera la réponse.)

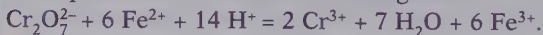
2. Dosage des ions dichromate en excès

On dose les ions dichromate en excès avec une solution de sel de Mohr de concentration $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-1}$ mol.L $^{-1}$. Le volume de solution de sel de Mohr pour atteindre l'équivalence est $V_2 = 7,6$ mL.

a. Déterminer la masse m de sel de Mohr à peser pour obtenir 100 mL de solution de sel de Mohr de concentration C_2 .

b. Donner le mode opératoire de cette préparation.

c. L'équation de la réaction de dosage est :



En déduire la quantité n_1 d'ions dichromate restant après cette réaction en fonction de C_2 et V_2 .

3. Exploitation des résultats

a. En utilisant les relations trouvées au 1. b. et au 2. c., montrer que

$$n_0 = \frac{3}{2} C_1 \cdot V_1 - \frac{1}{4} C_2 V_2.$$

b. Calculer n_0 .

c. Déterminer la quantité d'éthanol présente dans 100 mL de vin.

d. En déduire la masse d'éthanol et le volume d'éthanol présents dans 100 mL de vin. Puis déterminer le degré alcoolique d du vin étudié.

Corrigé commenté

1. a. On applique les lois d'équilibre des réactions d'oxydoréduction et on en déduit le couple correspondant Oxydant (qui capte les électrons)/Réducteur (qui cède les électrons).

Donc $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$. Le couple est : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$. Le couple est : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

b.

	2 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	3 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	16 H^+	4 Cr^{3+}	3 CH_3COOH	11 H_2O
$x = 0$	$C_1 \cdot V_1$	n_0	excès	0	0	solvant
x	$C_1 \cdot V_1 - 2x$	$n_0 - 3x$	excès	$4x$	$3x$	solvant

On sait que les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sont en excès, donc l'éthanol est limitant.

Alors, on a : $n_0 - 3x = 0$.

D'où $x_{\text{max}} = \frac{n_0}{3}$; soit encore : $n_1 = C_1 \cdot V_1 - 2 \frac{n_0}{3}$.

Il suffit de remplacer x par la valeur trouvée pour x_{max} .

2. a. On calcule la quantité de matière nécessaire.

$$n = C_2 \cdot V = 5,00 \cdot 10^{-1} \times 0,1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Et on déduit la masse à peser.

$$m = n \cdot M = 5,00 \cdot 10^{-2} \times 284 = 14,2 \text{ g.}$$

b. On place un bécher sur une balance de précision. On fait la tare. On pèse 14,2 g de sel de Mohr. On ajoute un peu d'eau distillée dans le bécher pour dissoudre le solide. On verse le contenu du bécher dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On bouche et on agite.

c. À l'équivalence, les quantités de réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage, soit :

$$n_1 = \frac{n(\text{Fe}^{2+})_{\text{in}}}{6} = \frac{C_2 V_2}{6}.$$

Ici, il s'agit d'un dosage, on utilise la propriété de l'équivalence.

3. a. En égalant les deux expressions de n_1 obtenues dans les questions précédentes, $n_1 = \frac{C_2 V_2}{6}$ et $n_1 = C_1 \cdot V_1 - 2 \frac{n_0}{3}$, on obtient :

$$\frac{C_2 V_2}{6} = C_1 \cdot V_1 - 2 \frac{n_0}{3}, \text{ d'où } n_0 = \frac{3}{2} C_1 \cdot V_1 - \frac{1}{4} C_2 V_2.$$

b. On calcule alors :

$$n_0 = \frac{3}{2} \times 1,00 \cdot 10^{-1} \times 20,0 \cdot 10^{-3} - \frac{1}{4} \times 5,00 \cdot 10^{-1} \times 7,6 \cdot 10^{-3} = 0,00205 \text{ mol.}$$

... Il faut garder trois chiffres significatifs.

c. On vient de trouver qu'on a 0,00205 mol d'éthanol dans 10 mL de S_2 . Or, il est dit dans le texte que **100 mL de S_2 contient tout l'éthanol présent dans les 10 mL de vin.** Donc, dans 10 mL de vin, on a 0,0205 mol d'éthanol (10 fois plus) et dans 100 mL de vin, on a 0,205 mol d'éthanol.

d. Alors on calcule la masse d'éthanol dans 100 mL de vin :

$$m = n \times M = 0,205 \times 46 = 9,43 \text{ g.}$$

$$\text{On en déduit le volume correspondant } V = \frac{m}{\mu} = \frac{9,4}{0,78} = 12,1 \text{ mL.}$$

Donc, dans 100 mL de vin, on a 12,1 mL d'éthanol ; par définition, on a un vin à 12,1°.

EXERCICES

[Corrigés p. 238]

1 [★] Dire si les dosages suivants sont des dosages par étalonnage ou par titrage.

1. Dosage de l'acide chlorhydrique par la soude.
2. Dosage du permanganate de potassium par spectrophotométrie.
3. Dosage d'une solution de diiode par comparaison avec une échelle de teintes.
4. Dosage d'une solution d'ions fer II par une solution de permanganate de potassium.

2 [★] Pour déterminer la concentration C_0 inconnue d'une solution de nitrate de potassium, on prépare différentes solutions de nitrate de potassium de concentration connue C et on mesure leur conductivité σ à 25 °C. On obtient le tableau de mesures suivant :

$C(\text{mol.L}^{-1})$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
$\sigma(\text{mS.m}^{-1})$	14,2	28,1	42,4	56,0

1. Tracer la courbe $\sigma = f(C)$.
2. La solution de nitrate de potassium de concentration C_0 a une conductivité $\sigma = 18,4 \text{ mS.m}^{-1}$. En déduire la concentration C_0 de la solution.

3 [★] L'eau de Dakin

L'eau de Dakin est un antiseptique utilisé pour le lavage des plaies et des muqueuses. Elle a une couleur rose et une odeur chlorée. L'étiquette du flacon mentionne les principes actifs pour un volume $V = 100 \text{ mL}$: « solution d'hypochlorite de sodium (incolore) – permanganate de potassium 0,0010 g (violet) – dihydrogénophosphate de sodium hydraté (incolore) – eau purifiée ».

En outre, l'eau de Dakin contient des ions chlorure.

On se propose de vérifier l'indication concernant le permanganate de potassium. Pour cela, on va effectuer le dosage par spectrophotométrie du permanganate de potassium présent dans l'eau de Dakin.

On prépare alors, à partir d'une solution mère S_0 de permanganate de potassium (KMnO_4) à la concentration molaire $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, des solutions de différentes concentrations C . Puis, on mesure l'absorbance de ces différentes solutions. On obtient le tableau de mesures suivant :

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Concentration en mol.L^{-1}	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
A	0,220	0,179	0,131	0,088	0,044

1. Pourquoi cette opération est-elle possible ?

2. Tracer la courbe $A = f(C)$.

3. Dans les mêmes conditions que pour les mesures précédentes, on mesure l'absorbance de l'eau de Dakin. On trouve $A = 0,14$.

a. Déterminer la concentration molaire expérimentale c_{exp} du permanganate de potassium dans l'eau de Dakin.

b. En déduire la masse de permanganate de potassium présente dans un flacon de 100 mL d'eau de Dakin et comparer aux données de l'étiquette.

4

★ ★

Sur l'étiquette d'une eau minérale, on lit : « chlorure : 235 mg.L^{-1} ».

On veut vérifier cette indication.

Pour cela, on prélève un volume $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ de cette eau minérale que l'on introduit dans un erlenmeyer. On ajoute dans la solution quelques gouttes d'une solution aqueuse de chromate de potassium.

On dispose, au-dessus de l'erlenmeyer, une burette contenant une solution de nitrate d'argent de concentration $C = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Lorsqu'on fait couler la solution de nitrate d'argent dans l'eau minérale, les ions Ag^+ réagissent avec les ions chlorure pour donner un précipité blanc de chlorure d'argent (AgCl).

1. Écrire l'équation de la réaction.
2. Pourquoi n'est-il pas possible de déterminer simplement l'équivalence ?
3. Les ions chromate réagissent avec les ions argent lorsque ces derniers ne réagissent plus avec les ions chlorure, et donnent un précipité rouge.
 - a. Montrer que, lorsque le précipité rouge vif apparaît, on est à l'équivalence.
 - b. Sachant que le volume de nitrate d'argent versé est $V_e = 13,3$ mL, déterminer la concentration C_0 des ions chlorure dans l'eau minérale étudiée.
 - c. On donne la masse molaire du chlore : $35,5$ g.mol⁻¹. Déterminer la concentration massique des ions chlorure dans l'eau étudiée. Comparer avec la valeur donnée sur l'étiquette.

5

☆☆ L'étiquette d'une bouteille d'eau minérale porte les informations suivantes :

HEPAR Minéralisation caractéristique en mg.L⁻¹ :

Calcium	Magnésium	Sodium	Sulfate	Hydrogénocarbonate
155	110	14	1 479	430

pH = 7,3 – Résidu à sec à 180 °C : 2 580 mg.L⁻¹.

On donne $pK_{a1}(\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-) = 6,4$ et $pK_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.

Masses molaires : $M(\text{C}) = 12$ g.mol⁻¹, $M(\text{O}) = 16$ g.mol⁻¹ et $M(\text{H}) = 1$ g.mol⁻¹.

Zone de virage du vert de bromocrésol :

(jaune) $3,8 < \text{pH} < 5,4$ (bleu).

Zone de virage du violet de bromocrésol :

(jaune) $5,2 < \text{pH} < 6,8$ (violet).

Zone de virage du bleu de bromothymol :

(jaune) $6,0 < \text{pH} < 7,6$ (bleu).

1. pH de l'eau minérale

a. Sur un axe gradué en pH, placer les domaines de prédominance des espèces acide et basique des deux couples de l'ion hydrogénocarbonate.

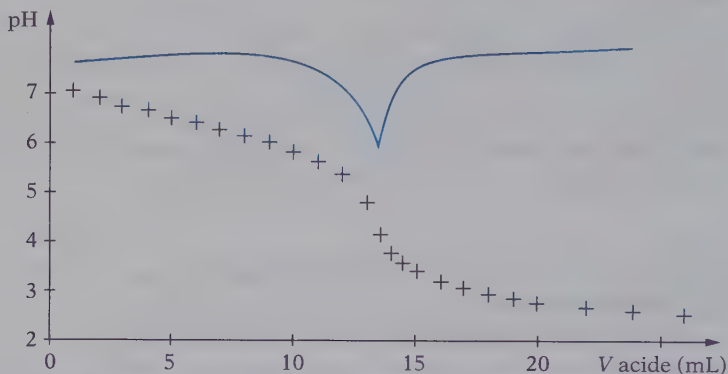
b. Quelle est l'espèce majoritaire dans l'eau minérale ? Justifier.

E
X
E
R
C
I
C
E
S

2. Dosage pH-métrique de l'eau minérale

Un volume $V_1 = 20,0$ mL d'eau minérale est dosé par l'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 0,010$ mol.L⁻¹. Soit V le volume d'acide ajouté.

Sur la figure suivante sont représentés les points expérimentaux, ainsi que la fonction dérivée $\frac{dpH}{dV}$.



- Écrire l'équation-bilan de ce dosage des ions hydrogénocarbonate.
- Déterminer les coordonnées du point d'équivalence de ce dosage.
- Parmi les indicateurs colorés des données, quel est celui qui est le plus approprié au dosage ? Justifier le choix.
- Déterminer la concentration C des ions hydrogénocarbonate dans l'eau minérale ; la comparer avec celle donnée sur l'étiquette.
- Le titre alcalimétrique complet, T.A.C., d'une solution est exprimé par le volume d'acide chlorhydrique à $0,02$ mol.L⁻¹, exprimé en mL, nécessaire pour doser 100 mL de solution en présence de vert de bromocrésol comme indicateur de fin de réaction.
Déterminer le T.A.C. de cette eau minérale.

Dans le jus de citron, on trouve principalement de l'acide citrique, mais également de l'acide ascorbique ou vitamine C.

Pour doser la vitamine C, on a réalisé le protocole expérimental suivant :

– Oxydation de la vitamine C par du diiode en excès : on prélève $v = 10,0$ mL de jus de citron et on les place dans un bécher. On ajoute dans le bécher un volume $V_1 = 10,0$ mL d'une solution de diiode de concentration $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

La réaction : $C_6H_8O_6 + I_2 = C_6H_6O_6 + 2 I^- + 2 H^+$ est lente. On attend 60 minutes.

– Dosage de l'excès de diiode par une solution de thiosulfate de sodium : on remplit une burette avec une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_{TH} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. On fait couler la solution dans le bécher précédent jusqu'à obtenir l'équivalence pour un volume de thiosulfate versé $V_{TH} = 3,4$ mL.

La réaction du dosage est : $2 S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2 I^-$.

1. Quelle est la quantité de diiode n_1 introduite initialement ?
2. Quelle est la quantité de diiode n_d dosée par le thiosulfate ?
3. En déduire la quantité d'acide ascorbique n_a présente au départ dans le jus de citron.

Puis en déduire la concentration C_a de l'acide ascorbique dans le jus de citron.

EXERCICES TYPE BAC

[Corrigés p. 241]

7 Ions chlorure dans l'eau de mer

4 points ; durée : 50 min – Amérique du Nord, juin 2004

L'*Artémia* est le nom d'un petit crustacé qui possède la particularité de pouvoir vivre dans des milieux très salés tels que les mers très salées et marais salants. Pour se développer, les *artémia* ont besoin de vivre dans un milieu marin dont la teneur (ou concentration massique) moyenne en ions Cl^- est supérieure à 30 g.L^{-1} . Dans ces conditions, leur développement n'est pas compromis car les prédateurs aquatiques ne supportent pas des conditions salines aussi élevées.

Avant d'implanter des *artémia* dans les marais salants du Sud de la France, on se propose de déterminer la concentration des ions chlorure d'un prélèvement d'eau d'un marais de la zone choisie. Cette eau contient exclusivement des ions sodium et des ions chlorure.

La méthode utilisée permet de doser les ions chlorure, par précipitation avec des ions argent Ag^+ , suivant la réaction considérée comme totale : $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl}_s$. Le chlorure d'argent formé est un solide blanc.

L'équivalence sera déterminée par deux méthodes :

- en utilisant un indicateur coloré,
- en mesurant la conductivité de la solution.

1. Dosage colorimétrique

L'indicateur coloré de fin de réaction est préparé en dissolvant quelques grains de dichlorofluorescéine dans un mélange eau-éthanol. La solution obtenue a une couleur jaune. La présence d'ions sodium Na^+ , chlorure Cl^- ou nitrate NO_3^- ne modifie pas sa couleur. En revanche, en présence d'ions argent Ag^+ , la solution prend une couleur rose foncé.

1. Illustration du fonctionnement de l'indicateur coloré

On prépare deux tubes à essais (1 et 2). Dans chaque tube, on met 2,0 mL d'une solution de chlorure de sodium de concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et quelques gouttes de l'indicateur coloré préparé. La solution est jaune.

Dans le tube 1, on ajoute 0,50 mL de solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) de concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Dans le tube 2, on ajoute 2,2 mL de solution de nitrate d'argent de concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

- a. Déterminer le réactif en excès dans chacun des tubes.
- b. En déduire la coloration du mélange dans chaque tube.

2. Principe du dosage

On veut doser un volume V_1 d'une solution S_1 d'ions chlorure par une solution S_2 de nitrate d'argent de concentration C_2 .

Définir l'équivalence et expliquer brièvement comment la déterminer.

3. Préparation de la solution à doser

En septembre 2003, après un été caniculaire, on a prélevé un échantillon d'eau dans un marais salant de la zone prévue pour implanter l'élevage d'*artémia*.

On dilue 10 fois cette eau pour obtenir la solution S_1 à doser.

- a. On souhaite obtenir 50 mL de solution S_1 . Quel est le volume d'eau à prélever ?
- b. Décrire le mode opératoire de cette dilution.

4. Exploitation du dosage

On réalise le dosage d'un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de solution S_1 par une solution S_2 de nitrate d'argent de concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume de nitrate d'argent versé à l'équivalence est $V_E = 15,2 \text{ mL}$.

- a. Déterminer la concentration molaire C_1 des ions chlorure de la solution S_1 .
 - b. En déduire la concentration molaire C de l'eau du marais.
 - c. Cette eau est-elle favorable au développement des *artémia* ?
- On donne la masse molaire des ions chlorure : $35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

II. Dosage conductimétrique

On donne les conductivités molaires ioniques λ , à 25°C , en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ des différents ions intervenant : $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01$; $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63$; $\lambda(\text{NO}_3^-) = 7,14$ et $\lambda(\text{Ag}^+) = 6,19$.

E

X

E

R

C

I

C

E

S

T

Y

P

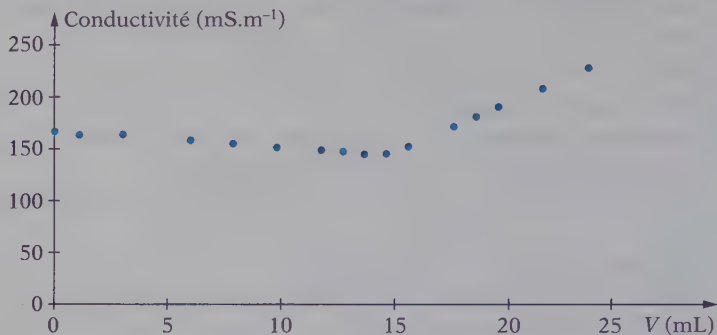
E

B

A

C

On a reporté ci-dessous l'évolution de la conductivité σ au cours du dosage en fonction du volume de nitrate d'argent versé :



1. Déterminer graphiquement le volume versé à l'équivalence E du dosage.
2. Justifier, sans calculs, la diminution de la conductivité avant l'équivalence.
3. Justifier, sans calculs, l'augmentation de la conductivité après l'équivalence.

8

Dosage du glucose « libre » d'un jus de fruits

4 points ; durée : 50 min – Antilles-Guyane, juin 2004

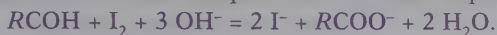
1. Mélange initial

On prélève 2,0 mL d'une solution de jus de fruit que l'on verse dans une fiole jaugée de 50 mL. On y ajoute 20,0 mL d'une solution colorée de diiode, de concentration $[I_2] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On complète jusqu'au trait de jauge par une solution d'hydroxyde de sodium afin de maintenir un excès d'ions hydroxyde dans le milieu réactionnel. Quelle est la quantité de matière n_D de diiode initialement introduit ? On appellera n_G la quantité de glucose initialement présente.

2. Réaction entre le glucose et le diiode

Le glucose G (que l'on note RCOH) réagit avec le diiode. Il se forme des ions iodure I^- et le glucose se transforme en ion gluconate (qui sera noté RCOO⁻). Dans le mélange étudié, on supposera que seul le diiode est coloré.

La réaction se fait en milieu basique. Elle est totale et a pour équation :



- Écrire les demi-équations électroniques correspondantes et donner les couples oxydo-réducteurs qui interviennent.
- Au bout d'une demi-heure, l'aspect de la solution n'évolue plus. On constate qu'elle est toujours colorée. Quel est le réactif limitant ? Justifier.
- Compléter le tableau d'avancement suivant :

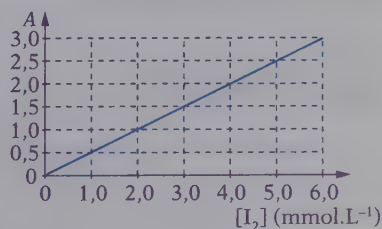
	RCOH	I ₂	3 OH ⁻	2 I ⁻	RCOO ⁻	2 H ₂ O
x = 0	n _G	n _D	excès	0	0	solvant
x			excès			solvant
x _{max} = ...			excès			solvant

- En déduire que la quantité de glucose n_G introduite dans le ballon peut s'écrire n_G = n_D - n_R, où n_R est la quantité de diiode restant après la réaction.

3. Dosage du diiode en excès

On souhaite déterminer la quantité de diiode n_R restant.

Pour cela, on prépare cinq solutions de diiode de concentrations différentes et on mesure l'absorbance A de chacune à l'aide d'un spectrophotomètre. Les valeurs obtenues permettent de tracer la courbe A = f([I₂]) ci-contre.



- Déterminer l'équation numérique de la courbe obtenue.
- L'absorbance du mélange étudié vaut A = 1,5. Déterminer la concentration en diiode restant dans la solution.
- En déduire n_R, puis n_G.

4. Conclusion

Déterminer la quantité n_G, puis la masse m_G de glucose présente dans 1 L du jus de fruits.

On donne la masse molaire du glucose : 180 g.mol⁻¹.

E

X

E

R

C

I

C

E

S

T

Y

P

E

B

A

C

Élaboration d'un produit de consommation

Pour répondre aux besoins des consommateurs, l'industrie chimique doit élaborer de nombreux produits (agro-alimentaires, pharmaceutiques, textiles...).

I Quelques procédés chimiques de fabrication

1 La séparation

Les minerais naturels contiennent souvent plusieurs espèces chimiques, dont l'une seulement est intéressante. Ainsi, la bauxite contient de l'alumine, mais aussi des oxydes de fer.

Il faut donc séparer les différents constituants.

On peut, comme on l'a vu au chapitre 9, faire des décantations ou des extractions par des solvants appropriés.

Mais on peut aussi utiliser la **précipitation fractionnée**. En effet, les ions métalliques peuvent précipiter sous forme d'hydroxyde. Mais cette précipitation ne se fait qu'à partir d'un certain pH caractéristique de l'hydroxyde métallique considéré.

Alors, dans une solution contenant différents ions métalliques, si on ajoute des ions hydroxyde en se plaçant à des valeurs particulières du pH, certains ions précipiteront sous forme d'hydroxyde métallique, alors que d'autres resteront en solution. On pourra ainsi séparer les ions métalliques.

2 L'électrolyse

On a vu que l'électrolyse d'une solution est une transformation forcée (voir chapitre 6).

L'industrie utilise l'électrolyse pour :

- produire des métaux. Les ions métalliques en solution sont réduits à la cathode : $M^{n+} + ne^- = M_s$.
- purifier les métaux. L'anode est constituée du métal impur et la cathode du métal pur. La solution électrolytique contient les ions du métal : c'est le procédé dit à anode soluble.
- protéger les métaux. Le métal 1, à protéger, sert de cathode et la solution contient les ions du métal 2, qui va servir à protéger le premier. Le métal 2 se dépose sur le métal 1 à la cathode.
- embellir les objets métalliques. C'est le même procédé que pour la protection. C'est ainsi, par exemple, qu'on argente les couverts.



Formulation et conditionnement

1 Formulation

La formulation d'un produit donne la nature et les proportions des différents ingrédients qui entrent dans sa composition.

Attention : Il ne faut pas confondre formule chimique et formulation.

Elle est particulièrement importante dans le cas des médicaments. En effet, un même médicament peut se présenter sous des formes diverses : comprimés, ampoules, gélules... Il s'agit de différentes formulations d'un même principe actif auquel on a ajouté des substances (l'excipient) qui améliorent ses effets ou aident à son assimilation.

2 Conditionnement

Les emballages des produits doivent remplir plusieurs rôles :

- conserver la qualité du produit ;
- constituer une protection contre les chocs et la lumière ;
- servir de support aux informations destinées aux consommateurs.

Ils sont principalement constitués de verre, de papier, de carton, de fer blanc, d'aluminium et de plastique.

MÉTHODE

Exercice type commenté

D'après sujet national, septembre 2005

Énoncé

La calculatrice n'est pas autorisée.

La bauxite, minerai qui contient principalement de l'alumine (de formule brute $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$), est d'abord pulvérisée puis mélangée, dans des autoclaves, à une solution de soude qui permet de dissoudre l'alumine, tandis que les impuretés demeurées à l'état solide sont éliminées par lavage et filtration.

La solution restante est refroidie et on diminue son pH. On constate alors l'apparition d'un précipité d'alumine trihydratée de formule écrite de manière simplifiée $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$.

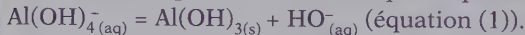
Ce précipité est porté à environ $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ dans des fours. Il reste alors de l'alumine $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ pure, sous forme de poudre blanche.

(D'après <http://www.aac.aluminium.qc.ca>)

Données :

– Après la dissolution de l'alumine, la solution étant « très » basique, l'élément aluminium se retrouve sous la forme d'ions aluminate $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

– À des pH moins basiques, il apparaît un précipité. L'état d'équilibre correspondant peut être modélisé par l'équation suivante :



La constante d'équilibre, à $25\text{ }^\circ\text{C}$, de cette équation est : $K = 1,0 \times 10^{-1}$.

– Le produit ionique de l'eau K_e , à $25\text{ }^\circ\text{C}$, vaut $1,0 \times 10^{-14}$.

On se propose d'illustrer cette étape du procédé industriel en classe. On considère une solution limpide contenant des d'ions aluminate $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ de concentration molaire apportée $c = 1,0 \times 10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$, en milieu « très » basique. On se place à $25\text{ }^\circ\text{C}$. On ajoute ensuite progressivement une solution concentrée d'acide et on constate l'apparition d'un précipité.

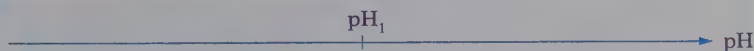
1. Écrire l'expression littérale de la constante d'équilibre K associée à l'équation (1).

2. En déduire, en fonction de cette constante d'équilibre K et de la concentration molaire effective des ions aluminate $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{eq}}$, la concentration molaire effective en ions hydroxyde $[\text{HO}^-]_{\text{eq}}$ lorsque le précipité d'alumine trihydratée $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ apparaît.

3. Lors de l'ajout d'acide, on admet que, jusqu'à l'apparition du précipité, la concentration molaire effective des ions aluminate $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{eq}}$ est restée égale à c (on négligera la variation de volume due à l'ajout d'acide). Calculer la valeur de la concentration molaire effective des ions hydroxyde lorsque le précipité de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ apparaît.

4. En déduire la valeur du pH de cette solution, notée pH_1 .

5. Reproduire et compléter le diagramme ci-dessous en indiquant uniquement le domaine d'existence de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$.



Corrigé commenté

1. On a : $K = \frac{[\text{HO}^-]_e}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_e}$.

... \rightarrow $\text{Al}(\text{OH})_3$ n'intervient pas car c'est un solide.

2. À partir de **1.**, on tire : $[\text{HO}^-]_e = K \cdot [\text{Al}(\text{OH})_4^-]_e$.

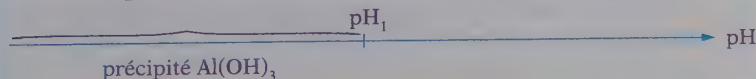
3. Si $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_e = c$,
alors $[\text{HO}^-]_e = K \cdot c = 1,0 \cdot 10^{-1} \times 1,0 \cdot 10^{-1} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

4. ... \rightarrow Pour calculer le pH de la solution, il faut connaître $[\text{H}_3\text{O}^+]_e$. On utilise le produit ionique de l'eau. Or $[\text{HO}^-]_e \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e = K_e$,

d'où $[\text{H}_3\text{O}^+]_e = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_e} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$.

Et $\text{pH}_1 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_e = 12$.

5. On sait, d'après les données, que le précipité apparaît à des « pH moins basiques », donc à des pH inférieurs à 12. On a donc :



EXERCICES

[Corrigés p. 243]

1

* En présence d'ions hydroxyde, l'ion aluminium Al^{3+} précipite sous forme d'hydroxyde d'aluminium. Écrire l'équation de la réaction qui se produit.

2

* * Dans une solution contenant des ions Ag^+ à la concentration de $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute petit à petit une solution d'hydroxyde de sodium.

Sachant que la constante d'équilibre de la réaction de formation d'hydroxyde d'argent est égale à $5 \cdot 10^7$, déterminer à partir de quelle valeur du pH de la solution on aura précipitation de l'hydroxyde d'argent (on donne $K_e = 10^{-14}$).

3

* * Dans une solution contenant des ions Fe^{3+} à la concentration de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute petit à petit une solution d'hydroxyde de sodium.

Sachant que la constante d'équilibre de la réaction de formation d'hydroxyde de fer III est égale à $5 \cdot 10^{13}$, déterminer à partir de quelle valeur du pH de la solution on aura précipitation de l'hydroxyde de fer III (on donne $K_e = 10^{-14}$).

4

* * * Un comprimé d'aspirine contient de l'acide acétylsalicylique que nous noterons AH. Cet acide est peu soluble dans l'eau, alors que sa base conjuguée A^- est très soluble dans l'eau. Le pK_a du couple est égal à 4,2.

1. Donner les zones de prédominance des deux espèces du couple.
2. Lorsqu'on introduit un comprimé d'aspirine dans l'eau, le pH de la solution est de 2,7.
Quelle est l'espèce qui prédomine ? Conclure.

3. Actuellement, la plupart des comprimés d'aspirine sont effervescents. En plus de l'acide acétylsalicylique, ils contiennent de l'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 .

a. Écrire l'équation de dissolution de l'hydrogénocarbonate de sodium dans l'eau.

b. L'ion HCO_3^- est la base du couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$ et l'acide du couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. Écrire les équilibres correspondant à ces deux couples. Quelle réaction a lieu lors de l'introduction d'un comprimé d'aspirine effervescent dans l'eau qui justifie l'effervescence ?

c. Expliquer, d'après ce qui précède, la plus grande facilité à se dissoudre que possède le comprimé effervescent par rapport au comprimé non effervescent.

d. Dans l'estomac, le pH est de 1,9. Que va-t-il se passer ?

EXERCICES TYPE BAC

[Corrigés p. 244]

5 Séparation cuivre-fer

4 points ; durée : 50 min – D'après Antilles, septembre 2005

Le minerai de cuivre contient des impuretés, en particulier du fer. À partir de ce minerai, on prépare une solution aqueuse contenant des ions cuivre II ($\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$) et des ions fer III ($\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$).

Le but de l'exercice est de réaliser la séparation des ions $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ des ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ présents dans une même solution. Cette séparation ne nécessite pas que les éléments fer et cuivre soient en solution aqueuse à la fin des transformations envisagées.

Données :

La constante de réaction K_e associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau $2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$ est : $K_e = 10^{-14}$ (à 25 °C).

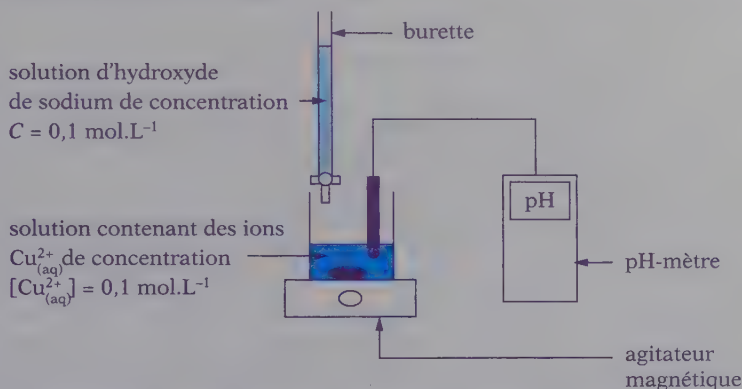
Masses molaires atomiques : $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Étude portant sur les ions $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$

L'ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$) dans une solution contenant des ions $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ donne naissance à un précipité bleu d'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{HO})_{2(\text{s})}$. Cette transformation est modélisée par : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{HO}_{(\text{aq})}^- = \text{Cu}(\text{HO})_{2(\text{s})}$.

La constante de réaction K_1 associée à cette transformation est : $K_1 = 4,0 \cdot 10^{18}$.

La formation du précipité dépend du pH de la solution. On réalise donc l'expérience suivante :



Les résultats sont exploités à l'aide d'un logiciel qui permet de tracer les courbes représentant les pourcentages respectifs des espèces $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Cu}(\text{HO})_{2(\text{s})}$ présentes dans la solution en fonction du pH (courbes 1 en fin d'exercice).

a. À l'aide de ces courbes, donner la valeur du pH pour laquelle le précipité $\text{Cu}(\text{HO})_{2(\text{s})}$ apparaît.

b. Donner l'expression de K_1 .

c. On étudie l'apparition du précipité. On a alors : $Q_r = K_1$, et la concentration en ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ à l'équilibre, notée $[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}$, vaut toujours $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Montrer que la valeur de la concentration en ions hydroxyde notée $[\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}$ vaut $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$. En déduire la valeur du pH de la solution. Conclure.

2. Étude portant sur les ions $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$

On réalise la même expérience en remplaçant la solution contenant des ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ par une solution contenant des ions $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ à la même concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

La transformation chimique qui se déroule peut être décrite par la réaction : $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{HO}^{-}_{(\text{aq})} = \text{Fe}(\text{HO})_{3(\text{s})}$; $\text{Fe}(\text{HO})_{3(\text{s})}$ est un précipité de couleur rouille.

On obtient les courbes donnant les pourcentages respectifs des espèces $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Fe}(\text{HO})_{3(\text{s})}$ présentes dans la solution en fonction du pH de cette dernière (courbes 2 en fin d'exercice).

La solution contient-elle des ions $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ en quantité significative pour $\text{pH} > 3,5$?

E

X

E

R

C

I

C

E

B

A

C

3. On reprend le montage de la question 1 en plaçant dans le bécher une solution constituée de :

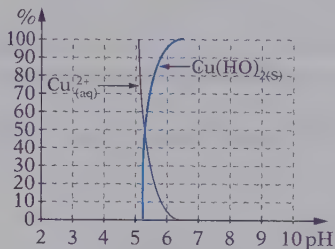
- 10 mL de solution de chlorure de fer (III) ($\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + 3 \text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}$);
- 10 mL de solution de sulfate de cuivre (II) ($\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$).

Dans cette solution : $[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}] = [\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

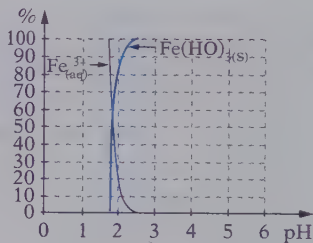
Le pH du mélange initial est faible. Un élève désirant séparer les ions $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ des ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ ajoute alors la solution d'hydroxyde de sodium pour que le pH du mélange atteigne la valeur 4,0. Il filtre ensuite le mélange obtenu dans le bécher, la solution obtenue est appelée S_1 .

a. Sous quelle forme est obtenue l'espèce extraite de la solution ?

b. Quelle est, des espèces chimiques $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ ou $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ présentes initialement, l'espèce chimique présente dans la solution S_1 ? Comment vérifier que la solution S_1 ne contient plus qu'une seule de ces espèces chimiques ?



Courbes 1



Courbes 2

CORRIGÉS

1. Révisions [page 21]

1. On a : $n(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4) = \frac{m}{M} = \frac{500 \cdot 10^{-3}}{180} = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

2. $n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{0,79 \times 100}{46} = \frac{79}{46} = 1,72 \text{ mol.}$

3. $n(\text{O}_2) = \frac{V}{V_M} = \frac{500 \cdot 10^{-3}}{25} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$

Erreur à éviter

Attention à ne pas confondre un volume liquide et un volume gazeux.

2 On a : $n(\text{CaCl}_2) = C \cdot V = 0,1 \times 100 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$
Or, en solution, on a : $\text{CaCl}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$.

Donc $n(\text{Ca}^{2+}) = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ donc $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{n(\text{Ca}^{2+})}{V} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{100 \cdot 10^{-3}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

et $n(\text{Cl}^-) = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, donc $[\text{Cl}^-] = \frac{n(\text{Cl}^-)}{V} = \frac{2,0 \cdot 10^{-2}}{100 \cdot 10^{-3}} = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

3 1. On a : $n(\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}) = C \cdot V = 1,0 \cdot 10^{-1} \times 100 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$
Or : $M(\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}) = 63,5 + 32,1 + 4 \times 16 + 5 \times (2 + 16) = 249,6 \text{ g.mol}^{-1}$.
Alors : $m(\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}) = n \times M = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 249,6 = 2,496 \text{ g.}$
Or la balance est à 0,01 g, il faudra donc peser $m = 2,50 \text{ g.}$

2. On pose un bécher sur la balance de précision. On fait la tare. On pèse 2,50 g de sulfate de cuivre hydraté. On ajoute un peu d'eau distillée dans le bécher pour dissoudre le solide. On verse le contenu du bécher dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On bouche et on agite.

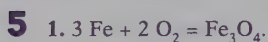
Erreur à éviter

Il ne faut pas oublier de prendre en compte les molécules d'eau dans le calcul de la masse molaire et il faut tenir compte de la précision de la balance pour donner le résultat de la masse.

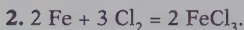
4 1. On détermine le nombre de dilutions $N = \frac{C_0}{C} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1}}{2,0 \cdot 10^{-2}} = 5$. On dilue 5 fois.

Il faut donc prélever un volume $V_p = \frac{V}{N} = \frac{50}{5} = 10 \text{ mL.}$

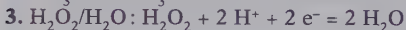
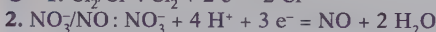
2. On verse un peu de solution mère dans un bécher. On prélève 10 mL de solution avec une pipette jaugée de 10 mL. On verse le contenu de la pipette dans une fiole jaugée de 50 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On bouche et on agite.



	3 Fe	2 O ₂	Fe ₃ O ₄
$x = 0$	0,6	0,5	0
x (quelconque)	$0,6 - 3x$	$0,5 - 2x$	x
$x = 0,1$	$0,3 = 0,6 - 3x$	0,3	0,1



	2 Fe	3 Cl ₂	2 FeCl ₃
$x = 0$	0,8	$A = 1,4$	0
x (quelconque)	$0,8 - 2x$	$A - 3x$	$2x$
$x = 0,3$	$0,2 = 0,8 - 2x$	$0,5 = A - 3x$	0,6



7 1. Alors la masse volumique est $\rho = 1\,060 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Donc $m(1 \text{ L de solution}) = 1\,060 \text{ g}$.

Et $m(\text{acide éthanóïque dans } 1 \text{ L de solution}) = \frac{8}{100} \cdot 1\,060 = 84,8 \text{ g}$.

Donc $n(\text{acide dans } 1 \text{ L}) = \frac{84,8}{60} = 1,4 \text{ mol}$. Et alors : $C(\text{acide}) = 1,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2. Si on veut diluer la solution 25 fois, il faut prélever : $V_p = \frac{V(\text{fiole})}{25}$. Il faut donc

prendre une fiole dont le volume est 25 fois plus grand que celui de la pipette.

On choisit une pipette jaugée de 20 mL et une fiole jaugée de 500 mL ($= 25 \times 20 \text{ mL}$).

- 8** 1. La réaction doit être rapide et totale.
 2. L'acide apporte les ions H^+ nécessaires à la réaction.
 3. Voir schéma ci-contre.
 4. À l'équivalence, les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques.

$$\text{Donc: } \frac{n(\text{MnO}_4^-)_{\text{in}}}{4} = \frac{n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_{\text{in}}}{5};$$

$$\text{soit: } \frac{C_p \cdot V_e}{4} = \frac{C \cdot V}{5}.$$

$$\text{D'où } C = \frac{5C_p \cdot V_e}{4V} = \frac{5 \times 4,0 \cdot 10^{-1} \times 13,4 \cdot 10^{-3}}{4 \times 10 \cdot 10^{-3}} = 6,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Donc la vodka non diluée a une concentration $C_o = 10 C = 6,7 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5. Dans 100 mL de vodka non diluée, la quantité d'éthanol est :

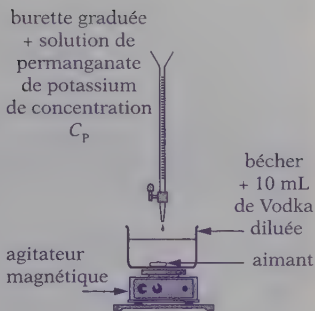
$$n(\text{éthanol}) = C_o \cdot 0,1 = 0,67 \text{ mol et la masse d'éthanol est } m = n \cdot M = 0,67 \times 46 = 31 \text{ g.}$$

$$\text{Alors le volume d'éthanol est } V(\text{éthanol}) = \frac{m}{\rho} = \frac{31}{790} = 39 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 39 \text{ mL.}$$

Donc le degré de cette vodka est de 39°.

Erreur à éviter

Attention à ne pas confondre un volume liquide et un volume gazeux.



9 1. Les demi-équations sont : $\text{MnO}_4^- + 8 H^+ + 5 e^- = \text{Mn}^{2+} + 4 H_2O$
 et $\text{Fe}^{2+} = 1 e^- + \text{Fe}^{3+}$.

Pour écrire l'équation de la réaction, il faut multiplier la 2^e équation par 5.

On obtient : $\text{MnO}_4^- + 8 H^+ + 5 \text{Fe}^{2+} = 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 H_2O$.

2. Ce moment est appelé **équivalence**.

$$n(\text{MnO}_4^-) = C \cdot V_e = 2,0 \cdot 10^{-2} \times 18,0 \cdot 10^{-3} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

	MnO_4^-	5Fe^{2+}
État initial ($x = 0$)	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$n(\text{Fe}^{2+})$	
État quelconque x	$3,6 \cdot 10^{-4} - x$	$n(\text{Fe}^{2+}) - 5x$	

À l'équivalence, MnO_4^- est limitant donc $3,6 \cdot 10^{-4} - x_{\text{max}} = 0$, soit $3,6 \cdot 10^{-4} = x_{\text{max}}$.

Fe^{2+} est aussi limitant donc $n(\text{Fe}^{2+}) - 5 x_{\text{max}} = 0$.

Par suite, $n(\text{Fe}^{2+}) = 5 x_{\text{max}} = 5 \times 3,6 \cdot 10^{-4} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dans 10 mL.}$

Et dans 100 mL, c'est-à-dire 10 fois plus, $n(\text{Fe}^{2+}) = 10 \times 1,8 \cdot 10^{-3} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$

3. Comme une mole de sulfate de fer II hydraté donne naissance à une mole d'ions Fe^{2+} , $n(\text{sulfate de fer II hydraté}) = n(\text{Fe}^{2+}) = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$

$$\text{Alors comme } n = \frac{m}{M}, \text{ on a: } M = \frac{m}{n} = \frac{5,0}{1,8 \cdot 10^{-2}} = 278 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{Or } M = 56 + 32 + 4 \times 16 + n(2 + 16) = 152 + 18 n.$$

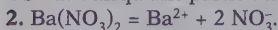
$$\text{Par suite, on a : } 18 n + 152 = 278, \text{ donc } n = \frac{278 - 152}{18} = 7.$$

La formule est donc : $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

Erreur à éviter

Il ne faut pas oublier que l'on ne dose qu'un dixième de la solution initiale.

10 1. Puisqu'une partie du soluté n'est pas dissoute, c'est que la solution est saturée.



3. Si C est la concentration du sulfate de baryum, $[\text{Ba}^{2+}] = C$ et $[\text{NO}_3^-] = 2C$.

$$\text{Alors : } \sigma = \lambda(\text{Ba}^{2+}) \times C + \lambda(\text{NO}_3^-) \times 2C = (13 \cdot 10^{-3}) \cdot C + (7 \cdot 10^{-3}) \cdot 2C = (27 \cdot 10^{-3}) \cdot C.$$

$$\text{On a : } \sigma = 27 \cdot 10^{-3} \times C = 9,5 \text{ d'où } C = \frac{9,5}{27 \cdot 10^{-3}} = 350 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 0,35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

4. La solubilité est donc de $0,35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,35 \times (137 + 2 \times 14 + 6 \times 16) = 91 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donc, dans 250 mL, on peut dissoudre $m = 91 \times 0,25 = 23 \text{ g}$ de soluté.

Et il reste $30 - 23 = 7 \text{ g}$ de soluté non dissous.

Erreurs à éviter

- Il ne faut pas oublier qu'en conductimétrie, les concentrations sont exprimées en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.
- Il ne faut pas oublier qu'il y a deux fois plus d'ions nitrate que de sel introduit.

2. Étude des réactions lentes [page 34]

1 1. Faux : Mg^{2+} est un produit et la vitesse ne dépend pas des produits.

2. Vrai : au cours du temps, l'acide disparaît, donc sa concentration diminue. Or la concentration des réactifs est un facteur cinétique donc la vitesse diminue.

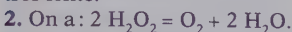
3. Faux : si on ajoute de l'eau, la concentration des réactifs diminue. Or la concentration des réactifs est un facteur cinétique donc la vitesse diminue.

4. Vrai : la température est un facteur cinétique : si elle augmente, la vitesse augmente.

Erreur à éviter

Attention à ne pas confondre réactifs et produits. C'est la concentration des **réactifs** qui est un facteur cinétique et non celle des produits.

2 1. La température est un facteur cinétique : donc au réfrigérateur la réaction sera très lente.



a. Donc deux moles d'eau oxygénée libèrent 1 mole de dioxygène.

$$\text{Or, si la solution est à 10 volumes, on a : } n(\text{O}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{10}{22,4} = 0,45 \text{ mol}.$$

Il a donc fallu $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 n(\text{O}_2) = 0,90 \text{ mol}$ par litre ; donc : $C = 0,90 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

b. L'eau oxygénée à 20 volumes est plus concentrée que l'eau oxygénée à 10 volumes. Or la concentration des réactifs est un facteur cinétique donc elle se décomposera plus vite.

Erreur à éviter

Si 2 moles d'eau oxygénée libèrent 1 mole de dioxygène, c'est qu'il y a deux fois plus d'eau oxygénée que de dioxygène ($n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 n(\text{O}_2)$) et pas le contraire.

3 1. La longueur d'onde la mieux adaptée est celle qui donne le maximum d'absorbance. Ici, elle est d'environ 460 nm.

2. On a donc: $A = k C$, d'où $k = \frac{A}{C} = \frac{0,104}{3,0 \cdot 10^{-3}} = 35$. Alors $A' = kC' = 35 \times 5,0 \cdot 10^{-3} = 0,173$.

4 1. On a: $V_r = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$, où $\frac{dx}{dt}$ est la pente de la tangente à la courbe $x = f(t)$ à t considéré.

Et à $t = 0$ min :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{11,5 - 0}{8 - 0} = 1,4 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}.$$

D'où: $V_r = \frac{1}{0,1} \times 1,4 = 14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

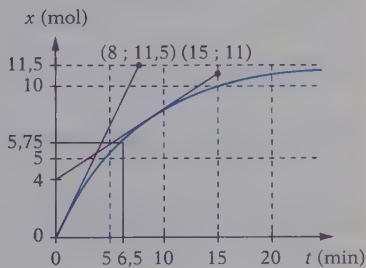
Et à $t = 10$ min :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{11 - 4}{15 - 0} = 0,47 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}.$$

D'où $V_r = \frac{1}{0,1} \times 0,47 = 4,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

2. Au cours du temps, cette vitesse diminue car la pente de la tangente à la courbe $x = f(t)$ diminue. Ceci est normal car, au cours du temps, les réactifs disparaissent donc leur concentration diminue. Or la concentration des réactifs est un facteur cinétique.

3. À $t_{1/2}$, on a: $x = \frac{x_{\max}}{2} = \frac{11,5}{2} = 5,75 \text{ mol}$. On lit sur le graphe: $t_{1/2} = 6,5 \text{ min}$.



Erreurs à éviter

- Ce n'est pas parce que la courbe passe par 0 à $t = 0$ que la vitesse à $t = 0$ est nulle. Comme à tout instant, elle dépend de la pente de la tangente à la courbe à $t = 0$.
- Ne pas confondre la courbe $x = f(t)$, qui, elle, est croissante avec la pente de la tangente qui diminue.

5 On constate que c'est dans les mélanges A et B que les réactifs sont les plus concentrés (car il n'y a pas eu ajout d'eau distillée). C'est donc aussi dans ces deux cas qu'on aura la plus forte concentration de diode à la fin.

Les expériences A et B correspondent donc aux courbes 1 ou 2.

L'expérience C, où on a ajouté un volume d'eau distillée tel que les concentrations ont été divisées par 2, correspond à la courbe 3.

D'autre part, l'expérience A a été faite à une température supérieure par rapport à l'expérience B, elle est donc plus rapide (on atteint plus vite la concentration maximale) : elle correspond donc à la courbe 1.

Erreurs à éviter

- Il ne faut pas oublier que la réaction est plus rapide quand la courbe atteint plus vite la limite.
- Il est clair ici que la limite de la courbe 3 est égale à la moitié de la limite des courbes 1 et 2, ce qui correspond bien à la dilution faite.

6 1.

	2 HI	I ₂	H ₂
$x = 0$	n	0	0
x	$n - 2x$	x	x
$x_{\max} = \frac{n}{2}$	0	$\frac{n}{2}$	$\frac{n}{2}$

2. On a : $V_r = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$.

Or, d'après le tableau d'avancement, $[I_2] = \frac{n(I_2)}{V} = \frac{x}{V}$;
d'où $x = V \cdot [I_2]$.

Et alors $\frac{dx}{dt} = \frac{d(V[I_2])}{dt} = V \frac{d[I_2]}{dt}$ (car V est une constante).

Donc $V_r = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V} V \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt}$;

où $\frac{d[I_2]}{dt}$ est la pente de la tangente à la courbe $[I_2] = f(t)$.

À $t = 100$ s, $V_r = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{7-3}{180-0} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

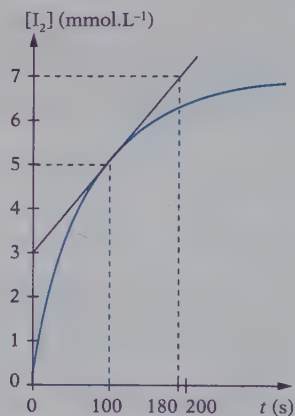
3. D'après la courbe, la concentration maximale en diiode est de $6,7 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Donc $x_{\max} = V \cdot [I_2] = 0,2 \times 6,7 \cdot 10^{-3} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Or $x_{\max} = \frac{n}{2}$, donc $n = 2,7 \text{ mmol}$.

4. À $t_{1/2}$, on a : $x = \frac{x_{\max}}{2} = \frac{1,3 \cdot 10^{-3}}{2} = 65 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$,

d'où $[I_2] = \frac{x}{V} = \frac{6,5 \cdot 10^{-4}}{0,2} = 3,3 \text{ mmol.L}^{-1}$.

On lit sur le graphe $t_{1/2} = 50$ s.



Erreurs à éviter

Ici, on n'a pas la courbe $x = f(t)$, donc on ne peut pas utiliser directement la formule de la définition. Il faut adapter la formule à la courbe en reliant x et $[I_2]$.

7 1.

	I_2	Zn	$2 I^-$	Zn^{2+}
$x = 0$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,015	0	0
x	$2,0 \cdot 10^{-3} - x$	$0,015 - x$	$2x$	x
$x_m = 2,0 \cdot 10^{-3}$	0	0,013	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$

2. On voit que la quantité de diiode diminue au cours du temps, donc sa concentration aussi. Par suite, la solution passera du marron, au jaune foncé, au jaune clair, puis à l'incolore.

D'autre part, la quantité de zinc diminue donc la masse de la plaque de zinc diminue aussi.

3. a. On a: $V_r = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$.

b. On a: $[I_2] = \frac{n(I_2)}{V} = \frac{2,0 \cdot 10^{-3} - x}{V}$, d'où $x = 2,0 \cdot 10^{-3} - [I_2] \cdot V$. Alors $\frac{dx}{dt} = -V \frac{d[I_2]}{dt}$.

Alors: $V_r = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V} \left(-V \frac{d[I_2]}{dt} \right) = -\frac{d[I_2]}{dt}$ avec $\frac{d[I_2]}{dt}$ pente de la tangente à la courbe

à t considéré. Ainsi à $t = 200$ s, $V_r(200 \text{ s}) = -\frac{12,5 - 0}{0 - 650} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

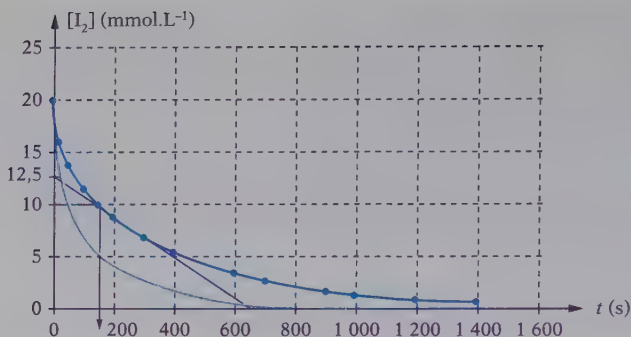
c. Au cours du temps, cette vitesse diminue. Car au cours du temps, la concentration du diiode diminue. Or, la concentration des réactifs est un facteur cinétique.

d. À $t_{1/2}$, on a $x = \frac{x_m}{2} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{2} = 10^{-3} \text{ mol}$,

donc $[I_2] = \frac{2,0 \cdot 10^{-3} - x}{V} = \frac{10^{-3}}{0,1} = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On lit alors sur le graphe: $t_{1/2} = 130$ s.

4. Si on augmente la température, comme la température est un facteur cinétique, la vitesse de réaction va augmenter (voir graphe).



Erreur à éviter

Ici, on n'a pas la courbe $x = f(t)$, donc on ne peut pas utiliser directement la formule de la définition. Il faut adapter la formule à la courbe en reliant x et $[I_2]$.

8 1.

	$S_2O_8^{2-}$	$2 I^-$	I_2	$2 SO_4^{2-}$
$x = 0$	$C_1 \cdot V_1 = 4,0 \cdot 10^{-3}$	$C_2 \cdot V_2 = 9,0 \cdot 10^{-3}$	0	0
x	$4,0 \cdot 10^{-3} - x$	$9,0 \cdot 10^{-3} - 2x$	x	$2x$
$x_{\max} = 4,0 \cdot 10^{-3}$	0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$

2. On a alors: $[S_2O_8^{2-}] = \frac{n(S_2O_8^{2-})}{V} = \frac{4,0 \cdot 10^{-3} - x}{V}$, avec $V = V_1 + V_2$.

$$[I^-] = \frac{n(I^-)}{V} = \frac{9,0 \cdot 10^{-3} - 2x}{V}, [SO_4^{2-}] = \frac{n(SO_4^{2-})}{V} = \frac{2x}{V}.$$

$$[K^+] = \frac{n(K^+)}{V} = \frac{2 \times 4,0 \cdot 10^{-3} + 1 \times 9,0 \cdot 10^{-3}}{V} = \frac{17,0 \cdot 10^{-3}}{V}.$$

3. Alors: $G = k(\lambda_1[S_2O_8^{2-}] + \lambda_2[I^-] + \lambda_3[SO_4^{2-}] + \lambda_4[K^+])$, c'est-à-dire

$$G = k\left(\lambda_1 \frac{4,0 \cdot 10^{-3} - x}{V} + \lambda_2 \frac{9,0 \cdot 10^{-3} - 2x}{V} + \lambda_3 \frac{2x}{V} + \lambda_4 \frac{17,0 \cdot 10^{-3}}{V}\right).$$

En développant et en regroupant les termes en x , on a :

$$G = k\left(\lambda_1 \frac{4,0 \cdot 10^{-3}}{V} + \lambda_2 \frac{9,0 \cdot 10^{-3}}{V} + \lambda_4 \frac{17,0 \cdot 10^{-3}}{V}\right) + \frac{k}{V}(-\lambda_1 - 2\lambda_2 + 2\lambda_3)x$$

$$\text{soit } G = \frac{1}{V}(A + Bx).$$

4. À $t_{1/2}$, on a : $x = \frac{x_m}{2} = \frac{4,0 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol.

Donc : $G_{1/2} = \frac{1}{0,1} (0,0019 + 0,0420 \times 2,0 \cdot 10^{-3}) = 0,0198$ S = 19,8 mS.

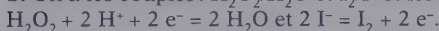
On lit sur le graphe que, quand G atteint 20,8 mS, on a $t_{1/2} = 35$ s.

Erreurs à éviter

- Attention à ne pas oublier les ions potassium même s'ils ne participent pas à la réaction.
- Ici, V est exprimé en L car A et B sont exprimés en L (alors qu'en conductimétrie, les volumes sont exprimés en m^3).

9 1. a. Un oxydant est un corps qui capte des électrons.

b. On a les couples : H_2O_2/H_2O et I_2/I^- et les demi-équations sont :



2. a. Car l'acide apporte les H^+ nécessaires à la réaction.

b.

		H_2O_2	$2 I^-$	$2 H^+$	$2 H_2O$	I_2
$t = 0$	$x = 0$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	excès	solvant	0
t	x	$2,0 \cdot 10^{-4} - x$	$2,0 \cdot 10^{-3} - 2x$	excès	solvant	x
e. fin	$x_{\max} = 2,0 \cdot 10^{-4}$	0	$1,6 \cdot 10^{-3}$	excès	solvant	$2,0 \cdot 10^{-4}$

c. Donc, à la fin, on a $[I_2] = \frac{n(I_2)}{V_T} = \frac{2,0 \cdot 10^{-4}}{30 \cdot 10^{-3}} = 6,7 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ = 6,7 mmol.L⁻¹.

d. On a $x = n(I_2) = [I_2] \cdot V_{\text{total}} = 30 \cdot 10^{-3} \cdot [I_2]$.

Alors, à $t = 930$ s, $x = 30 \cdot 10^{-3} \times 5,84 \cdot 10^{-3} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ mol.

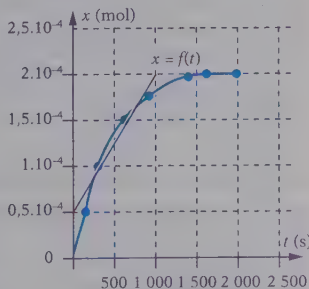
3. a. On a $V_r = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$, où $\frac{dx}{dt}$ est la pente de la tangente à la courbe $x = f(t)$ à $t = 500$ s.

Or $\frac{dx}{dt} = \frac{2,0 \cdot 10^{-4} - 0,5 \cdot 10^{-4}}{1000 - 0} = 1,5 \cdot 10^{-7}$ mol.s⁻¹.

Donc $V_r = \frac{1}{0,03} \times 1,5 \cdot 10^{-7} = 5,0 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹.s⁻¹.

b. Au cours du temps, la vitesse diminue. En effet, au cours du temps, les réactifs disparaissent, donc leurs concentrations diminuent. Or, la concentration des réactifs est un facteur cinétique.

c. À $t_{1/2}$, on a : $x = \frac{x_{\max}}{2} = \frac{2,0 \cdot 10^{-4}}{2} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol. On lit sur le graphe : $t_{1/2} = 320$ s.



10 1. On calcule le nombre de dilution $N = \frac{C_0}{C_1} = \frac{1,00 \cdot 10^{-2}}{2,00 \cdot 10^{-3}} = 5$. On dilue 5 fois et

le volume à prélever est $V_p = \frac{50,0 \text{ mL}}{5} = 10,0 \text{ mL}$.

On verse alors un peu de solution mère dans un bécher. On prélève 10,0 mL de solution mère avec une pipette jaugée de 10,0 mL. On les verse dans une fiole jaugée de volume 50,0 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Puis on bouche la fiole et on agite fortement.

2. a. On a $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Et $2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Bilan : $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}^+ = 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

b. On a $n_{01} = C_1 \cdot V_1 = 2,00 \cdot 10^{-3} \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 4,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Et $n_{02} = C_2 \cdot V_2 = 5,00 \cdot 10^{-2} \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

c. On fait le tableau d'avancement :

	2MnO_4^-	$5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	6H^+	2Mn^{2+}	10CO_2	$8 \text{H}_2\text{O}$
$x = 0$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	excès	0	0	solvant
x	$4,00 \cdot 10^{-5} - 2x$	$1,00 \cdot 10^{-3} - 5x$	excès	$2x$	$10x$	solvant
$x_{\text{max}} = 2,00 \cdot 10^{-5}$	0	$9,00 \cdot 10^{-4}$	excès	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	solvant

Donc $x_{\text{max}} = 2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ et le réactif limitant est MnO_4^- .

d. Au cours de la transformation, la seule espèce colorée, l'ion permanganate violet, disparaît. Donc la solution va peu à peu s'éclaircir pour devenir incolore (car l'ion permanganate, limitant, disparaît complètement).

3. a. C'est l'espèce colorée, c'est-à-dire l'ion permanganate, qui est responsable de l'absorbance de la solution.

b. On constate qu'au bout d'un certain temps, on a : $A = 0$. Donc la solution est incolore. Les ions permanganate ont totalement disparu ; ils sont bien limitants.

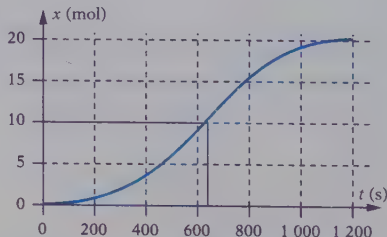
c. À $t_{1/2}$,

on a : $x(t_{1/2}) = \frac{x_{\text{max}}}{2} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{2} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 10 \text{ } \mu\text{mol}$.

On lit sur la courbe 2, pour $x = 10 \text{ } \mu\text{mol}$, $t_{1/2} = 630 \text{ s}$.

d. On a : $v_r = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$.

e. $\frac{dx}{dt}$ est le coefficient directeur (ou pente) de la tangente à la courbe au point considéré. On constate que ce coefficient est faible à $t_1 = 100 \text{ s}$, plus élevé à $t_2 = 600 \text{ s}$ et à nouveau faible à $t_3 = 1000 \text{ s}$. Comme V est constant, on en déduit que la vitesse augmente, puis diminue.



Erreur à éviter

En général, la vitesse de réaction diminue au cours du temps (voir chapitre 2 - I.2). Ici, il s'agit d'un cas particulier. Il est donc important de considérer les tangentes pour répondre à la question posée.

3. Étude des réactions non totales [page 51]

1

pH	2,5	3,6	6,4	7,3	9,6	10,1
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ en mol.L ⁻¹	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$8,5 \cdot 10^{-11}$

Erreur à éviter

La précision du pH n'excédant pas 0,1, la valeur de la concentration en ions oxonium ne peut avoir plus de deux chiffres significatifs.

- 2** 1. On a : $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$. Donc la base conjuguée est CH_3COO^- .
 2. On a : $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$. Donc l'acide conjugué est NH_4^+ .
 3. On a : $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Donc l'acide conjugué est $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
 4. On a : $\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$. Donc la base conjuguée est CO_3^{2-} .
 5. Puisqu'il peut jouer le rôle d'acide et de base, c'est un ampholyte.

- 3** 1. $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{ClCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.
 2. On établit le tableau d'avancement de la réaction :

	CH_2ClCOOH	H_2O	$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	H_3O^+
$x = 0$	$C \cdot V = 2,0 \cdot 10^{-4}$	solvant	0	0
x	$2,0 \cdot 10^{-4} - x$	solvant	x	x

Ce tableau montre que, si la réaction est totale, on a au maximum $2,0 \cdot 10^{-4} - x_{\text{max}} = 0$ (car le réactif en excès est forcément le solvant). Donc $x_{\text{max}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ mol.

- 3.** On a : pH = 2,4, alors $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}} = 10^{-2,4} = 4,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.
 Or, d'après le tableau, à la fin, $x_{\text{final}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{f}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}} \cdot V = 8,0 \cdot 10^{-5}$ mol.

$$\text{Donc : } \tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}} = \frac{8,0 \cdot 10^{-5}}{2,0 \cdot 10^{-4}} = 0,4 = 40 \%$$

Seules 40 % des molécules d'acide ont réagi ; la réaction n'est pas totale ; elle est limitée.

- 4** 1. $\text{HNO}_2 = \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$. Donc NO_2^- est la base conjuguée de l'acide nitreux.
 La réaction avec l'eau est : $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

2. a. On établit le tableau d'avancement de la réaction :

	HNO_2	H_2O	NO_2^-	H_3O^+
$x = 0$	$C \cdot V = 5,0 \cdot 10^{-4}$	solvant	0	0
x	$5,0 \cdot 10^{-4} - x$	solvant	x	x

Ce tableau montre que, si la réaction est totale, on a au maximum $5,0 \cdot 10^{-4} - x_{\text{max}} = 0$.
Alors : $x_{\text{max}} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ mol.

b. On a : $\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}} = 22\% = 0,22$. D'où : $\text{mol } x_{\text{final}} = 0,22 \times 5,0 \cdot 10^{-4} = 1,1 \cdot 10^{-4}$ mol.

Or $x_{\text{final}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V$.

Donc $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{1,1 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 10^{-3}} = 2,2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,7$.

Erreur à éviter

Il faut remarquer qu'il s'agit ici du raisonnement type, pris à l'envers.

c. Si $x_{\text{final}} = 1,1 \cdot 10^{-4}$ mol, alors, à la fin :
 $n(\text{HNO}_2) = 5,0 \cdot 10^{-4} - x_{\text{final}} = 5,0 \cdot 10^{-4} - 1,1 \cdot 10^{-4} = 3,9 \cdot 10^{-4}$ mol
et $n(\text{NO}_2^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = x_{\text{final}} = 1,1 \cdot 10^{-4}$ mol.

5 1. On a : $n = \frac{V}{V_M} = \frac{0,240}{24} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.

Alors $C = \frac{n}{V'} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{100 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹.

2. On a : $\text{HF} = \text{F}^- + \text{H}^+$. Donc La base conjuguée de HF est F⁻.

Alors la réaction avec l'eau est : $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} = \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

3. Tableau d'avancement :

	HF	H_2O	F^-	H_3O^+
$x = 0$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	solvant	0	0
x	$1,0 \cdot 10^{-2} - x$	solvant	x	x

Ce tableau montre que, si la réaction est totale, on a au maximum : $1,0 \cdot 10^{-2} - x_{\text{max}} = 0$.
Alors $x_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.

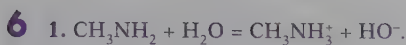
4. On a : $\text{pH} = 2,6$, donc $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-2,6} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

Or, d'après le tableau, à la fin : $x_{\text{final}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V = 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol.

Donc : $\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 0,025 = 2,5\%$.

Erreur à éviter

Attention à ne pas confondre le volume de gaz et le volume de la solution. On rappelle que, lorsqu'un gaz se dissout dans l'eau, le volume de la solution est égal au volume de l'eau.



2. Tableau d'avancement :

	CH_3NH_2	H_2O	$\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$	HO^-
$x = 0$	$CV = 5,0 \cdot 10^{-4}$	solvant	0	0
x	$CV - x$	solvant	x	x

3. On a donc : $[\text{HO}^-]_f = \frac{x}{V} = [\text{A}]_f$. Or, $\sigma = \lambda(\text{OH}^-) \cdot [\text{OH}^-]_f + \lambda(\text{A}) \cdot [\text{A}]_f$, donc en remplaçant $\sigma(\text{S}) = 19,9 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{OH}^-]_f + 5,9 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{OH}^-]_f$, soit $\sigma(\text{S}) = 25,8 \cdot 10^{-3} [\text{OH}^-]_f$.

D'où $[\text{OH}^-]_f = \frac{51,5 \cdot 10^{-3}}{25,8 \cdot 10^{-3}} = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = [\text{A}]_f$.

4. $[\text{CH}_3\text{NH}_2]_f = \frac{CV - x}{V} = C - \frac{x}{V} = 1,0 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-3} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Alors $K = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]_f [\text{HO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]_f} = \frac{(2 \cdot 10^{-3})^2}{8 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-4}$.

Erreur à éviter

Attention à ne pas oublier que, dans le calcul de σ , la concentration obtenue est en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

7 1. Lors de la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium, seuls les ions H_3O^+ et HO^- réagissent et on a : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$.

2. Au départ $n(\text{H}_3\text{O}^+)_0 = C_A \cdot V_A = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ et $n(\text{HO}^-)_0 = C_B \cdot V_B = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

	H_3O^+	HO^-	H_2O
$x = 0$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	solvant
x	$1,0 \cdot 10^{-2} - x$	$3,6 \cdot 10^{-3} - x$	solvant

On voit que l'ion hydroxyde est limitant, donc $3,6 \cdot 10^{-3} - x = 0$, soit $x_{\text{max}} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

3. On a : $\text{pH} = 1,9$, alors $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-1,9} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Alors à la fin : $n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V(\text{total}) = 1,3 \cdot 10^{-2} \times 0,5 = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

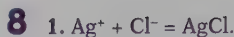
Or, d'après le tableau, $1,0 \cdot 10^{-2} - x_{\text{final}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_f$

donc $x_{\text{final}} = 1,0 \cdot 10^{-2} - n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

On a alors : $x_{\text{final}} = x_{\text{max}}$ donc la réaction est totale.

Erreur à éviter

Attention, contrairement à la plupart des cas déjà vus, on n'a pas $x_{\text{final}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_f$; pour trouver la relation entre x_{final} et $n(\text{H}_3\text{O}^+)_f$, il faut utiliser la colonne H_3O^+ du tableau d'avancement.



2. On a : $K = \frac{1}{[\text{Ag}^+]_e \cdot [\text{Cl}^-]_e}$.

3. a. Tableau d'avancement :

	Ag^+	Cl^-	AgCl
$x = 0$	$C_1 \cdot V_1 = 2,0 \cdot 10^{-3}$	$C_2 \cdot V_2 = 1,0 \cdot 10^{-3}$	0
x	$2,0 \cdot 10^{-3} - x$	$1,0 \cdot 10^{-3} - x$	x

On voit que l'ion chlorure est limitant, donc $1,0 \cdot 10^{-3} - x_{\text{max}} = 0$, soit $x_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.

b. On a : d'après le tableau : $[\text{Ag}^+]_f = \frac{2,0 \cdot 10^{-3} - x_f}{V_T}$ et $[\text{Cl}^-]_f = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} - x_f}{V_T}$.

Mais on a aussi : $[\text{NO}_3^-]_f = \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{V_T}$ et $[\text{Na}^+]_f = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{V_T}$.

c. On a : $\sigma = \lambda(\text{Ag}^+) \cdot [\text{Ag}^+]_f + \lambda(\text{Cl}^-) \cdot [\text{Cl}^-]_f + \lambda(\text{NO}_3^-) \cdot [\text{NO}_3^-]_f + \lambda(\text{Na}^+) \cdot [\text{Na}^+]_f$.
Soit en remplaçant :

$$\sigma = 6,2 \cdot 10^{-3} \times \frac{2,0 \cdot 10^{-3} - x_f}{V_T} + 7,6 \cdot 10^{-3} \times \frac{1,0 \cdot 10^{-3} - x_f}{V_T} + 7,1 \cdot 10^{-3} \times \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{V_T} + 5,0 \cdot 10^{-3} \times \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{V_T}$$

En développant, on obtient : $\sigma = \frac{1}{V_T} (39,2 \cdot 10^{-6} - 13,8 \cdot 10^{-3} \cdot x_f)$.

d. On en déduit : $x_f = \frac{39,2 \cdot 10^{-6} - \sigma \cdot V_T}{13,8 \cdot 10^{-3}}$, avec $\sigma = 0,635 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ et $V_T = 40 \text{ mL} = 40 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$.

On a donc : $x_f = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.

e. On a : $\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 1,0 = 100 \%$. Donc la réaction est totale.

Erreurs à éviter

- Dans la constante K , AgCl n'apparaît pas car c'est un solide.
- Il ne faut pas oublier les ions nitrate et sodium qui ne participent pas à la réaction, mais qui sont présents dans la solution.
- Il ne faut pas oublier de mettre V_T en m^3 .

9 1. L'ion lactate a pour formule : $\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-$.

2. $\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{AH} + \text{H}_2\text{O}$.

3. a. On a : $n(\text{A}^-) = C_1 \cdot V_1 = 0,97 \times 20 \cdot 10^{-3} = 19 \cdot 10^{-3}$ mol.

Et $n(\text{H}_3\text{O}^+) = C_2 \cdot V_2 = 1,0 \times 9,0 \cdot 10^{-3} = 9,0 \cdot 10^{-3}$ mol.

b. Tableau d'avancement :

	A ⁻	H ₃ O ⁺	AH	H ₂ O
x = 0	19.10 ⁻³	9.10 ⁻³	0	xxxxx
x	19.10 ⁻³ - x	9,0.10 ⁻³ - x	x	xxxxxxx

c. D'après ce tableau, on voit que les ions lactate sont en excès, donc les ions H₃O⁺ sont limitants. Alors : $9,0 \cdot 10^{-3} - x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = 9,0 \cdot 10^{-3}$ mol.

d. On a : pH = 4,0, alors $[H_3O^+]_f = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹.

Donc : $n(H_3O^+)_f = 1,0 \cdot 10^{-4} \times 29 \cdot 10^{-3} = 2,9 \cdot 10^{-6}$ mol.

Or, d'après le tableau, $n(H_3O^+)_f = 9,0 \cdot 10^{-3} - x_f$, d'où $x_f = 9,0 \cdot 10^{-3} - 2,9 \cdot 10^{-6} = 9,0 \cdot 10^{-3}$ mol.

e. Alors : $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{9,0 \cdot 10^{-3}}{9,0 \cdot 10^{-3}} = 1,0$. Donc la réaction est totale.

4. a. Les ions oxonium sont des acides, ils devront donc réagir avec l'espèce basique : HCO₃⁻ et on aura HCO₃⁻ + H₃O⁺ = CO₂ + 2 H₂O.

b. Les ions hydrogencarbonate, libérés par les ions lactate, réagissent avec les ions oxonium. Alors la concentration des ions oxonium diminue et le pH augmente.

Erreur à éviter

Attention, contrairement à la plupart des cas déjà vus, on n'a pas $x_{\text{final}} = n(H_3O^+)_f$; pour trouver la relation entre x_{final} et $n(H_3O^+)_f$, il faut utiliser la colonne H₃O⁺ du tableau d'avancement.

10 1. a. Selon Brønsted, un acide est un corps capable de céder un ion H⁺.

b. Les couples intervenant sont : CH₃CO₂H/CH₃CO₂⁻ et H₃O⁺/H₂O.

c. On a : $K = \frac{[CH_3CO_2^-]_e \cdot [H_3O^+]_e}{[CH_3CO_2H]_e}$ (« e » peut être remplacé par « f »).

2. a. $n_1 = C_1 \cdot V_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \times 0,1 = 2,7 \cdot 10^{-4}$ mol.

b. Tableau d'avancement :

	CH ₃ CO ₂ H	H ₂ O	CH ₃ CO ₂ ⁻	H ₃ O ⁺
x = 0	2,7.10 ⁻⁴	solvant	0	0
x	2,7.10 ⁻⁴ - x	solvant	x	x

L'acide est forcément le réactif limitant donc $2,7 \cdot 10^{-4} - x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = 2,7 \cdot 10^{-4}$ mol.

c. On a : pH = 3,70, alors $[H_3O^+]_f = 2,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ car on a : $\log(2,0 \cdot 10^{-4}) = -3,7$.

Donc à la fin : $n(H_3O^+)_f = [H_3O^+]_f \cdot V(\text{total}) = 2,0 \cdot 10^{-4} \times 0,1 = 2,0 \cdot 10^{-5}$ mol.

d. Alors : $\tau_1 = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\max}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{2,7 \cdot 10^{-4}} = \frac{2}{2,7} \cdot 10^{-1} = 0,74 \cdot 10^{-1} = 7,4 \cdot 10^{-2}$.

e. D'après le tableau : $[CH_3CO_2^-]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ et

$[CH_3CO_2H]_f = \frac{2,7 \cdot 10^{-4} - x_f}{V} = \frac{2,7 \cdot 10^{-4} - 2,0 \cdot 10^{-5}}{0,1} = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{0,1} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

$$f. \text{ Alors: } K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_e \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_e} = \frac{(2,0 \cdot 10^{-4})^2}{2,5 \cdot 10^{-3}} = \frac{4 \cdot 10^{-8}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = \frac{4}{2,5} \cdot 10^{-5} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

3. a. Les seules espèces ioniques de la solution sont: CH_3CO_2^- et H_3O^+ .

Comme la réaction fournit autant de l'un que de l'autre, on a: $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f$.

b. On a: $\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f$, or $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f$.
Donc: $\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f = (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f$.

$$c. \text{ Alors: } [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{\sigma}{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)} = \frac{5,00 \cdot 10^{-2}}{40 \cdot 10^{-3}} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{4 \cdot 10^{-2}} = \frac{5}{4} = 1,25 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Soit encore: $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f$.

$$4. a. \text{ On a: } \frac{C_2}{50} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1}}{50} = \frac{100 \cdot 10^{-3}}{50} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ donc $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f < \frac{C_2}{50}$. L'approximation 1 est vérifiée.

b. Si l'approximation 2 est vérifiée, cela signifie qu'il n'y a pratiquement pas d'acide qui a réagi donc la réaction est très limitée.

$$c. K_2 = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_e \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_e} = \frac{(1,25 \cdot 10^{-3})^2}{1,0 \cdot 10^{-1}} = \frac{1,56 \cdot 10^{-6}}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 1,56 \cdot 10^{-5}$$

$$d. \tau_2 = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f}{C_2} = \frac{1,25 \cdot 10^{-3}}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 1,25 \cdot 10^{-2}$$

5. a. D'après le tableau, pour des concentrations initiales différentes ($C_1 \neq C_2$), on a $K_1 = K_2$ donc la constante K ne dépend pas de la concentration.

b. D'autre part, pour des concentrations initiales différentes ($C_1 \neq C_2$), on a $\tau_1 \neq \tau_2$ donc le taux d'avancement final dépend de l'état initial du système.

c. Lorsque $C_1 < C_2$, c'est-à-dire lorsque la solution 1 est plus diluée que 2, alors $\tau_1 > \tau_2$, l'acide est plus dissocié, donc l'affirmation 2 est fausse.

Erreur à éviter

La principale difficulté du problème est qu'on ne dispose pas de calculatrice. Pour les calculs, il faut donc faire apparaître clairement les valeurs numériques données dans le tableau au début de l'énoncé.

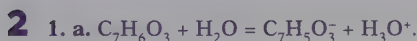
4. Étude des équilibres acido-basiques [page 64]

1

pH	2,3	3,2	11,4	8,5	9,1	3,1
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ en mol.L ⁻¹	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-12}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$8,0 \cdot 10^{-10}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$
$[\text{HO}^-]$ en mol.L ⁻¹	$2,0 \cdot 10^{-12}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$

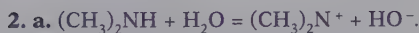
Erreur à éviter

La précision du pH n'excédant pas 0,1, la valeur de la concentration en ions oxonium et hydroxyde ne peut avoir plus de deux chiffres significatifs.



b.
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot [\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-]_e}{[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3]_e}$$

c. $K_a = 10^{-\text{p}K_a} = 1,0 \cdot 10^{-3}$.



b.
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_e}{[(\text{CH}_3)_2\text{N}^+]_e}$$

c. $K_a = 10^{-\text{p}K_a} = 7,9 \cdot 10^{-12}$.

Erreur à éviter

Dans le 2., il ne faut pas confondre K_a avec la constante de la réaction K .

3 1. On sait que, lorsque $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$, on a : $\text{pH} = \text{p}K_a$. Or lorsque les deux courbes se coupent, on a : $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$, et on lit sur la courbe $\text{pH} = \text{p}K_a = 3,3$.

2. Dans l'estomac, le $\text{pH} = 1,5$. On voit sur le graphe que, pour $\text{pH} = 1,5$, la courbe (1) est au-dessus de la courbe (2), donc c'est AH qui est l'espèce prédominante.

3. Dans l'intestin, le $\text{pH} = 9,0$. On voit sur le graphe que, pour $\text{pH} = 9,0$, la courbe (2) est au-dessus de la courbe (1), donc c'est A^- qui est l'espèce prédominante.

Erreur à éviter

Ici, il faut utiliser la courbe et non le diagramme de prédominance.

4 1. On a :
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot [\text{HCO}_3^-]_e}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_e}$$

2. Donc
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_e = \frac{K_a \cdot [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_e}{[\text{HCO}_3^-]_e} = \frac{4,3 \cdot 10^{-7} \times 1,4 \cdot 10^{-3}}{1,7 \cdot 10^{-2}} = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

Or $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(3,5 \cdot 10^{-8}) = 7,5$.

Erreur à éviter

Il ne faut pas oublier que chercher le pH revient à chercher $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

5 1. Le couple acido-basique est HClO/ClO^- .

$$2. K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot [\text{ClO}^-]_e}{[\text{HClO}]_e} = 10^{-7,3} = 5,0 \cdot 10^{-8}$$

3. Si on veut que ClO^- soit majoritaire, il faut que: $\frac{[\text{ClO}^-]_e}{[\text{HClO}]_e} \geq 100$.

$$\text{Alors } \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e [\text{ClO}^-]_e}{[\text{HClO}]_e} \geq 100 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e,$$

donc $K_a \geq 100 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e$, c'est-à-dire $\text{p}K_a \leq -\log(100 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e)$.

Soit $\text{p}K_a \leq \text{pH} - 2$ ou encore $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 2 = 9,3$.

$$4. \text{ On a: } \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot [\text{ClO}^-]_e}{[\text{HClO}]_e} = 5,0 \cdot 10^{-8}, \text{ donc } \frac{[\text{ClO}^-]_e}{[\text{HClO}]_e} = \frac{5,0 \cdot 10^{-8}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_e} = \frac{5 \cdot 10^{-8}}{10^{-7,5}} = 1,6.$$

Erreur à éviter

Il ne faut pas oublier qu'en appliquant la fonction $(-\log)$ à l'inégalité, on change le sens de l'inégalité.

$$6 \quad 1. K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot [\text{HCOO}^-]_e}{[\text{HCOOH}]_e}$$

2. a. $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

b.

	HCOOH	H ₂ O	HCOO ⁻	H ₃ O ⁺
$x = 0$	$C \cdot V$	solvant	0	0
x	$C \cdot V - x$	solvant	x	x

c. HCOOH est limitant donc $C \cdot V - x_{\text{max}} = 0$, soit $x_{\text{max}} = C \cdot V$.

De plus, à la fin: $x_{\text{final}} = n(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot V$.

$$\text{Alors } \tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot V}{C \cdot V} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e}{C}$$

3. a. On a le tableau de mesures suivant :

$C(\text{mol.L}^{-1})$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
pH	4,4	4,2	3,7	3,5	3,1
τ	0,80	0,63	0,40	0,32	0,16

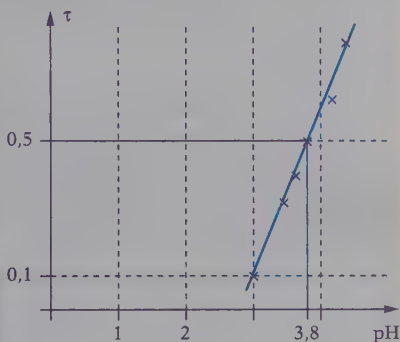
On a alors la courbe $\tau = f(\text{pH})$ ci-contre.

b. On lit sur la courbe pour $\tau = 50\% = 0,50$:

pH = 3,8.

c. Or pour $\tau = 50\%$, on a 50 % d'acide qui a réagi, donc il reste 50 % d'acide et on a formé 50 % de base conjuguée. On a : $[\text{HCOOH}]_e = [\text{HCOO}^-]_e$.

d. Dans ce cas, d'après le diagramme de prédominance, on sait que pH = pKa donc : pKa = 3,8.



Erreur à éviter

Il ne faut pas oublier que le taux d'avancement final est le pourcentage d'espèce qui a réagi.

7 1. Selon Brönsted, un acide est un corps qui cède des ions H^+ , une base est un corps qui capte des ions H^+ .

On a donc : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}^+$. Donc l'ion benzoate est $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$.

2. a. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

b.

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	H_2O	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	H_3O^+
$x = 0$	$C_A \cdot V$	solvant	0	0
x	$C_A \cdot V - x$	solvant	x	x

Or on sait que pH = 3,1, donc $[\text{H}_3\text{O}^+]_e = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = \frac{x_f}{V} = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_e$.

Et $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_e = \frac{C_A V - x_f}{V} = C_A - \frac{x_f}{V} = 1,0 \cdot 10^{-2} - 7,9 \cdot 10^{-4} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

c. $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_e}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_e} = \frac{(7,9 \cdot 10^{-4})^2}{9,2 \cdot 10^{-3}} = 6,8 \cdot 10^{-5}$, soit pKa = $-\log K_a = 4,2$.

3. a. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{HO}^- = \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$.

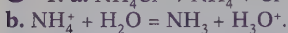
b. Tableau d'avancement :

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	HO^-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	H_2O
$x = 0$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0	solvant
x	$2,0 \cdot 10^{-4} - x$	$1,0 \cdot 10^{-4} - x$	x	solvant
$x_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	solvant

c. D'après le tableau, on a à la fin, puisque la réaction est totale (c'est-à-dire que $x_f = x_{\max}$), $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_e = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)_e$.
Donc $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_e = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_e$, donc $\text{pH} = \text{pKa} = 4,2$.

Erreur à éviter

Il ne faut pas confondre la concentration initiale et la concentration à l'équilibre :
 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_e \neq C$.



c. On calcule la quantité de matière du chlorure d'ammonium donc des ions ammonium.

$$\text{On a : } n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4^+) = \frac{m}{M} = \frac{0,32}{53,5} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Et on dresse le tableau d'avancement :

	NH_4^+	H_2O	H_3O^+	NH_3
$x = 0$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	solvant	0	0
x	$6,0 \cdot 10^{-3} - x$	solvant	x	x

Si la réaction est totale, on a au maximum $6,0 \cdot 10^{-3} - x_{\max} = 0$, donc $x_{\max} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
On connaît le pH à l'équilibre, on en déduit donc $[\text{H}_3\text{O}^+]_e = 10^{-5,2} = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.
Or $x_{\text{final}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot V = 6,3 \cdot 10^{-6} \times 0,1 = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$.

$$\text{Alors : } \tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\max}} = \frac{6,3 \cdot 10^{-7}}{6,0 \cdot 10^{-3}} = 1,1 \cdot 10^{-4} = 0,011 \%, \text{ donc la réaction est limitée.}$$

$$\text{d. On a : } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot [\text{NH}_3]_e}{[\text{NH}_4^+]_e}. \text{ Or } [\text{H}_3\text{O}^+]_e = \frac{x}{V} = [\text{NH}_3]_e = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1},$$

et on a :

$$[\text{NH}_4^+]_e = \frac{CV - x}{V} = C - \frac{x}{V} = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_e = 6,0 \cdot 10^{-2} - 6,3 \cdot 10^{-6} = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$\text{Alors : } K_a = \frac{(6,3 \cdot 10^{-6})^2}{6,0 \cdot 10^{-2}} = 6,6 \cdot 10^{-10}, \text{ soit } \text{pKa} = -\log K_a = 9,2.$$



b. On dresse le tableau d'avancement de la réaction :

	NH_4^+	HO^-	NH_3	H_2O
$x = 0$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$C_0 \cdot V_0$	0	solvant
x	$6,0 \cdot 10^{-3} - x$	$C_0 \cdot V_0 - x$	x	solvant

La réaction est totale, donc $x_f = x_{\max}$.

De plus, la constante d'équilibre montre qu'il doit rester des ions NH_4^+ à la fin, ce qui signifie que HO^- est limitant donc $C_0 \cdot V_0 - x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = C_0 \cdot V_0$.

$$\text{Alors: } [\text{NH}_4^+]_e = \frac{6,0 \cdot 10^{-3} - C_0 V_0}{V + V_0}; [\text{NH}_3]_e = \frac{C_0 V_0}{V + V_0}.$$

$$\text{Enfin, on veut } \text{pH} = \text{pKa} \text{ donc: } [\text{NH}_4^+]_e = [\text{NH}_3]_e. \text{ Alors } \frac{6,0 \cdot 10^{-3} - C_0 V_0}{V + V_0} = \frac{C_0 V_0}{V + V_0}.$$

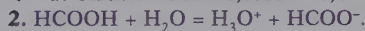
$$\text{D'où: } 2 C_0 V_0 = 6,0 \cdot 10^{-3}, \text{ c'est-à-dire } V_0 = \frac{6,0 \cdot 10^{-3}}{2 \times 2,0 \cdot 10^{-1}} = 0,015 \text{ L} = 15 \text{ mL}.$$

Erreur à éviter

Il ne faut pas confondre la concentration initiale et la concentration à l'équilibre :

$$[\text{NH}_4^+]_e \neq C.$$

9. 1. On a: $n = C \cdot V = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $m = n \times M = 1,0 \cdot 10^{-3} \times 46 = 0,046 \text{ g}$.



3.

	HCOOH	H ₂ O	H ₃ O ⁺	HCOO ⁻
$x = 0$	$C \cdot V \text{ mol}$	solvant	0	0
x	$C \cdot V - x$	solvant	x	x

HCOOH est limitant, donc $C \cdot V - x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = C \cdot V$.

De plus, à la fin: $x_{\text{final}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot V$.

$$\text{Alors } \tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\max}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot V}{C \cdot V} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e}{C}.$$

$$4. \text{ On a: } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e \times [\text{HCOO}^-]_e}{[\text{HCOOH}]_e} \text{ et, d'après le tableau d'avancement,}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_e = \frac{x_f}{V} = [\text{HCOO}^-]_e \text{ et } [\text{HCOOH}]_e = \frac{CV - x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_e.$$

$$\text{D'où, en remplaçant: } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]_e}.$$

5. $\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e + \lambda(\text{HCOO}^-) \cdot [\text{HCOO}^-]_e$. Or $[\text{H}_3\text{O}^+]_e = [\text{HCOO}^-]_e$, donc $\sigma = (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{HCOO}^-)) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e = (35,0 \cdot 10^{-3} + 5,5 \cdot 10^{-3}) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e = 40,5 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e$.

6. Alors $[\text{H}_3\text{O}^+]_e = \frac{\sigma}{40,5 \cdot 10^{-3}} = \frac{50 \cdot 10^{-3}}{40,5 \cdot 10^{-3}} = 1,2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et, par

$$\text{suite: } \tau = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 0,12 = 12 \% \text{ et } K_a = \frac{(1,2 \cdot 10^{-3})^2}{1,0 \cdot 10^{-2} - 1,2 \cdot 10^{-3}} = 1,6 \cdot 10^{-4}.$$

Erreur à éviter

Il ne faut pas confondre la concentration initiale et la concentration à l'équilibre: $[\text{HCOOH}]_e \neq C_0$ et il ne faut pas oublier qu'en conductimétrie, les concentrations sont en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

10 1. a. Selon, Brønsted, un acide est une espèce chimique capable de céder un proton H^+ .

b. H_2A^+ acide/ HA base conjuguée et HA acide/ A^- base conjuguée.

2. a. $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

b. $K = \frac{[\text{A}^-]_e \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{HA}]_e}$; cette constante d'équilibre est appelée constante d'acidité du

couple HA/A^- et est notée K_a . On a: $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$, soit, ici, $K_{a_2} = 10^{-\text{p}K_{a_2}} = 10^{-7}$.

c. $K = K_{a_2} = \frac{[\text{A}^-]_e \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{HA}]_e}$, donc $\frac{[\text{A}^-]_e}{[\text{HA}]_e} = \frac{K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_e}$.

Or $\text{pH} = 10$, donc: $[\text{H}_3\text{O}^+]_e = 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et $\frac{[\text{A}^-]_e}{[\text{HA}]_e} = \frac{10^{-7}}{10^{-10}} = 10^3 = 1000$.

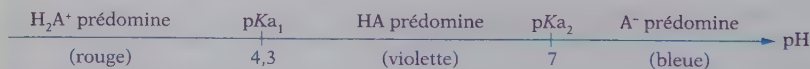
Ce qui signifie que: $[\text{A}^-]_e = 1000[\text{HA}]_e$, donc que $[\text{A}^-]_e$ est très supérieur à $[\text{HA}]_e$.
Donc: A^- prédomine par rapport à HA et, par suite, la solution est colorée en bleu.

3. a. $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{A}^+ + \text{HO}^-$.

b. $K' = \frac{[\text{H}_2\text{A}^+]_e \cdot [\text{HO}^-]_e}{[\text{HA}]_e}$. On peut écrire $K' = \frac{[\text{H}_2\text{A}^+]_e \cdot [\text{HO}^-]_e}{[\text{HA}]_e} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_e}$.

C'est-à-dire $K' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot [\text{HO}^-]_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot [\text{HA}]_e} = \frac{K_e}{K_{a_1} \cdot [\text{H}_2\text{A}^+]_e}$.

4. a. Les zones de prédominances sont :



b. La nature du sol impose le pH de la solution aqueuse absorbée par les plantes, elle impose donc le pH dans les pétales. La couleur des fleurs est liée à l'espèce prédominante qui dépend du pH.

5. Dosages acido-basiques [page 79]

1 1. On a : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$.

2. Alors :
$$K = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot [\text{HO}^-]_e} = \frac{1}{K_e} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$$
.

3. On a : $K > 10^3$ donc la réaction est totale. Elle peut donc être le support d'un dosage.

4. À l'équivalence, les réactifs ont disparu (puisque'ils sont tous les deux limitants), on est alors en présence d'eau (les ions Na^+ et Cl^- sont indifférents), le pH est donc égal à 7.

2 1. On a : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$.

2. Alors :
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_e}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_e \cdot [\text{HO}^-]_e} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_e} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 10^{9,2} = 1,6 \cdot 10^9$$
.

3. On a : $K > 10^3$, donc la réaction est totale. Elle peut donc être le support d'un dosage.

4. À l'équivalence, les réactifs ont disparu (puisque'ils sont tous les deux limitants), on est alors en présence d'ion CH_3CO_2^- basique (les ions Na^+ sont indifférents), le pH est donc basique.

Erreur à éviter

Il faut effectuer le calcul de K , ne pas le laisser sous la forme $10^{9,2}$.

3 1. On a : $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$.

2. Alors :
$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]_e}{[\text{NH}_3]_e \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e} = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{10^{-9,2}} = 10^{9,2} = 1,6 \cdot 10^9$$
.

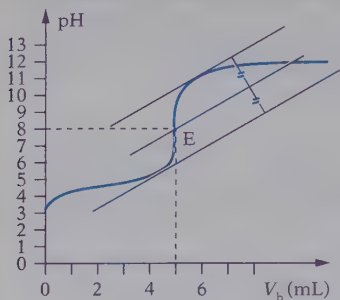
3. On a : $K > 10^3$, donc la réaction est totale. Elle peut donc être le support d'un dosage.

4. À l'équivalence, les réactifs ont disparu (puisque'ils sont tous les deux limitants), on est alors en présence d'ion NH_4^+ acide (les ions Cl^- sont indifférents), le pH est donc acide.

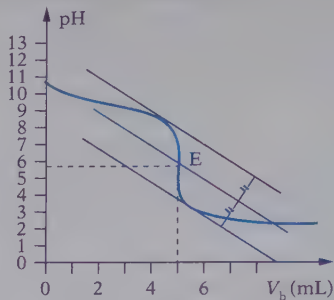
Erreur à éviter

Il faut effectuer le calcul de K , ne pas le laisser sous la forme $10^{9,2}$.

4 1. On repère le point d'équivalence par la méthode des tangentes.



solution A



solution B

Dosage A : $V_e = 5,0$ mL et $\text{pH}_e = 8,2$ – Dosage B : $V_e = 5,0$ mL et $\text{pH}_e = 5,9$.

2. Pour effectuer le dosage avec un indicateur coloré, il faut que la zone de virage de l'indicateur contienne la valeur du pH à l'équivalence.

Pour le dosage A : $\text{pH}_e = 8,2$, on choisit la phénolphtaléine.

Pour le dosage B : $\text{pH}_e = 5,9$, on choisit le rouge de méthyle.

5 1. $\text{HCO}_2\text{H} + \text{HO}^- = \text{HCO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$.

2. On détermine le volume à l'équivalence grâce à la fonction dérivée. On a équivalence lorsque cette fonction fait apparaître un extremum, ici un maximum.

On lit donc $V_e = 15,0$ mL.

3. On sait qu'à l'équivalence les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage, c'est-à-dire :

$$n(\text{HCOOH})_{\text{in}} = n(\text{soude})_{\text{in}}$$

$$\text{Soit } C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_e, \text{ d'où } C_a = \frac{C_b \cdot V_e}{V_a} = \frac{2,0 \cdot 10^{-2} \times 15,0 \cdot 10^{-3}}{20,0 \cdot 10^{-3}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

6 1. $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH} + \text{HO}^- = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$.

2. On sait qu'à l'équivalence les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage, c'est-à-dire :

$$n(\text{acide})_{\text{in}} = n(\text{soude})_{\text{in}}$$

$$\text{Soit } C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_e, \text{ d'où } C_a = \frac{C_b \cdot V_e}{V_a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \times 10,0 \cdot 10^{-3}}{10,0 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3. Dans 1,0 L, on a donc une quantité d'acide $n_a = C_a \cdot V = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.

$$\text{Or on sait que : } n_a = \frac{m}{M}, \text{ donc } M = \frac{m}{n_a} = \frac{1,72}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 172 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

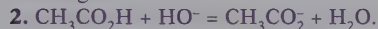
D'autre part, $M = 12n + 2n + 1 + 12 + 16 + 16 + 1 = 14n + 46 = 172$,

$$\text{d'où } n = \frac{172 - 46}{14} = 9. \text{ La formule est donc } \text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}.$$

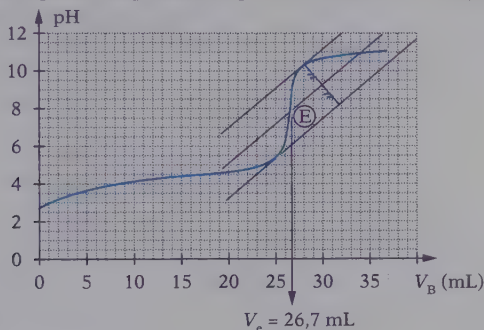
7 1. Si on veut diluer 10 fois la solution, il faut en prélever un volume

$$V_p = \frac{100 \text{ mL}}{10} = 10,0 \text{ mL.}$$

On verse alors un peu de vinaigre dans un bécher. Avec une pipette jaugée de 10,0 mL, on prélève 10,0 mL de vinaigre. On les verse dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On bouche la fiole et on agite.



3. On détermine le point d'équivalence par la méthode des tangentes :



Le volume à l'équivalence est $V_e = 26,7 \text{ mL}.$

Or, à l'équivalence, les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage, c'est-à-dire : $n(\text{acide})_{\text{in}} = n(\text{soude})_{\text{in}}.$

$$\text{Soit } C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_e, \text{ d'où } C_A = \frac{C_B \cdot V_e}{V_A} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 26,7 \cdot 10^{-3}}{20,0 \cdot 10^{-3}} = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

4. La solution a été diluée 10 fois, donc $C = 10 C_A = 1,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$

Donc dans 1,0 L, on a 1,3 mol d'acide, soit une masse $m = 1,3 \times 60 = 78 \text{ g}.$

Or, si la densité de la solution est de 1,02, cela signifie qu'un litre de solution a une masse de 1020 g. Donc, dans 1020 g de solution, on a 78 g d'acide.

Par suite, dans 100 g de solution, on a : $\frac{78}{1020} \times 100 = 7,6 \text{ g}.$ C'est un vinaigre à 7,6°.

On peut déterminer l'erreur par rapport à l'étiquette :

$$\text{Erreur} = \frac{|\text{Valeur mesurée} - \text{Valeur donnée}|}{\text{Valeur donnée}} = \frac{|7,6 - 8,0|}{8,0} = 0,05 = 5\%.$$

Erreur à éviter

Il ne faut pas se contenter de dire que le résultat est ou non en accord, il faut calculer le pourcentage d'erreur.

8 I. Le phénol est faiblement soluble dans l'eau. Le dépôt solide vient du fait que la solution est saturée: il reste du phénol non dissous.

II. 1. Il faut utiliser des gants et des lunettes car les produits utilisés sont irritants pour la peau.

2. a. $C_6H_5OH + HO^- = C_6H_5O^- + H_2O$.

$$b. K = \frac{[C_6H_5O^-]_e}{[C_6H_5OH]_e \cdot [HO^-]_e} \times \frac{[H_3O^+]_e}{[H_3O^+]_e} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-9,9}}{10^{-14}} = 10^{4,1} = 1,3 \cdot 10^4.$$

c. On a: $K > 10^3$ donc la réaction est totale. Elle peut donc être le support d'un dosage.

d. À l'équivalence, les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage.

3. a. On a équivalence lorsque la courbe $\frac{dpH}{dV}$ passe par un maximum. On lit alors

le volume équivalent $V_e = 8,5$ mL.

b. À l'équivalence: $n(\text{phénol})_{in} = n(\text{soude})_{in}$, soit $C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_e$,

$$d'où C = \frac{C_b \cdot V_e}{V_a} = \frac{1,00 \times 8,5 \cdot 10^{-3}}{10,0 \cdot 10^{-3}} = 8,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

c. Alors la solubilité $s = C \cdot M = 0,85 \times 94 = 80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

III. Lorsque le jaune d'alizarine commence à virer ($pH = 10$), le volume de soude ajouté est de 5,5 mL. On est très loin du volume équivalent $V_e = 8,5$ mL.

Le jaune d'alizarine ne permet pas de repérer l'équivalence dans ce cas.

9 1. a. Si on dilue 50 fois, il faut prélever: $V_p = 1,0 \text{ L} / 50 = 0,020 \text{ L} = 20 \text{ mL}$.

b. On verse un peu de solution à diluer dans un bécher.

On prélève 20 mL de la solution avec une pipette jaugée de 20 mL. On les verse dans une fiole jaugée de 1,0 L.

On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

On bouche et on agite.

c. Il faut utiliser des gants (car la soude est caustique).

2. a. Voir ci-contre.

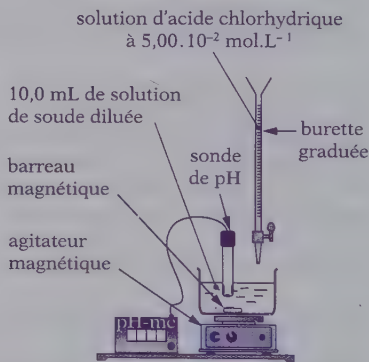
b. Il faut régler la température et étalonner le pH-mètre avec deux solutions tampon.

c. Il faut que l'extrémité de la sonde du pH-mètre soit bien immergée.

Cet ajout ne changera pas le résultat du dosage car, à l'équivalence, seules les quantités de matière sont prises en compte et la dilution ne modifie pas les quantités de matière.

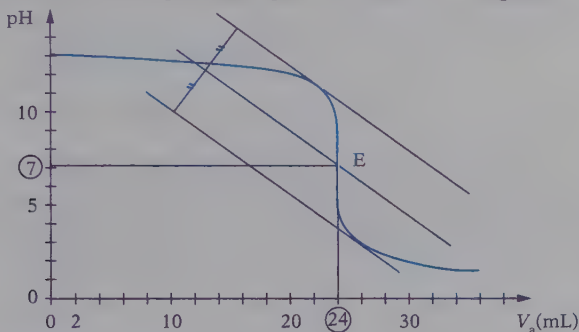
3. a. $HO^- + H_3O^+ = 2 H_2O$.

b. On calcule la constante de la réaction.



$$K = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_e \cdot [\text{HO}^-]_e} = \frac{1}{K_e} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14} > 10^3. \text{ Donc la réaction est totale.}$$

c. On détermine le point d'équivalence par la méthode des tangentes :



On trouve $V_e = 24,0 \text{ mL}$ et $\text{pH}_e = 7,0$.

d. À l'équivalence, les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage, c'est-à-dire $n(\text{acide})_{\text{in}} = n(\text{soude})_{\text{in}}$.

$$\text{Soit } C_a \cdot V_e = C' \cdot V \text{ d'où : } C' = \frac{C_a \cdot V_e}{V} = \frac{5,00 \cdot 10^{-2} \times 24,0 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 1,20 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et $C = 50 C' = 6,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

e. Dans 1,0 L de solution : $m(\text{solution}) = 1,2 \text{ kg} = 1200 \text{ g}$.

Et $m(\text{soude}) = n(\text{soude}) \times M(\text{soude}) = C \times 1,0 \times M = 6,00 \times 1,0 \times 40 = 240 \text{ g}$.

$$\text{Alors } \% \text{ soude} = \frac{m(\text{soude})}{m(\text{solution})} = \frac{240}{1200} = 0,20 = 20 \%$$

4. Il faut utiliser un indicateur coloré qui contient le pH à l'équivalence dans sa zone de virage. Ici, $\text{pH}_e = 7,0$, on peut utiliser le bleu de bromothymol.

Erreur à éviter

- Il faut que la légende du schéma soit complète (volume, concentration...).
- Il ne faut pas dire que l'ajout d'eau n'a pas d'influence sur le dosage car l'eau est neutre.

10 I. 1. Un indicateur coloré est une espèce chimique dont la couleur dépend du pH.
2. En présence de vinaigre, le chou rouge est violet. Le vinaigre a donc un pH compris entre 4 et 6. C'est un acide.

En présence de détergent, le chou rouge est vert, il a donc un pH compris entre 9 et 12. C'est une base.

II. 1. Il faut choisir une pipette jaugée et une fiole jaugée telles que leurs volumes

vérifient : $V_{\text{pipette}} = \frac{V_{\text{fiole}}}{10}$. On choisit donc la fiole de volume 200 mL et la pipette de

volume 20 mL.



b. Pour $V_B = 6,0 \text{ mL}$, on est avant l'équivalence, donc le réactif limitant est l'ion HO^- .

	AH	HO ⁻	A ⁻	H ₂ O
$x = 0$	$C_A \cdot V_A$	$C_B \cdot V_B$	0	solvant
x	$C_A \cdot V_A - x$	$C_B \cdot V_B - x$	x	solvant

On sait que HO^- est limitant donc $C_B \cdot V_B - x_{\text{max}} = 0$ donc :

$$x_{\text{max}} = C_B \cdot V_B = 1,0 \cdot 10^{-1} \times 6,0 \cdot 10^{-3} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

d. On lit sur la courbe quand $V_B = 6,0 \text{ mL}$, $\text{pH} = 5,0$, alors $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
Or, à 25°C , $K_e = [\text{HO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-14}$,

$$\text{alors } [\text{HO}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-5}} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}.$$

D'où $n(\text{OH}^-)_f = [\text{OH}^-] \cdot (V_A + V_B + V_{\text{eau}}) = 1,0 \cdot 10^{-9} \times 76 \cdot 10^{-3} = 7,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol.}$

e. D'après le tableau, on a $n(\text{OH}^-)_f = C_B V_B - x_f$.

Soit : $6,0 \cdot 10^{-4} - x_f = 7,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$, d'où $x_f = 6,0 \cdot 10^{-4} - 7,6 \cdot 10^{-11} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

$$\text{Alors : } \tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{6,0 \cdot 10^{-4}}{6,0 \cdot 10^{-4}} = 1 = 100 \%. \text{ La réaction est totale.}$$

3. a. On détermine l'équivalence grâce à la courbe dérivée ; quand cette courbe passe par son maximum, on est à l'équivalence. On lit alors $V_e = 10,0 \text{ mL}$.

b. À l'équivalence, les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage. C'est-à-dire : $n(\text{AH})_i = n(\text{HO}^-)_i$.

$$\text{Soit : } C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_e, \text{ d'où } C_A = \frac{C_B \cdot V_e}{V_A} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 10,0 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Or le vinaigre a été dilué 10 fois, donc $C_0 = 10 C_A = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

$$4. \text{ a. On a : } K_i = \frac{[\text{A}_{\text{Ind}}^-]_e \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{HA}_{\text{Ind}}]_e}; \text{ or } K_i = 10^{-\text{p}K} \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+]_e = 10^{-\text{pH}}.$$

$$\text{Donc : } 10^{-\text{p}K_i} = \frac{[\text{A}_{\text{Ind}}^-]_e \cdot 10^{-\text{pH}}}{[\text{HA}_{\text{Ind}}]_e}, \text{ ou encore } \frac{[\text{A}_{\text{Ind}}^-]_e}{[\text{HA}_{\text{Ind}}]_e} = \frac{10^{-\text{p}K_i}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_i}.$$

b. et c. Alors, pour l'artichaut, si $V_B = 9,8 \text{ mL}$, $\text{p}K_i = 7,5$ et $\text{pH} = 6,5$.

$$\text{On a : } \frac{[\text{A}_{\text{Ind}}^-]_e}{[\text{HA}_{\text{Ind}}]_e} = 10^{6,5 - 7,5} = 10^{-1} < 1. \text{ C'est } \text{HA}_{\text{Ind}} \text{ qui prédomine, la solution est incolore.}$$

On raisonne de même pour les autres cas.

	Artichaut		Betterave	
	$V_B = 9,8 \text{ mL}$	$V_B = 10,1 \text{ mL}$	$V_B = 9,8 \text{ mL}$	$V_B = 10,1 \text{ mL}$
$\frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}}$	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-1}
Couleur	incolore	jaune	rouge	rouge

d. Il faut un indicateur coloré qui change de couleur à l'équivalence ; seul l'artichaut convient.

e. Pour ne pas gêner la perception des couleurs lors du dosage.

Erreur à éviter

Dans le calcul de $n(\text{OH}^-)_p$, il ne faut pas oublier le volume d'acide et le volume d'eau.

6. Évolution spontanée et forcée des systèmes [page 102]

1 Seul le schéma c convient car la lame de cuivre trempe dans la solution d'ions Cu^{2+} et la lame de plomb dans la solution d'ions Pb^{2+} .

2 1. On a : $Q_i = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{1,0}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 10.$

2. On a : $Q_i < K = 1,0 \cdot 10^{26}$, donc la réaction évolue dans le sens où elle est écrite.

Erreur à éviter

Dans le quotient de réaction (comme dans la constante d'équilibre), les espèces solides ne figurent pas.

3 1. Le pôle + est du côté de la lame d'argent, le pôle - du côté de la lame de fer.

2. On a : (-) $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+} | \text{Ag}^+ | \text{Ag} (+).$

3. Au pôle + : $\text{Ag}_{\text{aq}}^+ + e^- = \text{Ag}_s.$

Au pôle - : $\text{Fe}_s = \text{Fe}_{\text{aq}}^{2+} + 2 e^-.$

4. Au pôle -, on a une oxydation : l'électrode est donc l'anode.

Au pôle +, on a une réduction : l'électrode est donc la cathode.

5. La réaction globale est : $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{Ag} = \text{Fe} + 2 \text{Ag}^+.$

4 1. On a : $Q_i = \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{Zn}^{2+}]^3} = \frac{(5,0 \cdot 10^{-1})^2}{(1,0)^3} = 0,25.$

On a : $Q_i < K = 3,0 \cdot 10^{91}$, donc la réaction évolue dans le sens où elle est écrite.

C'est-à-dire : $3 \text{Zn}_{\text{aq}}^{2+} + 2 \text{Al}_s = 2 \text{Al}_{\text{aq}}^{3+} + 3 \text{Zn}_s.$

2. On a donc :

- Réduction des ions Zn^{2+} à la cathode (plaque de zinc) $\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}_s.$

- Oxydation de l'aluminium à l'anode (plaque d'aluminium) : $\text{Al}_s = \text{Al}_{\text{aq}}^{3+} + 3 e^-.$

3. C'est la plaque d'aluminium qui fournit les électrons, donc les électrons vont de la plaque d'aluminium à la plaque de zinc et le courant va de la plaque de zinc à la plaque d'aluminium. Alors la plaque d'aluminium est le pôle -.

On a : $(-) \text{Al} | \text{Al}^{3+} || \text{Zn}^{2+} | \text{Zn} (+)$.

4. Tableau d'avancement :

	3 Zn ²⁺	2 Al	2 Al ³⁺	3 Zn
$x = 0$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	2,0	$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,40
x	$2,0 \cdot 10^{-1} - 3x$	$2,0 - 2x$	$1,0 \cdot 10^{-1} + 2x$	$0,40 + 3x$

Ce tableau montre que les ions Zn²⁺ sont limitants.

Alors : $2,0 \cdot 10^{-1} - 3x_{\text{max}} = 0$, donc $x_{\text{max}} = 6,7 \cdot 10^{-2}$ mol.

Or si, à la fin, x_{max} est l'avancement, $2x_{\text{max}}$ moles d'aluminium ont réagi et comme une mole d'aluminium transfère 3 moles d'électrons, la quantité d'électrons transférée est $6x_{\text{max}}$.

Or une mole d'électrons correspond à une quantité d'électricité de 1 faraday.

On a donc : $Q_{\text{max}} = 6x_{\text{max}}F = 6 \times 6,7 \cdot 10^{-2} \times 96\,500 = 38\,600$ C.

5. Or on a : $Q = I \cdot \Delta t$, d'où $\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{38\,600}{0,1} = 386\,000$ s = 107 h.

5 Le quotient initial de la réaction est : $Q_i = \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Br}^-]^2} = \frac{0}{1 \times 1^2} = 0$.

On a donc : $Q_i < K$. Le système va évoluer dans le sens où la réaction est écrite de façon à atteindre l'équilibre. Mais la constante d'équilibre étant très faible, l'équilibre va être très rapidement atteint et le système n'évoluera plus.

Si on veut donc qu'il y ait une transformation plus importante des réactifs, on devra « forcer » la transformation, c'est-à-dire forcer le transfert d'électrons.

6 1. a. On a : $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$: réduction des ions cuivre.

Et : $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2e^-$: oxydation des ions chlorure.

b. La réduction des ions cuivre se produit à la cathode et l'oxydation des ions chlorure à l'anode.

c. On a donc : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{Cu} + \text{Cl}_2$.

2. a. Tableau d'avancement :

	Cu ²⁺	2 Cl ⁻	Cu	Cl ₂
$x = 0$	a	b	0	0
x	$a - x$	$b - 2x$	x	x

Pour un avancement x , x mole d'ions cuivre II réagissent, or 1 mole d'ions cuivre II transfère 2 mol d'électrons, donc la quantité d'électrons transférés est $2x$.

Par suite, la charge transférée est $Q = 2 \times F$.

Or : $Q = I \cdot \Delta t = 2 \times 3\,600 = 7\,200$ C donc $x = \frac{Q}{2F} = \frac{7\,200}{2 \times 96\,500} = 3,7 \cdot 10^{-2}$ mol.

b. Alors $n(\text{Cu}) = x = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ et $m(\text{Cu}) = n \cdot M = 3,7 \cdot 10^{-2} \times 63,5 = 2,4 \text{ g}$.
 D'autre part : $n(\text{Cl}_2) = x = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, d'où $V(\text{Cl}_2) = n \cdot V_M = 3,7 \cdot 10^{-2} \times 25 = 0,93 \text{ L}$.

Erreur à éviter

Si on raisonne sur les ions chlorure, attention car, d'après la demi-équation électronique, 2 moles d'ions chlorure transfèrent 2 moles d'électrons !

7 1. a. Les porteurs de charge, ici les électrons, vont du pôle - au pôle + du générateur, en passant par le circuit extérieur.

b. Le dépôt métallique ne peut être que du zinc.

On a donc : $\text{Zn}^{2+} + 2 e^- = \text{Zn}$. C'est une réduction, donc cette électrode est la cathode.

c. Ainsi, on recouvre de zinc l'électrode de fer et on protège le fer de la corrosion.

d. Pendant ce temps, à l'électrode de zinc, on a : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$. Donc le zinc disparaît peu à peu et la masse de l'électrode de zinc diminue.

2. a. On a, à la cathode : $\text{Zn}^{2+} + 2 e^- = \text{Zn}_{\text{cathode}}$ et, à l'anode : $\text{Zn}_{\text{anode}} = \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$.
 En ajoutant les deux, on a bien $\text{Zn}_{\text{anode}} + \text{Zn}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Zn}_{\text{cathode}}$.

b. On a : $Q = I \cdot \Delta t = 0,5 \times 10 \times 60 = 300 \text{ C}$.

Or $Q = n_e \cdot F$, donc $n_e = \frac{Q}{F} = \frac{300}{96500} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

c. D'après la réaction qui se produit à l'anode, chaque fois qu'une mole de zinc disparaît, 2 mol d'électrons circulent, donc $n_e = 2 n_{\text{Zn, disp}}$.

d. Donc $n_{\text{Zn, disparu}} = \frac{n_e}{2} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

et la masse de zinc disparu = $1,6 \cdot 10^{-3} \times 65,4 = 0,10 \text{ g}$.

Erreur à éviter

Attention, quand une mole de zinc disparaît, 2 mol d'électrons circulent, on a : $n_e = 2 n_{\text{Zn, disp}}$ et surtout pas $n_{\text{Zn, disp}} = 2 n_e$.

8 1. a. Du côté du pôle +, les électrons arrivent et réagissent avec Cu^{2+} , donc $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$.

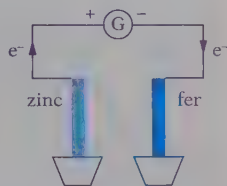
Du côté du pôle -, les électrons fournis par Cu partent : $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$.

b. Au pôle +, c'est une réduction et, au pôle -, une oxydation.

c. On a donc : $\text{Cu}_{\text{pôle}^+}^{2+} + \text{Cu}_{\text{pôle}^-} = \text{Cu}_{\text{pôle}^-}^{2+} + \text{Cu}_{\text{pôle}^+}$.

2. a. $Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}_{\text{pôle}^-}^{2+}]}{[\text{Cu}_{\text{pôle}^+}^{2+}]} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_2}{[\text{Cu}^{2+}]_1} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{1,0} = 1,0 \cdot 10^{-2}$.

b. On a $Q_{r,i} < K$, donc la réaction évolue dans le sens où elle est écrite ; ce qui confirme la polarité proposée.

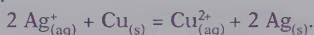


c. Quand l'équilibre est atteint, on a $Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{pôle-}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{pôle+}}} = K = 1$, soit $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{pôle-}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{pôle+}}$.

Erreur à éviter

Ne pas oublier de mettre des indices à partir de la question 1. c. pour ne pas confondre les espèces qui interviennent au pôle + et celles qui interviennent au pôle -.

9 I. 1. S'il y a un dépôt gris, c'est que l'argent métal est un produit et s'il y a intensification de la couleur bleue, c'est que les ions Cu^{2+} se forment. La réaction qui se produit est donc la (1):



2. On a: $[\text{Cu}^{2+}]_i = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = \frac{1,0 \times 50 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3}} = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$.

Et $[\text{Ag}^+]_i = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,50 \times 50 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3}} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$.

Alors: $Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{0,50}{(0,25)^2} = 8,0 < K_1 = 2,1 \cdot 10^{15}$, donc la réaction se fait bien dans

le sens où elle est écrite; ce qui confirme les observations expérimentales.

II. 1. Schéma ci-contre.

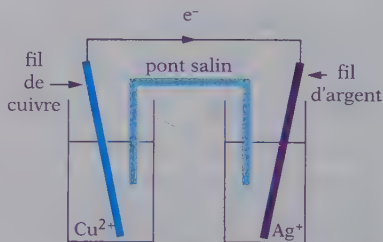
2. a. Les électrons vont en sens inverse du courant donc du cuivre vers l'argent (voir schéma).

b. À l'électrode d'argent, les électrons arrivent et réagissent avec les ions Ag^+ , donc $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$.

À l'électrode de cuivre, les électrons fournis par Cu partent: $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$.

c. Alors l'équation de la réaction associée est: $2 \text{Ag}^+ + \text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag}$.

d. Au cours du fonctionnement, la réaction se fait dans le sens où elle est écrite, donc $Q_{r,i} < K$, le système est hors état d'équilibre.



10 1. a. La réaction qui a lieu dans l'électrolyseur nécessite une source d'énergie extérieure pour se produire: cette réaction n'est pas spontanée.

b. La formation de dihydrogène correspond à la réaction: $2 \text{H}^+ + 2 e^- = \text{H}_2$.

c. Cette réaction est une réduction: elle se déroule à la cathode.

d. Les électrons arrivent sur cette électrode, elle est donc reliée au pôle négatif du générateur.

2. a. On a le tableau d'avancement suivant:

	2H^+	$2 e^-$	H_2
$x = 0$	n_0	0	0
x	$n_0 - 2x$	$2x$	x

On voit sur ce tableau que $n(\text{H}_2) = x$.

b. De même, on voit que $n_e = 2x$.

c. On a : $Q = n_e \cdot F$, soit $Q = 2 \times x \times F$.

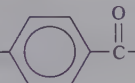
d. On a aussi : $Q = I \cdot \Delta t$, d'où $I = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{2 \cdot x \cdot F}{\Delta t} = \frac{2 \cdot n(\text{H}_2) \cdot F}{\Delta t}$.

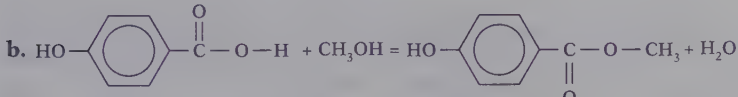
e. On a : $n(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_{\text{molaire}}} = \frac{5000 \text{ L}}{25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 200 \text{ mol}$,

d'où $I = \frac{2 \times 200 \times 96500}{3600} = 1,1 \cdot 10^4 \text{ A} = 11 \text{ kA}$.

7. Estérification-Hydrolyse [page 123]

1. On a une fonction alcool (OH) et une fonction ester ($R\text{-COO-R'}$).

2. a. A a pour formule :  et B est le méthanol CH_3OH .

b. 

c. Il s'agit d'une estérification.

d. Cette réaction est lente (perte de temps) et limitée (faible rendement).

2 1. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_3\text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

C'est une réaction lente et limitée.

2. $n(\text{acide}) = \frac{m}{M} = \frac{35 \times 1,03}{60} = 0,60 \text{ mol}$ et $n(\text{alcool}) = \frac{m}{M} = \frac{27 \times 0,81}{88} = 0,25 \text{ mol}$.

Tableau d'avancement :

	Acide	Alcool	Ester	Eau
$x = 0$	0,60	0,25	0	0
x	$0,60 - x$	$0,25 - x$	x	x
$x_{\text{max}} = 0,25 \text{ mol}$	0,35	0	0,25	0,25

Ce tableau montre que l'acide est en excès.

3. Si la réaction était totale, on aurait :

$n(\text{ester}) = 0,25 \text{ mol}$ et $m(\text{ester}) = 0,25 \times 130 = 32,5 \text{ g}$.

4. À la fin, on a : $n(\text{ester}) = x_{\text{final}} = \frac{m}{M} = \frac{24 \times 0,87}{130} = 0,16 \text{ mol}$.

Or, le rendement est égal au taux d'avancement final $\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}} = \frac{0,16}{0,25} = 0,64 = 64 \%$.

Erreur à éviter

Il ne faut pas se contenter de comparer les quantités des réactifs pour dire celui qui est en excès. Il faut faire un tableau d'avancement.

3 1. $\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} = \text{HCOO-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
L'acide est l'acide méthanoïque et l'alcool est l'éthanol.

2. a. On a : $n(\text{acide}) = \frac{m}{M} = \frac{24 \times 0,79}{46} = 0,63 \text{ mol}$.

Pour avoir un mélange équimolaire, il faut que $n(\text{alcool}) = 0,63 \text{ mol}$.

Or, $n(\text{alcool}) = \frac{m}{M} = \frac{V_B \cdot 1,2}{46} = 0,63 \text{ mol}$ d'où $V_B = \frac{46 \times 0,63}{0,79} = 36,5 \text{ mL}$.

b. L'acide sulfurique est un catalyseur : il accélère la réaction.

c. Puisqu'on a un mélange équimolaire, l'avancement maximal devrait être $x_{\text{max}} = 0,63 \text{ mol}$.

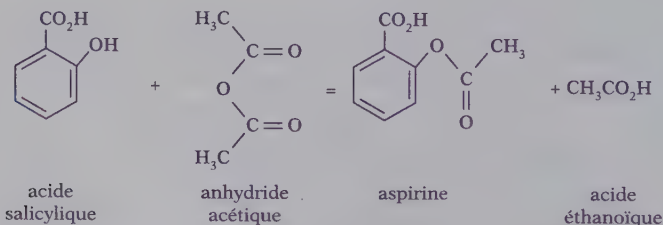
Or on a obtenu : $n(\text{ester}) = x_{\text{final}} = \frac{m}{M} = \frac{14}{74} = 0,19 \text{ mol}$.

Alors le rendement est égal au taux d'avancement final

$\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}} = \frac{0,19}{0,63} = 0,30 = 30 \%$.

3. Si l'ester formé est éliminé au fur et à mesure, alors l'équilibre se déplace dans le sens de la formation d'ester et le rendement de la réaction augmente.

4 1.



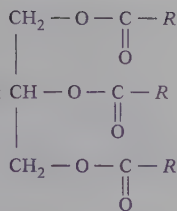
2. Cette réaction est rapide et totale.

3. L'aspirine présente une fonction acide ($-\text{COOH}$) et une fonction ester (RCOOR').

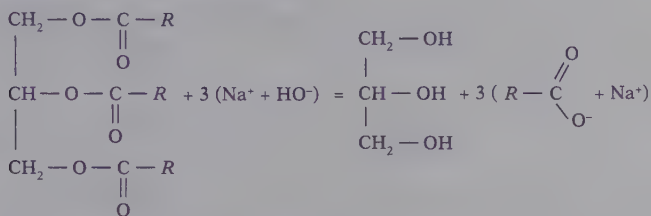
Erreur à éviter

Attention à ne pas oublier que l'anhydride réagit avec la fonction alcool de l'acide salicylique et non avec la fonction acide.

5 1. Un corps gras a pour formule semi-développée :



2. C'est une réaction de saponification :



3. Cette réaction est totale et assez rapide.

4. L'oléate de sodium, qui est le savon, possède une solubilité très faible dans l'eau salée. Ainsi le savon précipite.

6 1. L'acide benzoïque a pour formule semi-développée : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$.

2. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{OH} = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

3. a. Tableau d'avancement :

	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$	$\text{CH}_3 - \text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO} - \text{CH}_3$	H_2O
$x_0 = 0$	0,20	0,20	0	0
x	$0,20 - x$	$0,20 - x$	x	x
$x_{\text{max}} = 0,20 \text{ mol}$	0	0	0,20	0,20

$$\text{b. On a : } Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3]_e \cdot [\text{H}_2\text{O}]_e}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_e \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]_e} = \frac{\frac{(x_{\text{eq}})}{V} \cdot \frac{(x_{\text{eq}})}{V}}{\frac{(0,2 - x_{\text{eq}})}{V} \cdot \frac{(0,2 - x_{\text{eq}})}{V}} = \frac{(x_{\text{eq}})^2}{(0,2 - x_{\text{eq}})^2}$$

$$\text{À l'équilibre : } Q_{r,\text{eq}} = K = 4, \text{ alors } \frac{(x_{\text{eq}})^2}{(0,2 - x_{\text{eq}})^2} = 4, \text{ soit } \frac{(x_{\text{eq}})}{(0,2 - x_{\text{eq}})} = 2.$$

$$\text{En développant, on obtient : } x_{\text{eq}} = \frac{0,4}{3} = 0,13 \text{ mol.}$$

$$\text{c. Alors } \tau = \frac{x_{\text{eq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{0,13}{0,20} = 0,65 = 65 \%$$

4.

	$C_6H_5 - COOH$	$CH_3 - OH$	$C_6H_5 - COO - CH_3$	H_2O
$x_0 = 0$	0,20	0,50	0	0
x	$0,20 - x$	$0,50 - x$	x	x
$x_{\max} = 0,20 \text{ mol}$	0	0,30	0,20	0,20

On a :

$$Q_{r,eq} = \frac{[C_6H_5COOCH_3]_e \cdot [H_2O]_e}{[C_6H_5COOH]_e \cdot [CH_3OH]_e} = \frac{\frac{(x'_{eq})}{V} \cdot \frac{(x'_{eq})}{V}}{\frac{(0,2 - x'_{eq})}{V} \cdot \frac{(0,5 - x'_{eq})}{V}} = \frac{(x'_{eq})^2}{(0,2 - x'_{eq}) \cdot (0,5 - x'_{eq})}$$

À l'équilibre : $Q_{r,eq} = K = 4$, alors $\frac{(x'_{eq})^2}{(0,2 - x'_{eq}) \cdot (0,5 - x'_{eq})} = 4$. En développant, on

obtient l'équation du 2nd degré : $3x'_{eq}{}^2 - 2,8x'_{eq} + 0,4 = 0$. Cette équation du second degré a deux solutions $x'_{eq} = 0,18 \text{ mol}$ (1) et $x'_{eq} = 0,76 \text{ mol}$ (2).

La solution (2) ne convient pas car on ne peut pas avoir $x'_{eq} > x_{\max}$.

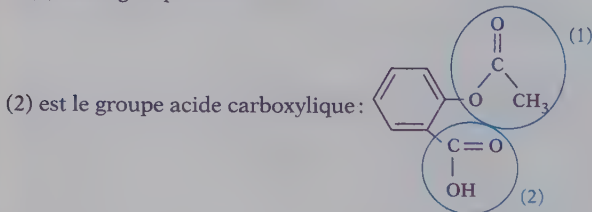
Donc la solution est : $x'_{eq} = 0,18 \text{ mol}$. Alors $\tau = \frac{x'_{eq}}{x_{\max}} = \frac{0,18}{0,20} = 0,90 = 90 \%$.

5. Lorsqu'un des réactifs est en excès, l'équilibre se déplace dans le sens de la formation de l'ester, ou encore dans le sens où il fait disparaître le corps en excès.

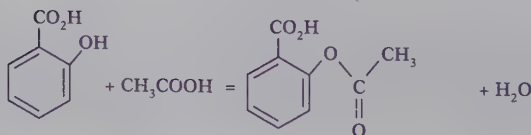
Erreur à éviter

Dans la question 3. b., il suffit de prendre la racine carrée de l'équation pour obtenir une équation du 1^{er} degré, ce qui n'est pas le cas dans la question 4.

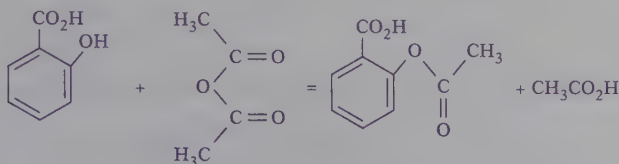
7 I. (1) est le groupe ester.



II. 1.



2. L'avancement maximal ne peut être atteint car c'est une réaction limitée.
 3. Pour augmenter l'avancement final, on peut mettre un des réactifs en excès.
 4. a.



- b. Car s'il y a de l'eau, l'anhydride peut, en s'hydratant, redonner l'acide carboxylique.
 c. L'acide sulfurique est un catalyseur, il accélère la réaction.
 d. On chauffe car la température est un facteur cinétique et on accélère ainsi la réaction.
 e. Le chauffage à reflux permet de chauffer les corps tout en évitant qu'ils ne s'évaporent.

III. On détermine les quantités des réactifs introduits.

$$n(\text{acide}) = \frac{m}{M} = \frac{13,8}{138} = 0,10 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n(\text{anhydride}) = \frac{m}{M} = \frac{25 \times 1,08}{102} = \frac{25,5}{102} = 0,25 \text{ mol.}$$

Et on fait le tableau d'avancement :

	Acide salicylique	Anhydride	Aspirine	Acide
$x_0 = 0$	0,10	0,25	0	0
x	$0,10 - x$	$0,25 - x$	x	x
$x_{\text{max}} = 0,10 \text{ mol}$	0	0,15	0,10	0,10

À la fin, on récupère 12,0 g d'aspirine, donc $n(\text{aspirine}) = \frac{m}{M} = \frac{12,0}{180} = 0,067 \text{ mol.}$

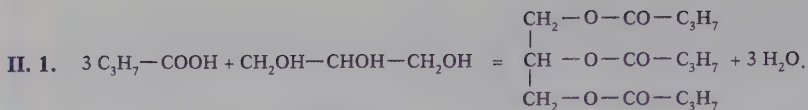
Or, d'après le tableau, $n(\text{aspirine}) = x_{\text{eq}} = 0,067 \text{ mol.}$

Alors le rendement est : $\tau = \frac{x_{\text{eq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{0,067}{0,10} = 0,67 = 67 \%$.

Erreur à éviter

Attention à ne pas oublier que l'acide ou l'anhydride réagissent avec la fonction alcool de l'acide salicylique et non avec la fonction acide.

- 8 I. 1. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \boxed{\text{COOH}}$, c'est le groupe acide carboxylique.
 2. a. C est de l'eau.
 b. B est : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$, c'est le propan-1-ol.
 c. D est un ester.



2. On a : $n(\text{acide}) = \frac{m_1}{M} = \frac{39,6}{88} = 0,450 \text{ mol}$. On fait alors le tableau d'avancement :

	3 Acide	Glycérol	Butyrine	3 H ₂ O
$x_0 = 0$	0,450	0,150	0	0
x	$0,450 - 3x$	$0,150 - x$	x	$3x$
$x_{\text{max}} = 0,150 \text{ mol}$	0	0	0,150	0,450

On constate que les deux réactifs sont limitants donc le mélange est stœchiométrique.

3. On utilise le montage dit « chauffage à reflux ».

C'est le montage (3).

4. À la fin :

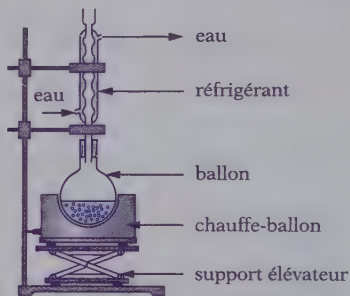
$$n(\text{butyrine}) = \frac{m}{M} = \frac{29,0}{302} = 0,0960 \text{ mol}.$$

Or, d'après le tableau :

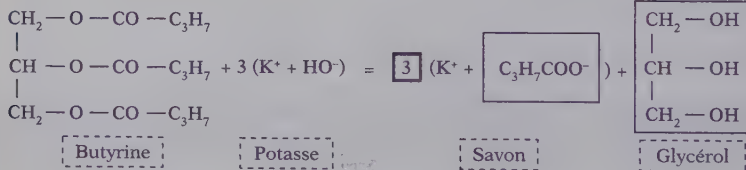
$$n(\text{butyrine}) = x_{\text{eq}} = 0,0960 \text{ mol}.$$

Alors le rendement est

$$\rho = \frac{x_{\text{eq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{0,0960}{0,150} = 0,64 = 64 \%$$



III. 1.



2. Cette réaction est totale et assez rapide.

$$3. \text{ On a : } n(\text{butyrine}) = \frac{m}{M} = \frac{35\% \times 20}{302} = \frac{7}{302} = 0,0232 \text{ mol}.$$

	Butyrine	3 Potasse	3 Savons	Glycérol
$x_0 = 0$	0,0232	excès	0	0
x	$0,0232 - x$	excès	$3x$	x
$x_{\max} = 0,0232 \text{ mol}$	0	excès	0,0696	0,0232

On sait que le rendement : $\tau = \frac{x_{\text{eq}}}{x_{\max}} = 85\% = 0,85$ donc :

$$x_{\text{eq}} = 0,85x_{\max} = 0,85 \times 0,0232 = 0,0197 \text{ mol.}$$

Or, d'après le tableau : $n(\text{savon}) = 3x_{\text{eq}} = 3 \times 0,0197 = 0,0591 \text{ mol.}$

Alors la masse de savon produite est : $m = 0,0591 \times 126 = 7,45 \text{ g.}$

IV. On voit sur ces schémas que la chaîne carbonée ($R-$) est orientée vers la graisse : elle est lipophile et hydrophobe, alors que ($-\text{COO}^-$) est orientée vers l'eau : elle est lipophile et hydrophile.

Erreur à éviter

Attention « mélange stœchiométrique » ne signifie pas « mélange équimolaire ».

8. Contrôle des transformations par catalyse [page 138]

1. Les réactifs sont en phase gazeuse et le catalyseur en phase solide : c'est une catalyse hétérogène.
2. Le réactif et le catalyseur sont tous en phase aqueuse : c'est une catalyse homogène.
3. Les réactifs et le catalyseur sont tous en phase gazeuse : c'est une catalyse homogène.
4. Le réactif est en phase aqueuse, le catalyseur en phase solide : c'est une catalyse hétérogène.

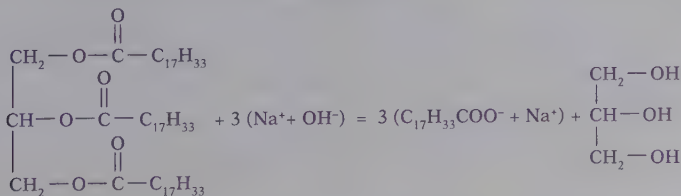
2 C'est l'élève B qui a raison car la courbe doit atteindre plus vite la limite, mais la limite est inchangée. En effet, par définition, un catalyseur augmente la vitesse d'une réaction sans en modifier le bilan global.

Erreur à éviter

En aucun cas, le catalyseur ne modifie le rendement de la réaction.

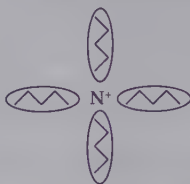
3 a. Il y a 3 groupes ester dans cette molécule.

b.



c. C'est une réaction totale et assez rapide.

2. a. Ce sont les longues chaînes carbonées qui sont hydrophobes :



b. L'ion tétrabutylammonium est un ion positif, il doit donc entraîner avec lui des ions négatifs pour assurer l'électroneutralité : Cl^- et HO^- .

c. Il s'agit d'une catalyse de type hétérogène car l'ion tétrabutylammonium a permis de mettre en présence les deux réactifs qui se trouvaient sans son intervention dans deux phases différentes.

Erreur à éviter

Il ne faut pas oublier qu'une solution est toujours électriquement neutre : elle contient autant d'ions positifs que d'ions négatifs.

4 I. 1. a. L'eau n'est pas en excès, c'est le solvant.

De plus, dans la colonne de l'eau oxygénée, pour un état quelconque x , il manque le coefficient stœchiométrique 5, ce n'est pas $n_1 - x$ mais $n_1 - 5x$.

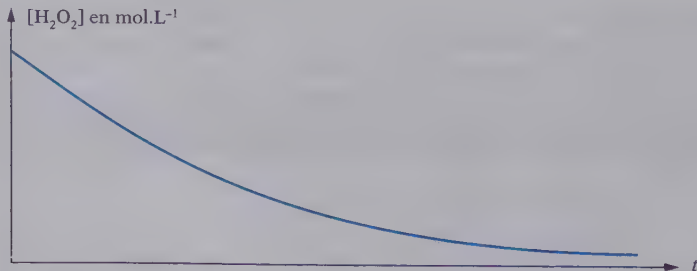
Par suite, l'avancement maximal est faux, ainsi que les valeurs des quantités obtenues à la fin.

On a : $n_1 - 5x_{\max} = 0$, d'où $x_{\max} = \frac{n_1}{5}$. Alors $n(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-})_{\max} = n_2 - \frac{n_1}{5}$

et $n(\text{CO}_2)_{\max} = \frac{4n_1}{5}$.

b. L'acide apporte les ions H^+ nécessaires à la réaction (ils font partie des réactifs).

c. La concentration en eau oxygénée diminue progressivement au cours du temps. On a donc une courbe qui a l'allure suivante :



2. a. Par définition $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ (1).

b. D'après le tableau d'avancement : $[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{V} = \frac{n_1 - 5x}{V}$.

$$\text{Donc } x = \frac{n_1 - [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot V}{5} = \frac{n_1}{5} - \frac{[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot V}{5}. \text{ Alors } \frac{dx}{dt} = -\frac{V}{5} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}.$$

En remplaçant dans (1), on obtient $v = \frac{1}{V} \left(-\frac{V}{5} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \right) = -\frac{1}{5} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$.

c. La vitesse diminue au cours du temps. En effet, au cours du temps, l'eau oxygénée disparaît peu à peu, donc sa concentration diminue. Or, la concentration des réactifs est un facteur cinétique.

II. 1. a. Dans la zone 1, il y a peu d'ions Co^{3+} , donc ce sont les ions Co^{2+} qui sont majoritaires, la solution est rose.

Dans la zone 3, la concentration en Co^{3+} est maximale, les ions Co^{3+} sont majoritaires, la solution est verte.

Dans la zone 5, à nouveau, il y a peu d'ions Co^{3+} , donc ce sont les ions Co^{2+} qui sont majoritaires, la solution est rose.

b. Dans la zone 2, des ions Co^{3+} apparaissent (puisque leur concentration augmente), c'est la réaction R_1 qui se produit.

Dans la zone 4, des ions Co^{3+} disparaissent, c'est la réaction R_2 qui se produit.

2. a. Au début de la réaction, le catalyseur Co^{2+} est consommé et se transforme en Co^{3+} . Puis Co^{3+} se transforme en Co^{2+} , donc le catalyseur est régénéré. Le Co^{2+} mis au départ se retrouve à la fin, ce n'est donc pas un réactif, c'est pourquoi il ne figure pas dans l'équation chimique.

b. Le catalyseur ne modifie pas l'état final du système chimique. Donc la quantité de dioxyde de carbone formée reste inchangée en présence du catalyseur.

c. On parle de catalyse homogène car le catalyseur et les réactifs sont dans une même phase liquide.

Erreur à éviter

Ici, on n'a pas la courbe $x = f(t)$, donc on ne peut pas utiliser directement la formule de la définition. Il faut adapter la formule à la courbe en reliant x et $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

9. Extraction et identification des espèces chimiques [page 150]

1 On a le schéma ci-contre.

La densité du toluène (0,86) est inférieure à celle de l'eau (1), donc le toluène est au-dessus de l'eau.

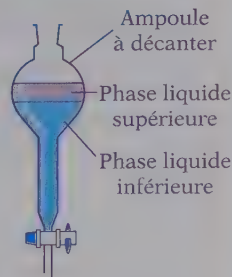
Dans la phase supérieure, il y a donc le toluène, alors que dans la phase inférieure, il y a l'eau.

2 1. La vapeur d'eau produite entraîne avec elle l'essence de lavande.

2. Le serpentin sert de réfrigérant. S'il était rectiligne, il serait plus court et les corps n'auraient pas le temps de se liquéfier.

Remarque : S'il était aussi long et rectiligne, il serait trop encombrant.

3. L'huile essentielle est en général moins dense que l'eau ; elle se trouve donc dans la phase supérieure.



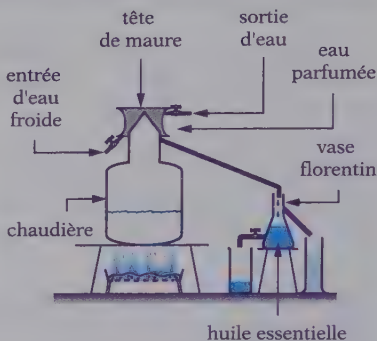
Erreur à éviter

Il ne faut pas dire que l'huile essentielle est plus légère. Il ne faut pas confondre poids et densité.

1. La technique utilisée par Baldini est l'hydrodistillation.
2. Voir schéma ci-contre.
3. La tête de maure joue le rôle du réfrigérant.

Erreur à éviter

Il ne faut pas confondre la chaudière (chaudron en cuivre) avec le moyen d'obtenir la chaleur (feu sous la chaudière).



- 4 1. Il faut utiliser un solvant dans lequel le benzaldéhyde soit très soluble et qui ne soit pas miscible à l'eau : on prend donc l'éther.
On verse le sirop d'orgeat dans une ampoule à décantier. On y ajoute un volume égal d'éther. On ferme l'ampoule à décantier. On agite fortement en dégazant de temps en temps. Puis on laisse reposer l'ampoule.
On voit alors deux phases se former : la phase supérieure (moins dense que l'eau) contient l'éther et le benzaldéhyde. On laisse s'écouler la phase inférieure (phase aqueuse) et on récupère l'éther qui contient le benzaldéhyde.
2. Pour récupérer le benzaldéhyde pur, il suffit de chauffer légèrement le mélange. L'éther très volatil s'évapore et il ne reste que le benzaldéhyde.

Erreur à éviter

L'alcool ne convient pas car il est miscible à l'eau et on ne pourra pas avoir deux phases séparées.

- 5 1. G ne laisse qu'une seule tache, donc c'est un corps pur.
2. P laisse 4 taches : c'est donc un mélange de 4 corps parmi lesquels l'églantine E et l'ansaldéhyde A et deux autres corps inconnus.

3. On a : $R_f(G) = \frac{h}{H}$. On mesure la hauteur H entre la ligne de dépôt et la ligne de front, puis la hauteur h entre la ligne de dépôt et le centre de la tache laissée par le géraniole.

Le calcul donne : $R_f(G) = 0,26$.

- 6 1. C'est la vapeur d'eau qui entraîne avec elle l'huile essentielle.
2. (1) : ballon ; (2) chauffe-ballon ; (3) thermomètre ; (4) réfrigérant ; (5) erlenmeyer.
3. L'estragole est peu soluble dans l'eau et très peu soluble dans l'eau salée.
Donc, en ajoutant du chlorure de sodium dans la solution, on aura une meilleure séparation des deux phases : c'est la technique du relargage.

4. Schéma ci-contre.

Le dichlorométhane est au-dessous car il a une densité supérieure à celle de l'eau.

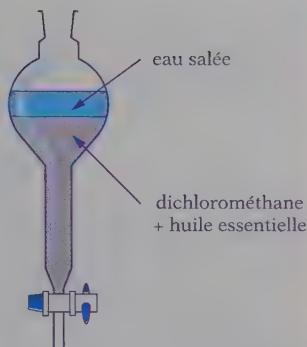
5. Le sulfate de magnésium anhydre permet d'éliminer les restes d'eau dans l'huile essentielle.

6. a. M est l'éluant.

b. Les U.V. permettent de révéler les taches.

c. La solution H est un mélange de deux composés dont l'un est de l'estragole.

d. On trouve de l'estragole dans l'essence d'estragon du commerce, mais aussi dans l'essence de basilic du commerce.

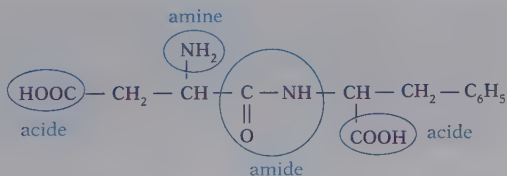


Erreur à éviter

Le fait que la vapeur d'eau entraîne l'huile essentielle ne signifie pas que l'huile essentielle s'est dissoute dans l'eau.

10. Synthèse d'espèces chimiques [page 163]

1 On a :



Erreur à éviter

Il ne faut pas confondre les groupes amine et amide.

2 (1) filtrat ; (2) fiole à vide ; (3) Buchner ; (4) papier-filtre ; (5) mélange à filtrer (6) pompe à vide.

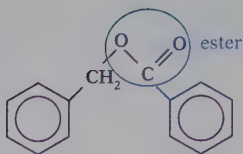
3 1. $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 = \text{CH}_3\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
2. Cette réaction est lente et limitée.

3. On obtient un amide caractérisé par le groupement (CO-NH).

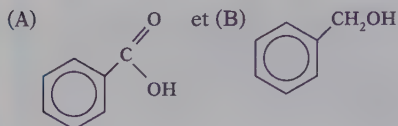
4. a. $\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3 + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 = \text{CH}_3\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{CH}_3\text{-COOH}$.

b. Cette réaction est rapide et totale.

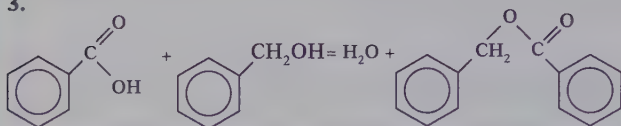
4 1.



2. Il faut un acide (A) et un alcool (B).



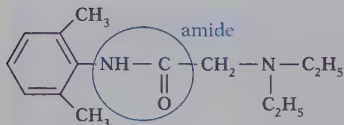
3.



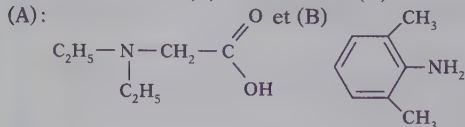
Erreur à éviter

Quand on cherche l'alcool et l'acide à partir de l'ester, l'alcool est du côté de l'oxygène qui ne porte pas la double liaison.

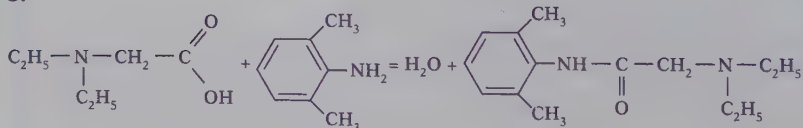
5 1.



2. Il faut un acide (A) et une amine (B).

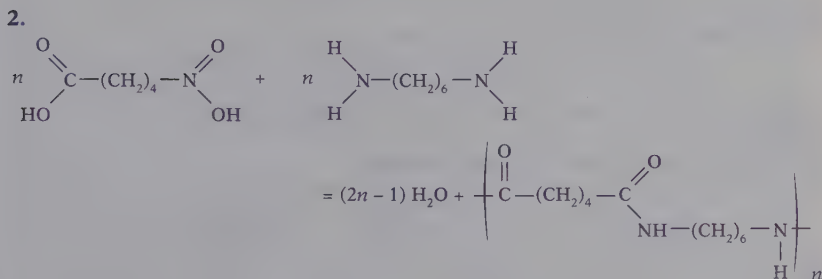
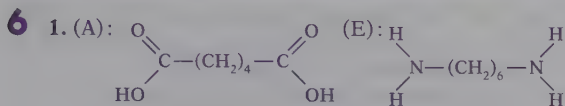


3.



Erreur à éviter

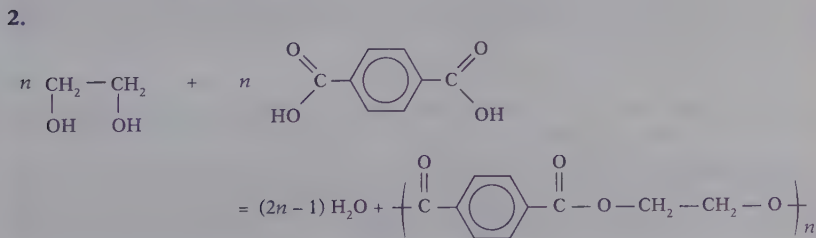
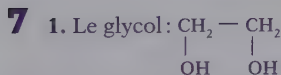
Quand on cherche l'amine et l'acide à partir de l'ester, l'amine est du côté du groupe NH.



3. Le polymère obtenu est un polyamide car le monomère (entre parenthèses) contient la fonction amide (CO-NH).

Erreur à éviter

Il y a $2n - 1$ (et non pas $2n$) molécules d'eau car la chaîne garde à ses extrémités le groupe acide et amine.



3. Le polymère obtenu est un polyester car le monomère (entre parenthèses) contient la fonction ester (CO-O).

Erreur à éviter

Il y a $2n - 1$ (et non pas $2n$) molécules d'eau car la chaîne garde à ses extrémités le groupe acide et alcool.

- 8 1. a.** Le montage à reflux permet de chauffer le mélange réactionnel tout en évitant que les corps chauffés ne s'évaporent.
b. Il faut manipuler les anhydrides sous la hotte, avec des gants et des lunettes et surtout avec de la verrerie bien sèche.
c. Avec l'anhydride éthanoïque, on a une réaction rapide et totale, alors qu'avec l'acide éthanoïque, elle est lente et limitée.
d. L'acide orthophosphorique permet d'accélérer la réaction.
e. A est l'acide éthanoïque ; sa formule semi-développée est : CH_3COOH .
f. En versant le contenu du ballon dans l'eau glacée, on stoppe la réaction.

$$g. n(\text{isoeugénol}) = \frac{m}{M} = \frac{10,0}{164} = 6,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{et } n(\text{anhydride éthanoïque}) = \frac{m}{M} = \frac{20,0 \times 1,08}{102} = 2,12 \cdot 10^{-1} \text{ mol.}$$

h. On fait le tableau d'avancement de la réaction :

	Isoeugénol	Anhydride éthanoïque	Acétate d'isoeugénol	Acide éthanoïque
$x = 0$	$6,10 \cdot 10^{-2}$	$2,12 \cdot 10^{-1}$	0	0
x	$6,10 \cdot 10^{-2} - x$	$2,12 \cdot 10^{-1} - x$	x	x
$x_{\text{max}} = 6,10 \cdot 10^{-2}$	0	$1,51 \cdot 10^{-1}$	$6,10 \cdot 10^{-2}$	$6,10 \cdot 10^{-2}$

D'après ce tableau, on a $x_{\text{max}} = 6,10 \cdot 10^{-2}$ mol.

Or, on obtient 11,3 g de cristaux d'acétate d'isoeugénol.

$$\text{Donc } n(\text{acétate d'isoeugénol}) = \frac{m}{M} = \frac{11,3}{205} = 5,51 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Et, d'après le tableau, $x_f = n(\text{acétate d'isoeugénol}) = 5,51 \cdot 10^{-2}$ mol.

$$\text{Alors le rendement est : } \tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{5,51 \cdot 10^{-2}}{6,10 \cdot 10^{-2}} = 0,903 = 90,3 \%$$

2. a. B est l'acide méthanoïque : HCOOH .

b. La réaction est une hydrolyse.

c. Pour déplacer l'état d'équilibre du système dans le sens favorable à la synthèse de la vanilline, il suffit de mettre l'eau en très grand excès.

Erreur à éviter

Il ne faut pas se laisser impressionner par « l'acide orthophosphorique » ; c'est tout simplement un acide qui joue, comme l'acide sulfurique, le rôle de catalyseur.

11. Contrôles qualité [page 175]

1 Dans les cas 1 et 4, il s'agit de dosages par titrage (il y a réaction chimique). Dans les cas 2 et 3, il s'agit de dosages par étalonnage.

2 1. Voir ci-contre.

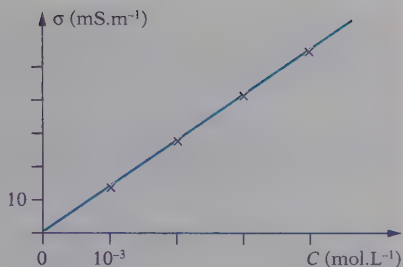
2. On a une droite qui passe par l'origine.

Donc $\sigma = k \cdot C$,

$$\text{avec } k \text{ pente} = \frac{56 - 0}{4,0 \cdot 10^{-3} - 0} = 1,4 \cdot 10^4.$$

On a alors :

$$C_0 = \frac{\sigma}{k} = \frac{18,4}{1,4 \cdot 10^4} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$



On peut aussi déterminer C par lecture graphique.

3 1. Car les ions permanganate sont les seuls ions colorés de la solution.

2. Voir ci-contre.

3. a. On a une droite qui passe par l'origine.

Donc $A = k \cdot c$,

$$\text{avec } k \text{ pente} = \frac{0,20 - 0}{9 \cdot 10^{-5} - 0} = 2,2 \cdot 10^3.$$

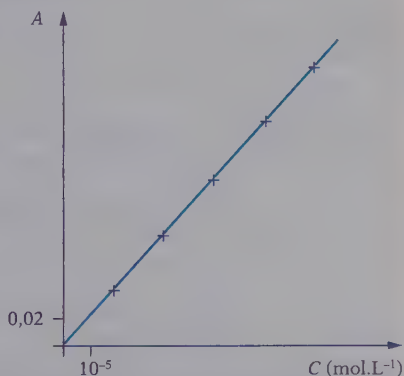
On a alors :

$$c_{\text{exp}} = \frac{A}{k} = \frac{0,14}{2,2 \cdot 10^3} = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

b. Dans 100 mL,

il y a donc $n = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.

Et la masse est $m = 6,4 \cdot 10^{-6} \times 158 = 0,0010 \text{ g}$, ce qui est bien la valeur indiquée dans l'énoncé.



Erreur à éviter

Attention à ne pas oublier que le flacon a un volume de 100 mL.

4 1. $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$.

2. Dès la première goutte de nitrate d'argent ajoutée, le précipité blanc apparaît et il n'est pas possible de savoir quand il cesse de se former.

3. a. Quand le précipité rouge apparaît, c'est que les ions Ag^+ réagissent avec les ions chromate, donc tous les ions Cl^- ont disparu, on est bien à l'équivalence.

b. À l'équivalence, les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage : $n(\text{Cl}^-)_{\text{in}} = n(\text{Ag}^+)_{\text{in}}$, soit $C_0 \cdot V_0 = C \cdot V_e$.

$$\text{Donc : } C_0 = \frac{C \cdot V_e}{V_0} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2} \times 13,3 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

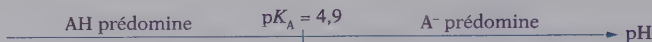
c. Alors C (massique) = $C_0 \cdot M = 6,7 \cdot 10^{-3} \times 35,5 = 0,236 \text{ g.L}^{-1} = 236 \text{ mg.L}^{-1}$.

On a alors, par rapport à l'étiquette, une erreur de $\left| \frac{236 - 235}{235} \right| = 0,4 \%$.

Erreur à éviter

Comparer avec l'étiquette ne se limite pas à dire « c'est à peu près égal », il faut calculer l'erreur commise.

5 1. a. On a :



b. Or $\text{pH}(\text{eau}) = 7,3$. Donc l'espèce majoritaire dans l'eau est : HCO_3^- .

2. a. On a : $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

b. On peut déterminer le point d'équivalence grâce à la courbe dérivée $\frac{dpH}{dV}$. Quand

cette courbe passe par son minimum, on est à l'équivalence et on a $V_e = 13,6 \text{ mL}$ et $\text{pHe} = 4,2$.

c. Il faut choisir le vert de bromocrésol car sa zone de virage (3,8 – 5,4) contient pH à l'équivalence (4,2).

d. À l'équivalence, les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage : $n(\text{HCO}_3^-)_{\text{in}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{in}}$, soit $C_2 \cdot V_1 = C_1 \cdot V_e$.

$$\text{Donc } C = \frac{C_2 \cdot V_e}{V_1} = \frac{0,010 \times 13,6 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

e. On a aussi : $C \times (100 \text{ mL}) = 0,02 \times \text{T.A.C.}$,

$$\text{d'où T.A.C.} = \frac{C \times (100 \text{ mL})}{0,02} = \frac{6,8 \cdot 10^{-3} \times 100}{0,02} = 34.$$

Erreur à éviter

Ici, on dose une base, donc à l'équivalence, la dérivée passe par un minimum (elle passe par un maximum lorsqu'on dose un acide).

6 1. On a : $n_1 = C_1 \cdot V_1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \times 10 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

2. Lors du dosage, à l'équivalence, les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage :

$$\text{donc } \frac{n_d}{1} = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}, \text{ soit } n_d = \frac{C_{\text{TH}} \cdot V_{\text{TH}}}{2} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \times 3,4 \cdot 10^{-3}}{2} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}.$$

3. Si n_a est la quantité d'acide ascorbique dans 10 mL de jus de citron, le tableau d'avancement de la réaction $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$ est :

	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	I_2	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	2I^-	2H^+
$x = 0$	n_a	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0	0	0
x	$n_a - x$	$5,0 \cdot 10^{-5} - x$	x	$2x$	$2x$
x_{max}	0	$8,5 \cdot 10^{-6}$	x_{max}	$2x_{\text{max}}$	$2x_{\text{max}}$

On a donc : $5,0 \cdot 10^{-5} - x_{\text{max}} = 8,5 \cdot 10^{-6}$, d'où $x_{\text{max}} = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Or l'acide ascorbique est limitant, donc $n_a - x_{\max} = 0$, soit $n_a = x_{\max} = 4,2 \cdot 10^{-5}$ mol.

$$\text{Alors } C_a = \frac{n_a}{v} = \frac{4,2 \cdot 10^{-5}}{10 \cdot 10^{-3}} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Erreur à éviter

Il ne faut pas oublier que le diode est en excès et que, par suite, l'acide est limitant.

7 I. 1. a.

Tube 1	Cl ⁻	Ag ⁺	AgCl
$x = 0$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0
x	$2,0 \cdot 10^{-4} - x$	$5,0 \cdot 10^{-5} - x$	x
$x_{\max} = 5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0	$5,0 \cdot 10^{-5}$

D'après ce tableau, les ions chlorure sont en excès.

Tube 2	Cl ⁻	Ag ⁺	AgCl
$x = 0$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	0
x	$2,0 \cdot 10^{-4} - x$	$2,2 \cdot 10^{-4} - x$	x
$x_{\max} = 2,0 \cdot 10^{-4}$	0	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$

D'après ce tableau, les ions argent sont en excès.

b. Dans le tube 1, il n'y a pas d'ions argent, donc l'indicateur et, par suite, la solution est jaune.

Dans le tube 2, il reste des ions argent, donc l'indicateur et, par suite, la solution est rose foncé.

2. À l'équivalence, les deux réactifs ont été entièrement consommés.

Donc tant que la solution reste jaune, il n'y a pas d'ions argent (car ils réagissent avec les ions chlorure). Mais lorsque la solution devient rose foncé, c'est qu'il y a des ions argent ; donc ils n'ont pas réagi avec les ions chlorure car ceux-ci ont totalement disparu.

Conclusion, quand la solution passe du jaune au rose foncé, on est à l'équivalence.

3. a. On dilue $N = 10$ fois, donc le volume à prélever est $V_p = \frac{50}{10} = 5$ mL.

b. On verse un peu de l'eau du marais dans un bécher. On en prélève 5 mL avec une pipette jaugée de 5 mL. On les verse dans une fiole jaugée de 50 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On bouche la fiole et on agite.

4. a. À l'équivalence, les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage : $n(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+)$, soit $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_E$.

$$\text{Donc } C_1 = \frac{C_2 \cdot V_E}{V_1} = \frac{1,00 \cdot 10^{-1} \times 15,2 \cdot 10^{-3}}{10,0 \cdot 10^{-3}} = 1,52 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

b. La solution a été diluée 10 fois donc $C = 10 C_1 = 1,52 \text{ mol.L}^{-1}$.

c. Alors la concentration massique est $c = 1,52 \times 35,5 = 54,0 \text{ g.L}^{-1}$.

Elle est bien supérieure à $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, donc l'eau du marais est favorable au développement des *artémia*.

II. 1. Le volume équivalent est l'abscisse du point d'intersection des deux portions de droites obtenues. On trouve $V_e = 15 \text{ mL}$.

2. Avant l'équivalence, on ajoute des ions Ag^+ et NO_3^- . Les ions Ag^+ réagissent avec les ions Cl^- qui disparaissent. Alors que les ions NO_3^- ne réagissent pas. Ainsi, tout se passe comme si les ions Cl^- étaient peu à peu remplacés par les ions NO_3^- qui ont une conductivité légèrement plus petite, donc la conductivité de la solution diminue.

3. Après l'équivalence, les ions Ag^+ et NO_3^- ne réagissent plus. Il y a donc de plus en plus d'ions Ag^+ et NO_3^- , donc la conductivité de la solution augmente.

Erreur à éviter

Pour montrer qu'un réactif est ou non en excès, il faut faire un tableau d'avancement. Dire que sa quantité est supérieure à celle de l'autre réactif ne suffit pas.

8 1. On a : $n_D = 2,0 \cdot 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

2. a. On a : $\text{RCOH} + \text{H}_2\text{O} = 3 \text{ H}^+ + \text{RCOO}^- + 2 \text{ e}^-$. Le couple est $\text{RCOO}^-/\text{RCOH}$ et $\text{I}_2 + 2 \text{ e}^- = 2 \text{ I}^-$. Le couple est : I_2/I^- .

b. Si le mélange est toujours coloré, il reste du diiode, le réactif limitant est le glucose.

c.

	RCOH	I_2	3 OH^-	2 I^-	RCOO^-	2 H_2O
$x = 0$	n_G	n_D	excès	0	0	solvant
x	$n_G - x$	$n_D - x$	excès	$2x$	x	solvant
$x_{\text{max}} = n_G$	0	$n_D - n_G$	excès	$2n_G$	n_G	solvant

d. D'après le tableau, la quantité de diiode restant est $n_D - n_G$, donc $n_R = n_D - n_G$, c'est-à-dire $n_G = n_D - n_R$.

3. a. La courbe obtenue est une droite qui passe par l'origine, donc $A = k \cdot [\text{I}_2]$, avec k

pende de la droite ; $p = \frac{3-0}{6-0} = 0,50$. On a alors : $A = 0,50 \cdot [\text{I}_2]$ si $[\text{I}_2]$ en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

b. Si $A = 1,5$, alors $[\text{I}_2] = \frac{1,5}{0,50} = 3,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. (On peut aussi la déterminer gra-

phiquement.)

c. Alors $n_R = [\text{I}_2] \cdot V = 3,0 \cdot 10^{-3} \times 50 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

D'où $n_G = n_D - n_R = 4 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-4} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ dans 2 mL de jus de fruits.

4. Donc, dans 1 L de jus de fruits, on a $n_G' = 2,5 \cdot 10^{-4} \times 500 = 0,13 \text{ mol}$.

Alors la masse de glucose dans un litre de jus de fruits est : $m_G = 0,13 \times 180 = 23 \text{ g}$.

Erreur à éviter

Il ne faut pas oublier que le diiode est en excès (puisque sa couleur persiste à la fin de la réaction) et que, par suite, le glucose est limitant.

D'autre part, on a dosé 2,0 mL de jus de fruits. Dans 1 L, il y en a donc 500 fois plus.

12. Élaboration d'un produit de consommation [page 188]



2 On a la réaction : $\text{Ag}^+ + \text{OH}^- = \text{AgOH}$.

Il y aura précipitation dès que $Q_r = K$, c'est-à-dire lorsque $[\text{OH}^-]$ sera telle que

$$\frac{1}{[\text{Ag}^+].[\text{OH}^-]} = 5.10^7.$$

C'est-à-dire : $[\text{OH}^-] = \frac{1}{[\text{Ag}^+].5.10^7} = \frac{1}{1,0.10^{-2} \times 5.10^7} = 2,0.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Or, comme on a :

$$[\text{OH}^-].[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2,0.10^{-6}} = 5,0.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Donc $\text{pH} = -\log. [\text{H}_3\text{O}^+] = 8,3$.

L'hydroxyde d'argent commencera à précipiter à partir de $\text{pH} = 8,3$.

3 On a la réaction : $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$.

Il y aura précipitation dès que $Q_r = K$, c'est-à-dire lorsque $[\text{OH}^-]$ sera telle que

$$\frac{1}{[\text{Fe}^{3+}].[\text{OH}^-]^3} = 5.10^{13}.$$

C'est-à-dire : $[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{1}{[\text{Fe}^{3+}].5.10^{13}}} = \sqrt[3]{\frac{1}{1,0.10^{-3} \times 5.10^{13}}} = 2,7.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Or, comme on a :

$$[\text{OH}^-].[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2,7.10^{-4}} = 3,7.10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}.$$

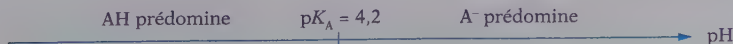
Donc $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 10,4$.

L'hydroxyde d'argent commencera à précipiter à partir de $\text{pH} = 10,4$.

Erreur à éviter

Il ne faut pas oublier la puissance 3 à la concentration en ions hydroxyde dans l'expression de la constante d'équilibre.

4 1. On a :



2. Donc à $\text{pH} = 2,7$, c'est l'acide qui prédomine et il est très peu soluble dans l'eau.

3. a. On a : $\text{NaHCO}_3 = \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$.

b. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ et $\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$.

Avec l'aspirine AH qui est un acide, c'est la base HCO_3^- qui réagit.

Et on a : $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ et $\text{AH} = \text{A}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{AH} = \text{A}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
L'effervescence provient du dégagement de CO_2 .

c. Alors l'aspirine AH a été transformée en ion A^- qui est très soluble dans l'eau ; c'est pourquoi le comprimé effervescent se dissout dans l'eau, alors que l'aspirine seul se dissout très peu dans l'eau.

d. Dans l'estomac où le pH est de 1,9, c'est l'aspirine AH qui va prédominer (ainsi, l'aspirine pourra jouer son rôle dans l'estomac).

Erreur à éviter

Attention, à ne pas oublier qu'un acide ne peut réagir qu'avec une base.

5 1. a. On lit sur le graphe que le précipité apparaît pour $\text{pH} = 5,2$.

b. On a : $K_1 = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]_e \cdot [\text{OH}^-]_e}$.

c. Alors $[\text{HO}^-]_e^2 = \frac{1}{K_1 \cdot [\text{Cu}^{2+}]_e}$.

d'où $[\text{HO}^-]_e = \sqrt{\frac{1}{K_1 \cdot [\text{Cu}^{2+}]_e}} = \sqrt{\frac{1}{4,0 \cdot 10^{18} \times 0,10}} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$.

Or $[\text{HO}^-]_e \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e = K_e$, d'où $[\text{H}_3\text{O}^+]_e = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_e} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,6 \cdot 10^{-9}} = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Et $\text{pH}_1 = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_e = 5,2$.

2. On voit sur la courbe que, pour $\text{pH} > 2,6$, $[\text{Fe}^{3+}] \approx 0$, donc il n'y a pratiquement plus d'ions fer III. Donc on peut dire que, pour $\text{pH} > 3,5$, il n'y a plus d'ions fer III dans la solution.

3. a. À $\text{pH} = 4$, on voit sur les courbes 1 et 2, que le cuivre est sous forme d'ions Cu^{2+} , alors que le fer est sous forme de précipité d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. C'est donc le fer sous forme d'hydroxyde de fer qui est extrait de la solution.

b. Des deux espèces chimiques Cu^{2+} ou Fe^{3+} , seuls les ions Cu^{2+} sont présents dans la solution S_1 . Pour le vérifier, il suffit de continuer à ajouter de l'hydroxyde de sodium dans la solution S_1 et on verra apparaître un précipité bleu d'hydroxyde de cuivre.

Erreur à éviter

Attention, à ne pas oublier la puissance 2 à la concentration en ions hydroxyde dans l'expression de la constante d'équilibre.

MÉMENTO

DES FORMULES INCONTOURNABLES

Pour l'enseignement obligatoire

● Vitesse d'une réaction

$v_r = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$, x est l'avancement, V le volume de la solution et $\frac{dx}{dt}$ le coefficient

directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$.

● Facteurs cinétiques

Les facteurs cinétiques sont les concentrations des réactifs et la température.

● Catalyseur

Un catalyseur est un corps qui accélère une réaction sans intervenir sur son bilan.

● Temps de demi-réaction, $t_{1/2}$

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel l'avancement x de la réaction est égal à la moitié de l'avancement maximal x_{\max} . Donc, à $t_{1/2}$, on a $x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2}$.

● Loi de Beer-Lambert

A (absorbance) = $k \cdot C$ (concentration du corps coloré).

● Définition du pH

$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ ou $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$.

Le pH varie avec la température.

● Taux d'avancement final

$\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\max}}$, où x_{final} est l'avancement final de la réaction et x_{\max} l'avancement maximal de la réaction (si elle avait été totale).

● Constante d'équilibre

Si l'équilibre chimique est : $a\text{A}_{\text{aq}} + b\text{B}_{\text{aq}} = c\text{C}_{\text{aq}} + d\text{D}_{\text{aq}}$, si on note $[\text{A}_{\text{aq}}]$, $[\text{B}_{\text{aq}}]$, $[\text{C}_{\text{aq}}]$ et $[\text{D}_{\text{aq}}]$ les concentrations molaires des espèces A, B, C et D dissoutes à l'équilibre et exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, alors la constante d'équilibre, notée K , est :

$$K = \frac{[\text{C}_{\text{aq}}]_{\text{eq}}^c \cdot [\text{D}_{\text{aq}}]_{\text{eq}}^d}{[\text{A}_{\text{aq}}]_{\text{eq}}^a \cdot [\text{B}_{\text{aq}}]_{\text{eq}}^b} \text{ et } \text{p}K = -\log K.$$

La constante d'équilibre est indépendante de l'état initial du système. Elle ne dépend que de la température.

● Quotient de réaction

Si l'équilibre chimique est : $aA_{aq} + bB_{aq} = cC_{aq} + dD_{aq}$ et si on note $[A_{aq}]$, $[B_{aq}]$, $[C_{aq}]$ et $[D_{aq}]$ les concentrations molaires des espèces A, B, C et D dissoutes au départ et exprimées en mol.L⁻¹, alors on appelle quotient de réaction, noté Q_r , le rapport :

$$Q_r = \frac{[C_{aq}]^c \cdot [D_{aq}]^d}{[A_{aq}]^a \cdot [B_{aq}]^b}$$

- Si $Q_r = K$: le système est à l'équilibre.
- Si $Q_r < K$: le système va évoluer dans le sens où la réaction est écrite de façon à atteindre l'équilibre.
- Si $Q_r > K$: le système va évoluer dans le sens inverse de celui où la réaction est écrite de façon à atteindre l'équilibre.

● Autoprotolyse de l'eau



Sa constante d'équilibre est appelée **produit ionique** de l'eau et notée

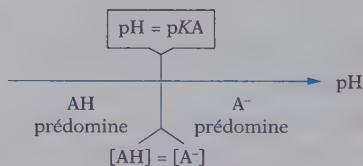
$$K_e = [HO^-] \times [H_3O^+].$$

● Constante d'acidité

Pour un couple acido-basique AH_{aq}/A^-_{aq} , on définit la constante d'acidité K_a par :

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}} \text{ et } pK_a = -\log K_a.$$

● Zones de prédominance



● Équivalence

On parle d'équivalence lorsque les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage, c'est-à-dire lorsque les deux réactifs sont limitants.

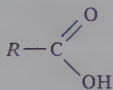
● Pile

Le système évolue **spontanément** vers l'état d'équilibre ; l'anode (où se produit l'oxydation) est le pôle -, la cathode (où se produit la réduction) est le pôle +.

● Électrolyse

Le système est très vite à l'équilibre ; pour le faire évoluer, il faut le **forcer** à s'en éloigner ; l'anode (où se produit l'oxydation) est le pôle +, la cathode (où se produit la réduction) est le pôle -.

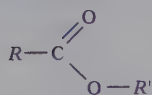
● Acide carboxylique



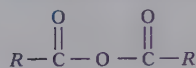
● Alcool



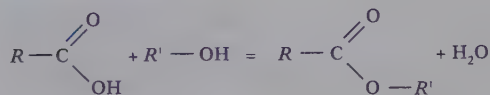
● Ester



● Anhydride d'acide



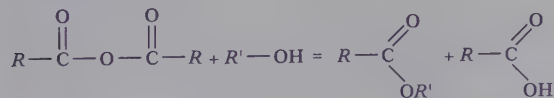
● Estérification



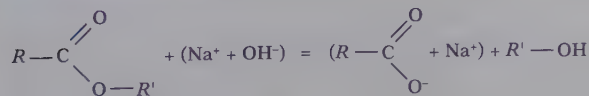
Elle est lente et limitée.

Remarque : En sens inverse, cette réaction est une hydrolyse. Comme l'estérification, elle est lente et limitée.

On peut rendre l'estérification rapide et totale en remplaçant l'acide par l'anhydride d'acide.

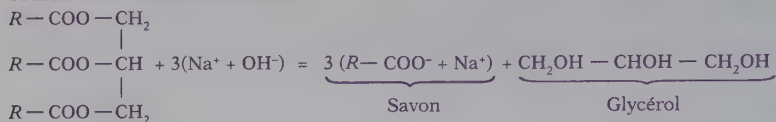


● Saponification



Elle est assez rapide et totale.

Si l'ester est un triglycéride (triestre d'acides gras et du glycérol), le carboxylate de sodium obtenu est un savon.



Pour l'enseignement de spécialité

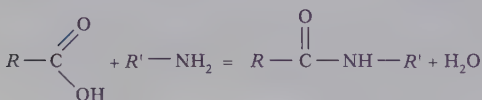
● Amine



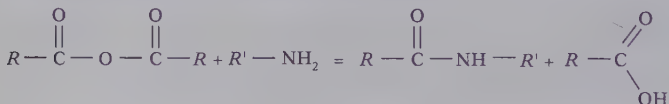
● Amide



● Réaction entre une amine et un acide carboxylique



Cette réaction est lente et limitée, on peut la rendre totale et rapide en remplaçant l'acide carboxylique par l'anhydride d'acide.



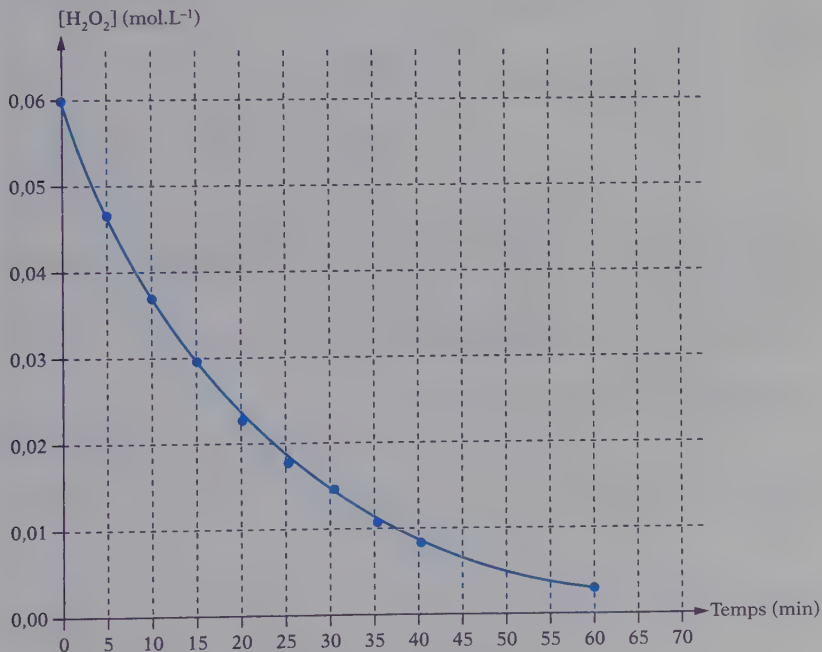
MÉTHODE

DE LECTURE D'UN GRAPHIQUE

Il est souvent demandé dans les problèmes de physique ou de chimie de déterminer une valeur à partir d'un graphique.

● Graphique tracé sur papier millimétré

Exemple :

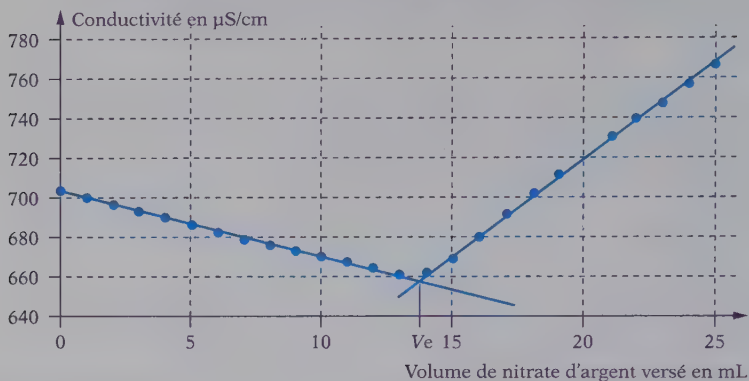


La valeur lue devra avoir la précision correspondant au millimètre du papier millimétré. Ainsi, sur le graphique ci-dessus, si on cherche le temps de demi-réaction, c'est-à-dire l'abscisse du point de la courbe qui a pour ordonnée $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$, on a $t_{1/2} = 14$ ou 15 min suivant l'appréciation, mais, en aucun cas, $14,5$ min car le millimètre correspond à 1 min.

● Graphique obtenu sur ordinateur

Exemple:

Évolution de la conductivité du mélange au cours du dosage



Pour déterminer la valeur lue, on effectue une « règle de trois » et on donne le résultat avec 2 ou 3 chiffres significatifs, suivant la précision du graphe.

Ainsi, sur le graphique ci-dessus, si on cherche le volume équivalent V_e , c'est-à-dire l'abscisse du point d'intersection des deux portions de droites :

- on mesure la longueur correspondant à 20 mL : 6,9 cm ;
- on mesure la longueur correspondant à V_e : 4,7 cm.

$$\text{Alors } V_e = \frac{20 \text{ mL} \times 4,7}{6,9} = 13,6 \text{ mL.}$$

CHIFFRES

SIGNIFICATIFS DANS LES RÉSULTATS

Les résultats des calculs doivent toujours tenir compte de la précision des données.

● Exemple de calcul avec calculatrice

Considérons l'exemple suivant :

On réalise un titrage pH-métrique de $V_1 = 20,0$ mL de solution S_1 d'ammoniac NH_3 par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) de concentration $c_A = 1,50 \times 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$.

L'équation support du titrage est : $\text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} = \text{NH}_{4(\text{aq})}^+ + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.

Pour obtenir l'équivalence, il a fallu verser un volume $V_{\text{AE}} = 14,3$ mL d'acide chlorhydrique.

On veut définir l'équivalence d'un titrage.

1. À l'équivalence, les quantités des réactifs introduits sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage.

2. On a donc : $n(\text{NH}_3)_{\text{in}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{in}}$, soit $c_1 \cdot V_1 = c_A \cdot V_{\text{AE}}$.

On cherche à établir la relation à l'équivalence entre c_1 , c_A , V_1 , V_{AE} , où V_{AE} est le volume de solution acide versé à l'équivalence. (On pourra utiliser un tableau descriptif de l'évolution du système chimique.)

$$3. \text{ On en déduit } c_1 : c_1 = \frac{c_A \cdot V_{\text{AE}}}{V_1} = \frac{1,50 \cdot 10^{-2} \times 14,3 \cdot 10^{-3}}{20,0 \cdot 10^{-3}}.$$

La calculatrice donne 0,010725. Mais, ici, les données ont 3 chiffres significatifs, le résultat doit donc aussi en avoir 3, ni plus ni moins.

On aura donc : $c_1 = 1,07 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$.

Remarque : Si on avait eu $c_A = 1,5 \times 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$, les volumes étant donnés avec 3 chiffres significatifs, le résultat n'aurait pu avoir que 2 chiffres significatifs, soit $c_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$.

● Calcul sans calculatrice

Dans le cas où la calculatrice n'est pas autorisée, on peut demander l'**ordre de grandeur** d'un résultat.

Ainsi, dans l'écriture scientifique $a \cdot 10^n$:

- si le nombre a est inférieur à 5, alors l'ordre de grandeur est 10^n ;
- si le nombre a est supérieur à 5, alors l'ordre de grandeur est 10^{n+1} .

Exemple : Dans $2,5 \cdot 10^3$ m, l'ordre de grandeur est 10^3 m.

Mais dans $8,5 \cdot 10^3$ m, l'ordre de grandeur est 10^4 m.

COMPÉTENCES

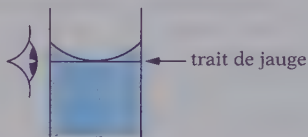
EXIGIBLES EN T.P.

Rappels : Le port de la blouse en coton blanc est obligatoire.

L'utilisation des lunettes et des gants est obligatoire lors de la manipulation de solutions d'acides et de bases concentrées (c'est-à-dire dont la concentration est supérieure ou égale à 1 mol.L^{-1}).

Lors d'une dilution

- Il ne faut pas pipeter directement dans le flacon contenant la solution mère. Il faut en verser une petite quantité dans un bécher.
- Avant de l'utiliser, il faut rincer la pipette avec la **solution que l'on va prélever**.
- Il faut utiliser une propipette ou un pipeteur.
- Lors du pipetage, l'œil doit être au niveau du trait de jauge supérieur et il faut que le **bas du ménisque** soit au niveau du trait de jauge (cf. schéma).
- Lorsqu'on vide la pipette, l'œil doit être au niveau du trait de jauge inférieur (cf. schéma).
- Il ne faut pas oublier de démonter le système de pipetage à la fin de l'opération.
- La fiole jaugée doit être préalablement rincée à **l'eau distillée**.
- Si on dilue de l'acide concentré, il faut mettre de l'eau distillée dans la fiole avant d'y verser l'acide.
- Lorsqu'on complète la fiole avec de l'eau distillée, l'œil doit être au niveau du trait de jauge et il faut que le bas du ménisque soit au niveau du trait de jauge (cf. schéma).
- Il ne faut pas oublier d'agiter fortement la fiole après l'avoir fermée avec un bouchon pour obtenir un mélange homogène.



Lors d'une dissolution

- Il faut mettre un bécher sur la balance et appuyer sur la touche tare.
- Lorsqu'on introduit le solide dans le bécher, il faut éviter d'en mettre autour du bécher.
- On ne verse pas directement le solide dans la fiole, on le dissout d'abord avec un peu d'eau distillée dans le bécher.
- Si, après avoir versé le corps dissous dans la fiole, on constate qu'il reste encore du solide dans le bécher, on recommence l'opération jusqu'à disparition complète du solide.

Remarque : Pour les autres opérations, voir « lors d'une dilution ».

Lors d'un dosage

- Il faut d'abord rincer la burette graduée avec **la solution qu'elle va contenir**.
- Lors de l'ajustage au zéro, l'œil doit se trouver au niveau de la graduation 0 et il faut que le bas du ménisque soit au niveau de la graduation 0.
- Le volume de solution dosée introduit dans le bécher doit être mesuré avec une pipette jaugée.
- On lit le volume versé à l'équivalence en plaçant son œil au niveau du bas du ménisque. Le volume versé est celui indiqué par la graduation correspondant au bas du ménisque. La précision de la valeur de ce volume doit être celle de la graduation, en général 0,1 mL. Ainsi, on ne donnera pas 12 mL, mais 12,0 mL. De même, on ne pourra avoir 12,25 mL, mais 12,2 mL ou 12,3 mL.

Lors de l'utilisation d'un pH-mètre

(uniquement pour les solutions acido-basiques)

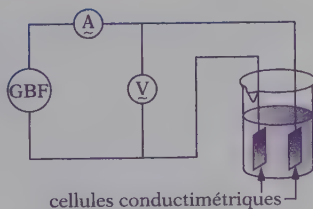
- Si le pH-mètre comporte un réglage de température, il faut régler la température (car la valeur du pH dépend de la température).
- En général, le pH-mètre doit être étalonné. Pour cela, on utilise deux solutions tampon et on suit la méthode indiquée sur la notice jointe à l'appareil.
- Il faut, avant de l'utiliser, rincer l'électrode à l'eau distillée, puis la sécher avec un papier-filtre.
- Il faut vérifier que l'électrode est suffisamment immergée dans la solution.
- Après utilisation, on replace l'électrode dans la solution dans laquelle elle trempait au départ.

Lors de l'utilisation d'une cellule conductimétrique

(uniquement pour les solutions ioniques)

- Il faut commencer par réaliser le montage électrique ci-contre.
 - L'ampèremètre A mesure l'intensité I (en A) ; le voltmètre V mesure la tension U (en V).
- Alors la conductivité G est en siemens S et vaut :

$$G = \frac{I}{U}.$$



- Attention, il faut travailler en courant alternatif (générateur basse fréquence = GBF) car, avec un courant continu, les électrodes peuvent être le siège d'une électrolyse. L'ampèremètre et le voltmètre doivent donc être réglés en alternatif (~).

Remarque : On peut, à la place de la cellule conductimétrique, utiliser un **conductimètre** qui mesure directement la conductivité σ .

Dans ce cas :

- Il faut régler la température (car la conductivité dépend de la température).
- Il faut étalonner l'appareil avec une solution dont la conductivité est connue (voir la notice jointe à l'appareil).
- Il faut plonger le conductimètre dans l'eau distillée quand il n'est pas utilisé.
- Il faut vérifier que le conductimètre est totalement immergé dans la solution.

Utilisation du spectrophotomètre

(uniquement pour les solutions colorées)

- Il faut d'abord régler la longueur d'onde utilisée et le filtre correspondant (voir la notice jointe à l'appareil).
- Puis on fait le « blanc », c'est-à-dire qu'on introduit dans l'appareil une cuve contenant uniquement le solvant (en général, de l'eau distillée) et on règle l'appareil au 0 (voir notice jointe à l'appareil).
- Attention, les cuves n'ont que deux faces transparentes. Il faut veiller à ce que la lumière traverse bien la solution (en général, le sens de la lumière est indiqué par une flèche).

Utilisation d'un indicateur coloré

- Il faut choisir un indicateur coloré dont la zone de virage contient la valeur du pH à l'équivalence.
- Il faut ajouter de faibles quantités (quelques gouttes suffisent) d'indicateur coloré dans la solution à doser (sous peine de fausser le dosage).

Organisation de la paillasse

- Elle doit être bien dégagée.
- Les flacons doivent être rebouchés après utilisation.
- Il faut étiqueter (ou marquer au feutre spécial verre) toutes les solutions présentes sur la paillasse.
- À la fin du TP, la paillasse doit être rangée et essuyée.

PLAN BAC

LE PROGRAMME

chimie T^{le} S

obligatoire et spécialité

- Cours, exercices types commentés, exercices d'entraînement et de type bac pour faire le tour du programme
- + **Mémento des formules incontournables**
- + **Méthode de lecture d'un graphique**
- + **Les chiffres significatifs dans les résultats**
- + **Les compétences exigibles en TP**

Dans la même collection



LES FICHES

Pour réviser rapidement tout le programme



LE PAVÉ

Toutes les matières en un seul volume

ISBN 2-210-74617-5



9 782210 746176

Plus d'informations sur www.magnard.fr/planbac

MAGNARD