

# Modélisation

## Avant d'aborder le chapitre EN AUTONOMIE

### LES ACQUIS INDISPENSABLES

- On modélise une **transformation chimique** par une réaction chimique, dont l'équation montre la conservation des éléments et de la charge électrique.
- Le **réactif limitant** est l'espèce chimique entièrement consommée à l'état final.
- La quantité de matière  $n$  (en **mol**) peut se calculer de différentes façons si on connaît :
  - le nombre  $N$  (**sans unité**) d'entités chimiques :

$$n = \frac{N}{N_A}$$
 ← constante d'Avogadro (en  $\text{mol}^{-1}$ )

– la masse  $m$  (en **g**) de l'échantillon :

$$n = \frac{m}{M}$$
 ← masse molaire (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

– la concentration en quantité de matière  $c$  (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de l'espèce en solution :

$$n = c \cdot V$$
 ← volume (en L)

– le volume  $V$  (en L) occupé par l'espèce gazeuse :

$$n = \frac{V}{V_m}$$
 ← volume molaire (en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ )



### POUR VÉRIFIER LES ACQUIS

Pour chaque situation, rédiger une réponse qui explique en quelques lignes le raisonnement. → Vérifiez vos réponses en flashant la page ou sur le site [lycee.editions-bordas.fr](http://lycee.editions-bordas.fr)

#### SITUATION 1

Le sucre de table est constitué de saccharose, de formule brute  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Une molécule de saccharose a pour masse  $5,7 \times 10^{-22}$  g.



Combien de molécules de saccharose se trouvent dans une boîte de 1 kg ? Quelle quantité de matière cela représente-t-il ?

#### SITUATION 2

Le fer réagit avec l'acide chlorhydrique ( $H^+(aq) + Cl^-(aq)$ ) pour donner des ions fer (II)  $Fe^{2+}(aq)$  et du dihydrogène  $H_2(g)$ .

Quelle est l'équation de la réaction qui permet de modéliser la transformation chimique ?



#### SITUATION 3

Une cuisinière à gaz fonctionne avec du butane  $C_4H_{10}$ . Lors de sa combustion avec le dioxygène de l'air, il se forme du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

Quel est le réactif limitant lors de l'utilisation de cette cuisinière ?



Pour fabriquer un médicament, comment choisir les quantités de réactifs pour optimiser les coûts, puis comment vérifier la qualité du produit ?

► EXERCICE 38

#### NOTIONS ET CONTENUS

- ▶ Transformation modélisée par une réaction d'oxydoréduction.
- ▶ Evolution des quantités de matière lors d'une transformation ; notion d'avancement.
- ▶ Transformations totale et non totale.
- ▶ Mélanges stœchiométriques.
- ▶ Titrage avec suivi colorimétrique ; définition et repérage de l'équivalence.

#### CAPACITÉS EXPÉRIMENTALES

- ▶ Mettre en œuvre des transformations modélisées par des réactions d'oxydoréduction ➔ ACTIVITÉ 1
- ▶ Déterminer la composition de l'état final d'un système ➔ ACTIVITÉ 2
- ▶ Réaliser un titrage colorimétrique ➔ ACTIVITÉ 4

# 1. ACTIVITÉ DE DÉCOUVERTE

TP

## COMPÉTENCES :

(RÉA) Mettre en œuvre les étapes d'une démarche

(COM) Utiliser un vocabulaire adapté

## Réaction d'oxydoréduction

Comment modéliser les transformations des métaux cuivre et fer ?

### PROTOCOLES EXPÉIMENTAUX

#### Expérience 1

- Remplir à moitié un bêcher avec une solution de **nitrate d'argent** ( $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ ) de concentration en quantité de matière  $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Placer un bout de **cuivre** Cu à l'intérieur du bêcher.



#### Expérience 2

- Remplir à moitié un bêcher avec une solution de **sulfate de cuivre** ( $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ) de concentration en quantité de matière  $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Placer de la poudre de **fer** Fe à l'intérieur du bêcher.

- Après quelques minutes, pour chacune des deux expériences, réaliser le **test** suivant : verser une partie de la solution dans un tube à essai, puis ajouter quelques gouttes de solution aqueuse d'**hydroxyde de sodium** ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ ) de concentration en quantité de matière  $c = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### DOC 1 Tests d'identification

Ions présents en solution	Réactif utilisé	Observations
ions cuivre $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$		précipité bleu
ions fer (II) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	hydroxyde de sodium	précipité vert
ions fer (III) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$		précipité rouille

### VOCABULAIRE

► **Précipité** : solide en suspension dans un liquide.

### DOC 2 La réaction d'oxydoréduction

- Un **couple oxydant/réducteur** est un couple formé par **deux espèces chimiques** susceptibles de se transformer l'une en l'autre par gain ou perte d'électrons.
- L'**oxydant** est l'espèce chimique capable de **gagner** un ou plusieurs électrons. Le **réducteur** est l'espèce chimique capable de **perdre** un ou plusieurs électrons.
- Une **demi-équation électronique** rend compte de cet échange.

- Une transformation chimique qui est modélisée par une **réaction d'oxydoréduction** met en jeu **deux couples oxydant/réducteur**.

- Elle fait intervenir **deux demi-équations électroniques** : l'une témoigne de la perte d'électrons du réducteur du premier couple, et l'autre du gain d'électrons de l'oxydant du second couple.
- On obtient l'**équation bilan** de la transformation chimique en additionnant les deux demi-équations.

### EXPLOITATION ET ANALYSE

- 1 a. Noter les modifications observées lors des deux expériences.  
b. Quels ions met-on en évidence dans chacune des solutions testées ?

#### 2 Expérience 1

- Identifier l'oxydant et le réducteur, puis écrire les deux couples auxquels ils appartiennent.
- Donner les demi-équations électroniques d'oxydoréduction modélisant la transformation subie par le cuivre et les ions argent.
- Écrire l'équation bilan de la réaction chimique mise en jeu.

#### 3 Expérience 2

Répondre aux mêmes questions que pour l'expérience 1.

- 4 En se basant sur les demi-équations du cuivre, expliquer pourquoi on dit qu'une demi-équation d'oxydoréduction est renversable.

### SYNTHÈSE

- 5 Comment peut-on définir une réaction d'oxydoréduction ?

### Je réussis si...

- Je sais reconnaître une espèce chimique à l'aide d'un test d'identification.
- Je sais écrire une demi-équation électronique d'oxydoréduction.
- Je sais ajuster une équation bilan.

## 2. DÉMARCHE EXPÉIMENTALE

TP

COMPÉTENCE :

(VAL) Confronter un modèle à des résultats expérimentaux

# Évolution d'un système chimique

Pourquoi une transformation chimique s'arrête-t-elle ? Comment déterminer la quantité de matière des espèces chimiques à la fin d'une transformation ?

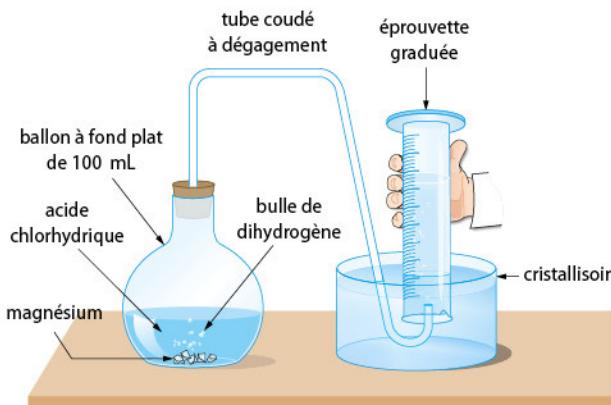
### PROTOCOLE EXPÉIMENTAL

- On place 50 mL d'acide chlorhydrique ( $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ) de concentration en quantité de matière  $c = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 0,20 g de magnésium Mg dans un ballon à fond plat surmonté d'un tube à dégagement.
- Le gaz dihydrogène  $\text{H}_2$  formé est recueilli dans une éprouvette, préalablement remplie d'eau, et retournée dans un cristallisoir contenant de l'eau.

### DONNÉES

- Volume molaire à 20 °C et sous pression atmosphérique :  $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Masse molaire atomique :  $M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Couples oxydant/réducteur :  $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})/\text{Mg}(\text{s})$  et  $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ .

### DOC 1 Schéma du montage expérimental



### DOC 2 Tableau d'avancement

Un **tableau d'avancement** sert à figurer la quantité de matière des réactifs et des produits au fur et à mesure de la transformation chimique. L'**avancement x** correspond à la quantité de matière qui réagit.

Équation de la réaction		→				
État du système	Avancement de la réaction (en mol)	Quantités de matière présentes dans le système (en mol)				
initial	$x = 0$					
en cours de transformation	$x$					
final	$x_{\max}$					

### ANALYSES

- Écrire les deux demi-équations électroniques d'oxydoréduction mises en jeu, puis l'équation bilan de la réaction.
- Calculer les quantités de matière de chaque réactif.
- Établir un tableau d'avancement pour déterminer l'avancement maximal de la réaction  $x_{\max}$ .
- Quel est le réactif limitant ? Justifier.

### MESURE ET CONCLUSION

- À partir de la valeur du volume de dihydrogène récupéré, déterminer l'avancement final  $x_f$  de la transformation. La réaction étudiée est-elle totale ou non totale ? Justifier.

### VOCABULAIRE

- Réactif limitant** : réactif entièrement consommé à la fin de la réaction.
- Système chimique** : ensemble d'espèces chimiques susceptibles de réagir entre elles.
- Transformation totale** : transformation s'arrêtant quand un des réactifs est entièrement consommé. Ce dernier est appelé le « réactif limitant ».

### Je réussis si...

- Je sais calculer les quantités de matière des réactifs.
- Je sais établir un tableau d'avancement.
- Je connais la différence entre des transformations totale et non totale.

### 3. DÉMARCHE D'INVESTIGATION

#### COMPÉTENCES :

(APP) Rechercher et organiser l'information

(AN/RA) Proposer une stratégie de résolution

## État final d'un système chimique

### SITUATION-PROBLÈME

Le tube en verre d'un éthylotest est le siège d'une transformation chimique qui renseigne sur la teneur en éthanol (alcool) d'air expiré.

Une personne souffle dans un éthylotest, dont un quart du tube en verre change de couleur. Comment peut-on déterminer son alcoolémie ?



**HYPOTHÈSE** Proposer une hypothèse en la justifiant.

### DOC 1 Éthanol et corps humain

Lorsqu'on consomme de l'éthanol, de formule brute  $C_2H_6O$ , 90 % de celui-ci passe en 30 minutes dans le sang. Le reste arrive dans les poumons. Ainsi, la masse d'éthanol contenue dans un litre de sang est 2 000 fois supérieure à celle contenue dans un litre d'air expiré. En France, la limite autorisée pour conduire un véhicule est de 0,5 g d'éthanol par litre de sang.

#### DONNÉES

► Masses molaires atomiques :  
 $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  
 $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### DOC 3 État final du système chimique

Soit la réaction  $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ , où  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  sont les nombres stœchiométriques des espèces chimiques respectives A, B,

C et D. On note  $n_a$  et  $n_b$  les quantités de matière de chaque réactif. Le programme suivant permet de déterminer l'état final du système chimique :



```
[1] def eqs(na,nb,alpha,beta,gamma,delta) : # on nomme les variables présentes : quantité de matière des deux réactifs A et B, nombres stœchiométriques de A, B, C et D.  
[2]     x1 = na/alpha      # détermination de l'avancement de la réaction si le réactif A est limitant  
[3]     x2 = nb/beta      # détermination de l'avancement de la réaction si le réactif B est limitant  
[4]     R = min(x1, x2) # le réactif limitant est celui qui correspond à la plus petite valeur de l'avancement. Choix du réactif limitant.  
[5]     print(" l'état final de A est : ", na-alpha*R) # on trouve la quantité finale de réactif A  
[6]     print(" l'état final de B est : ", nb-beta*R) # puis de réactif B  
[7]     print(" l'état final de C est : ", gamma*R)    # puis de produit C  
[8]     print(" l'état final de D est : ", delta*R)    # puis de produit D
```

### PISTES DE RÉSOLUTION

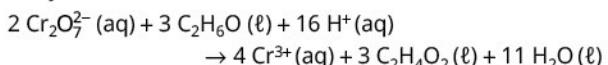
- 1 Déterminer la valeur de l'avancement final  $x_f$ .
- 2 Déterminer la quantité de matière d'éthanol contenu dans l'air expiré.

### CONCLUSION

- 3 Déterminer la masse d'éthanol contenue dans l'air expiré. La personne pourra-t-elle conduire ?

### DOC 2 Éthylotest

Un éthylotest est constitué d'un ballon de volume 1,0 litre, que l'automobiliste gonfle entièrement. On place ensuite sur l'embout du ballon un tube rempli d'un gel contenant  $8,5 \times 10^{-6}$  mol d'ions dichromate  $Cr_2O_7^{2-}$  (aq) de couleur jaune-orange. Au contact de l'éthanol, des ions chrome  $Cr^{3+}$  (aq) de couleur verte se forment selon l'équation d'oxydoréduction suivante :



La quantité de matière d'ions dichromate qui réagit est proportionnelle à la quantité de matière d'alcool présent dans l'air expiré.

Les ions hydrogène  $H^+$  (aq) et l'eau  $H_2O (\ell)$  sont des espèces en excès lors de la transformation chimique.

Un trait permet de visualiser la limite autorisée.



- 4 Retrouver les résultats obtenus à l'aide du programme en Python.

#### Je réussis si...

- Je sais calculer l'avancement final et une masse à partir d'une quantité de matière.
- Je sais utiliser un programme en langage Python pour interpréter des résultats.

# 4. DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

TP

## COMPÉTENCES :

(RÉA) Mettre en œuvre un protocole expérimental en respectant les règles de sécurité

(AN/RAI) Proposer une stratégie de résolution

## Titrage colorimétrique



Le contrôle de qualité constitue l'une des activités principales des chimistes.

Comment réaliser un titrage pour vérifier la composition d'un produit pharmaceutique ?

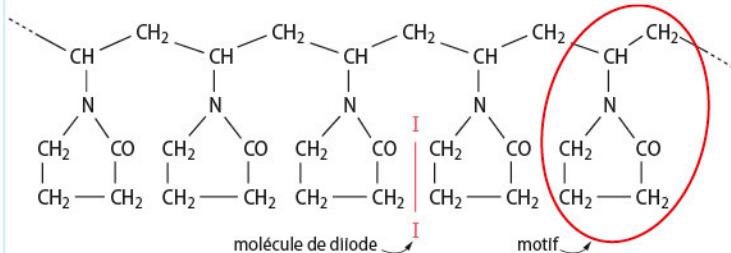
### OBJECTIF EXPÉRIMENTAL

On veut **doser** le diiode  $I_2$  (aq) présent dans 10 mL d'une solution de Bétadine® par une solution de thiosulfate de sodium ( $2 Na^+(aq) + S_2O_3^{2-}(aq)$ ) de concentration  $c = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  afin de déterminer le pourcentage de polyvidone iodée de la solution.

### DOC 2 Polyvidone iodée

La polyvidone iodée est un **polymère** comportant des centaines de motifs identiques, de formule brute  $C_6H_9NO$ .

La molécule de polyvidone iodée comporte en moyenne 1 molécule de diiode  $I_2$  pour 19 motifs :



Au fur et à mesure de son utilisation, la polyvidone libère les molécules de diiode.

### VOCABULAIRE

► **Dosier** : déterminer la concentration en quantité de matière d'une solution.

► **Équivalence** : l'équivalence est l'état final du système pour lequel il y a changement de réactif limitant.

► **Polymère** : macromolécule constituée d'un motif se répétant un grand nombre de fois.

### MESURE ET ANALYSES

1 Écrire les demi-équations électroniques d'oxydo-réduction des couples mis en jeu, ainsi que l'équation de la réaction chimique du dosage.

2 Quelle est la couleur de la solution avant et après l'équivalence ?

3 Effectuer un premier dosage rapide pour déterminer le volume versé à l'équivalence (au mL près), puis un second plus précis (à 0,1 mL près). En déduire la concentration en quantité de matière  $c_1$  de diiode dans la solution et son incertitude-type.

### DOC 1 La Bétadine®

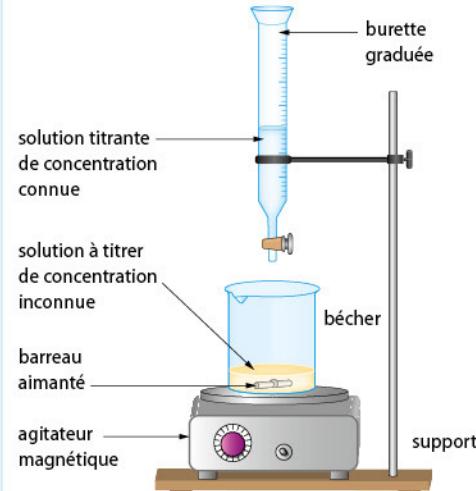
La Bétadine est un antiseptique qui élimine les micro-organismes par oxydation, au niveau des tissus vivants. Le principe actif de la Bétadine est le diiode  $I_2$ .

L'étiquette de la Bétadine précise :

Bétadine 10 % ; polyvidone iodée : 10 g pour 100 mL.



### DOC 3 Schéma du montage du titrage



Pour la méthode du titrage, voir aussi  
FICHE PRATIQUE p. 383.

### DONNÉES

- Couples oxydant/réducteur :  $I_2(aq)/I^-(aq)$  ;  $S_2O_3^{2-}(aq)/S_2O_5^{2-}(aq)$ .
- Seul le diiode est coloré (brun).
- Masse molaire de 19 motifs de polyvidone iodée :  $M_p = 2\ 363 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### CONCLUSION

4 Déterminer la masse de polyvidone iodée présente dans 100 mL de Bétadine. Comparer le résultat obtenu à celui de l'étiquette.

### Je réussis si...

- Je sais réaliser un dosage de façon précise.
- Je sais calculer une incertitude relative.



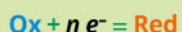
# 1 Réactions d'oxydoréduction

## ► Couple oxydant/réducteur

Un **oxydant** est une espèce chimique capable de **gagner** un ou plusieurs électrons.

Un **réducteur** est une espèce chimique capable de **perdre** un ou plusieurs électrons.

Un **couple oxydant/réducteur** (ou couple rédox), noté **Ox/Red** (FIG. 1) est un couple formé par deux espèces chimiques susceptibles de se transformer l'une en l'autre par gain ou perte d'un ou de plusieurs électrons selon la **demi-équation électronique** renversable d'oxydoréduction :



où  $n$  représente le nombre d'électrons échangés.

### EXEMPLE

La demi-équation électronique du couple  $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}$  (s) est la suivante :  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- = \text{Ag}$  (s).

On peut aussi l'écrire ainsi :  $\text{Ag}$  (s) =  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^-$ .

## ► Modélisation

Une **réaction d'oxydoréduction** modélise la transformation mettant en jeu l'**échange d'électrons** entre un oxydant et un réducteur (FIG. 2).

Une réaction d'oxydoréduction fait intervenir **deux espèces chimiques** appartenant à **deux couples oxydant/réducteur** différents : l'une des deux espèces est l'oxydant du premier couple et l'autre est le réducteur du second couple (FICHE MÉTHODE ➔ p. 411).

**EXEMPLE** La réaction entre les ions argent  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  et le cuivre à l'état solide  $\text{Cu}$  (s) (FIG. 3) met en jeu les couples oxydant/réducteur  $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}$  (s) et  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}$  (s).

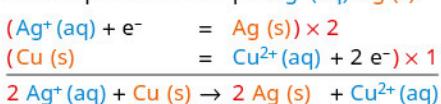
Dans cette réaction,  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  est l'oxydant et  $\text{Cu}$  (s) le réducteur.

Voici comment on procède pour établir l'équation d'une réaction d'oxydoréduction :

- 1 déterminer les deux couples mis en jeu ;
- 2 écrire les deux demi-équations électroniques dans le sens de la réaction ;
- 3 appliquer un coefficient multiplicateur pour obtenir le même nombre d'électrons dans les deux demi-équations électroniques ;
- 4 additionner les deux demi-équations électroniques.

Les électrons n'apparaissent pas dans l'équation de réaction puisqu'il y en a autant de part et d'autre de chaque demi-équation.

**EXEMPLE** Dans le cas des couples oxydant/réducteur  $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}$  (s) et  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}$  (s), pour l'équation entre les ions argent  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  et le cuivre à l'état solide  $\text{Cu}$  (s) (FIG. 3), on applique le coefficient multiplicateur 2 sur la demi-équation du couple  $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}$  (s).



La coloration bleue de la solution à l'état final est due à la présence d'ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  (aq).

Couple Ox-rédu	Demi-équation électronique d'oxydoréduction
$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2$ (g)	$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- = \text{H}_2$ (g)
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}$ (s)	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- = \text{Fe}$ (s)
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}$ (aq)	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^- = \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
$\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-$ (aq)	$\text{I}_2(\text{aq}) + 2 e^- = 2 \text{I}^-$ (aq)

FIG. 1 Exemples de couples oxydant/réducteur.



FIG. 2 La formation de rouille est modélisée par la réaction d'oxydoréduction entre le fer et le dioxygène en milieu humide.

### RAPPEL

► La notation (aq) signifie que l'espèce est dissoute dans une solution où le solvant est l'eau.

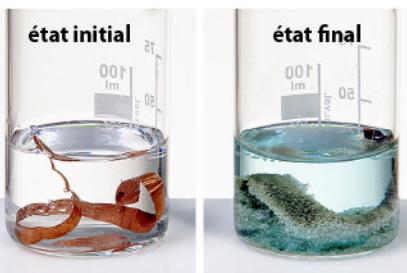


FIG. 3 Réaction entre le cuivre Cu (s) et les ions argent  $\text{Ag}^+$  (aq).



## 2 Étude de l'évolution d'un système chimique

### ► Evolution d'un système chimique

On suit l'évolution d'une transformation chimique à l'aide d'un **tableau d'avancement**, où figure la quantité de matière des réactifs et des produits au fur et à mesure de la transformation.

L'évolution du système est caractérisée par l'**avancement  $x$**  de la réaction, qui s'exprime en **mole**.

Dans l'état final, l'avancement final est noté  $x_f$ .

**EXEMPLE** On fait réagir les ions peroxodisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (aq) avec les ions iodure  $\text{I}^-$  (aq) pour former des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  (aq) et du diiode  $\text{I}_2$  (aq).

Le tableau d'avancement lié à la transformation a l'allure suivante :

Équation de la réaction		$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (aq)	+	$2 \text{I}^-$ (aq)	$\rightarrow$	$2 \text{SO}_4^{2-}$ (aq)	+	$\text{I}_2$ (aq)
État du système	Avancement $x$ (en mol)	Quantités de matière présentes dans le système (en mol)						
initial	$x = 0$	$n_i(\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \text{ (aq)})$		$n_i(\text{I}^- \text{ (aq)})$		0		0
en cours	$x$	$n_i(\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \text{ (aq)}) - x$		$n_i(\text{I}^- \text{ (aq)}) - 2x$		$2x$		$x$
final	$x_f$	$n_i(\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \text{ (aq)}) - x_f$		$n_i(\text{I}^- \text{ (aq)}) - 2x_f$		$2x_f$		$x_f$

### ► État final

Les **transformations totales** s'arrêtent quand un des réactifs est **entièremen**t consommé. On parle alors de **réactif limitant**.

L'avancement final  $x_f$  est égal à l'avancement maximal  $x_{\max}$  :  $x_f = x_{\max}$ . C'est la valeur de l'avancement qui annule la quantité de matière du réactif limitant.

**EXEMPLE** On fait réagir  $2,0 \times 10^{-4}$  mol d'ions peroxodisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (aq) avec  $7,0 \times 10^{-4}$  mol d'ions iodure  $\text{I}^-$  (aq). Le tableau d'avancement montre que :

- si on consomme entièrement les ions peroxodisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (aq) :

$$2,0 \times 10^{-4} - x_{\max} = 0 \text{ donc } x_{\max} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol ;}$$

- si on consomme entièrement les ions iodure  $\text{I}^-$  (aq) :

$$7,0 \times 10^{-4} - 2x_{\max} = 0 \text{ donc } x_{\max} = 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

$x_{\max}$  correspond à la plus petite valeur trouvée, soit  $x_{\max} = 2,0 \times 10^{-4}$  mol.

L'ion peroxodisulfate est le réactif limitant. À l'état final, on aura :

État	Avancement (en mol)	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (aq)	+	$2 \text{I}^-$ (aq)	$\rightarrow$	$2 \text{SO}_4^{2-}$ (aq)	+	$\text{I}_2$ (aq)
final	$x_f = x_{\max} = 2,0 \times 10^{-4}$ mol	0 mol		$3,0 \times 10^{-4}$ mol		$4,0 \times 10^{-4}$ mol		$2,0 \times 10^{-4}$ mol

Les **transformations non totales** s'arrêtent avant que les réactifs ne soient entièrement consommés.

Dans ce cas, l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal :

$x_f < x_{\max}$ . On écrira l'équation de réaction avec une double flèche pour indiquer que la transformation n'est pas totale : réactifs  $\rightleftharpoons$  produits.

### VOCABULAIRE

► **Système chimique** : ensemble d'espèces chimiques susceptibles de réagir entre elles.



## ► Mélange stœchiométrique

Lorsqu'à la fin de la transformation **tous les réactifs ont été consommés**, le mélange des réactifs à l'état initial est dit « **stœchiométrique** ».

# 3 Titrage et équivalence

## ► Objectif d'un titrage

**Titrer** une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa **quantité de matière** ou sa **concentration** à l'aide d'une réaction chimique.

Pour réaliser le titrage (FIG. 4), on utilise une solution dont la concentration en quantité de matière est connue, c'est la **solution titrante**. La solution dont on cherche la concentration en quantité de matière est la **solution titrée**.

## ► Équivalence d'un titrage colorimétrique

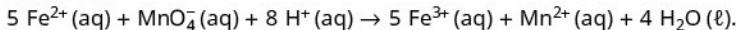
Lors d'un **titrage par colorimétrie**, un **changement de couleur** du milieu réactionnel se produit à l'**équivalence**.

L'équivalence est l'état final du système pour lequel il y a **changement de réactif limitant**. Avant l'équivalence, le réactif titrant est le réactif limitant, après l'équivalence c'est le réactif titré. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits en **proportions stœchiométriques**.

L'avancement de la réaction à l'équivalence est noté  $x_{\text{éq}}$ . Le volume équivalent, noté  $V_{\text{éq}}$ , est le volume de solution titrante versé à l'équivalence.

### EXEMPLE

Le titrage d'un volume  $V$  d'une solution de sulfate de fer ( $\text{Fe}^{2+}$  (aq) +  $\text{SO}_4^{2-}$  (aq)) de concentration inconnue  $c$  par une solution de permanganate de potassium acidifiée ( $\text{K}^+$  (aq) +  $\text{MnO}_4^-$  (aq)) de concentration connue  $c'$  a pour support la réaction :



Tous les ions en solution sont incolores sauf les ions permanganate, qui sont violet (FIG. 5). Le tableau d'avancement est le suivant :

Équation de la réaction		5 $\text{Fe}^{2+}$ (aq)	+	$\text{MnO}_4^-$ (aq)	+	8 $\text{H}^+$ (aq)	$\rightarrow$	5 $\text{Fe}^{3+}$ (aq)	+	$\text{Mn}^{2+}$ (aq)	+	4 $\text{H}_2\text{O}$ (l)
État du système	Avancement $x$ (en mol)	Quantités de matière présentes dans le système (en mol)										
initial	$x = 0$	$n_i(\text{Fe}^{2+}) = c \cdot V$		$n_i(\text{MnO}_4^-) = c' \cdot V'$				0		0		
Si $V' < V_{\text{éq}}$	$x$	$c \cdot V - 5x$		$c' \cdot V' - x = 0$				$5x$		$x$		excès
Si $V' = V_{\text{éq}}$	$x = x_{\text{éq}}$	$c \cdot V - 5x_{\text{éq}} = 0$		$c' \cdot V_{\text{éq}} - x_{\text{éq}} = 0$				$5x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$		excès

À l'équivalence, on a versé à la goutte près la quantité nécessaire pour consommer entièrement tous les ions fer  $\text{Fe}^{2+}$  (aq). Étant donné que les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  (aq) ne réagissent plus avec les ions fer  $\text{Fe}^{2+}$  (aq), qui ont été entièrement consommés, le mélange change de couleur : il passe de l'incolore au violet. On peut donc écrire :

$$x_{\text{éq}} = n_i(\text{MnO}_4^-) = \frac{n_i(\text{Fe}^{2+})}{5} \text{ ou } c' \cdot V_{\text{éq}} = \frac{c \cdot V}{5}.$$

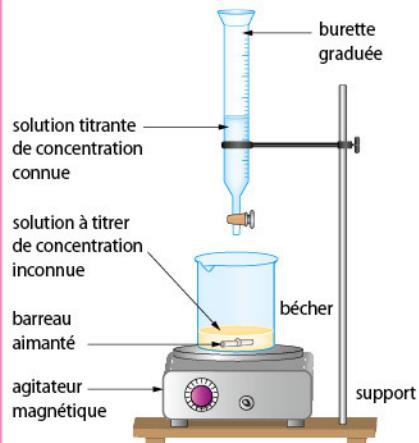


FIG. 4 Montage utilisé lors d'un titrage.

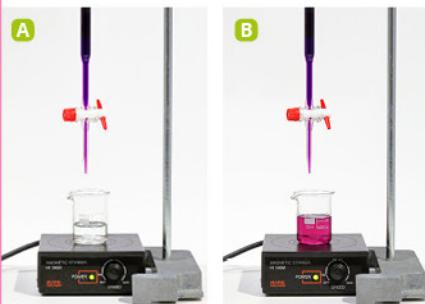
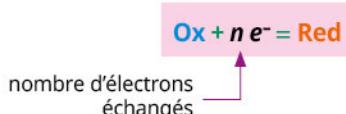


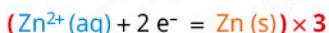
FIG. 5 La solution de sulfate de fer à titrer :  
A avant l'équivalence ;  
B après l'équivalence.

## 1 Réactions d'oxydoréduction

- Un **oxydant** est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.
- Un **réducteur** est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs électrons.
- Une **demi-équation électronique** d'oxydoréduction relie l'oxydant (Ox) et le réducteur (Red) d'un **couple oxydant/réducteur** (noté Ox/Red) :



- Une **réaction d'oxydoréduction** est un transfert d'électrons entre l'oxydant et le réducteur de deux couples oxydant/réducteur différents.
- L'**équation de la réaction d'oxydoréduction** est obtenue en combinant les demi-équations électroniques des couples en jeu, de façon à égaliser les électrons cédés et captés.



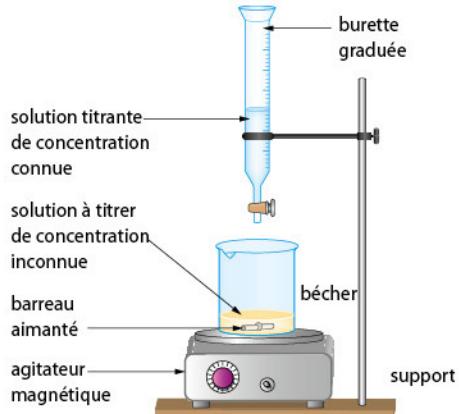
## 2 Étude de l'évolution d'un système chimique

- L'évolution du système est caractérisée par l'**avancement x** de la réaction, qui s'exprime en **mole**.
- Une **transformation totale** s'arrête quand un des réactifs est entièrement consommé. On dit qu'il est le **réactif limitant**.
- Si les réactifs ne sont pas entièrement consommés, on parle de **transformation non totale**. Dans ce cas, on mettra une double flèche ⇌ dans l'équation de la réaction.
- Le **mélange** des réactifs à l'état initial est dit **stœchiométrique** lorsqu'à la fin de la transformation tous les réactifs ont été consommés.
- Un **tableau d'avancement** permet de suivre l'évolution de la quantité de matière de chaque espèce au cours d'une transformation chimique.

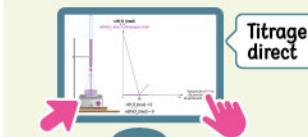
## 3 Titrage et équivalence

- Titrer** une espèce chimique en solution consiste à déterminer sa quantité de matière ou sa concentration en utilisant une réaction chimique.

- Le dispositif utilisé pour le titrage est :



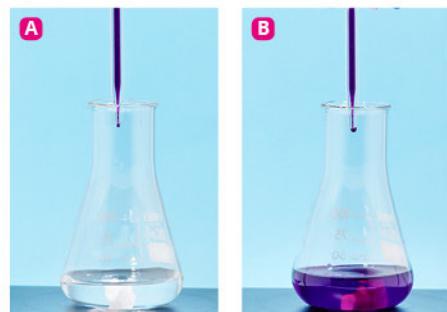
### POUR VISUALISER



Voici une vidéo qui présente le titrage de l'eau oxygénée par les ions permanganate.

- L'**équivalence** d'un titrage est l'état final du système pour lequel les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques.

- Lors d'un **titrage colorimétrique**, on repère l'équivalence par un changement de couleur du milieu réactionnel.



Titrage d'eau oxygénée par une solution violette de permanganate de potassium

A Avant l'équivalence

B Après l'équivalence

## Vérifier l'essentiel EN AUTONOMIE

Pour chaque question, choisir la ou les bonnes réponses. ➔ SOLUTIONS EN PAGE 423



### 1 Réactions d'oxydoréduction

	A	B	C
1 Dans le couple $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ , l'ion $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ est :	le réducteur.	l'oxydant.	l'électron.
2 La demi-équation électronique d'oxydoréduction associée au couple $\text{Al}^{3+}(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$ est :	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- = \text{Al}(\text{s})$ .	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) = \text{Al}(\text{s}) + 3 \text{e}^-$ .	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$ .
3 Les demi-équations électroniques d'oxydoréduction $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s})$ et $\text{Zn}(\text{s}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$ s'additionnent pour donner :	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ .	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$ .	$2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ .

### 2 Étude de l'évolution d'un système chimique

	A	B	C
4 L'avancement maximal :	est égal à la quantité de matière initiale du réactif limitant.	dépend des nombres stoechiométriques.	dépend des quantités de matières initiales des réactifs.
5 On utilise 2,0 mol de magnésium lors de la transformation $\text{Mg}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ . Le mélange est stoechiométrique si :	$n_i(\text{H}^+(\text{aq})) = 1 \text{ mol}$ .	$n_i(\text{H}^+(\text{aq})) = 4 \text{ mol}$ .	$n_i(\text{H}^+(\text{aq})) = 2 \text{ mol}$ .
6 On utilise 1,0 mol d'ions argent et 2,0 mol de cuivre lors de la transformation d'équation suivante : $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ . Le réactif limitant est :	le cuivre.	les ions argent.	les deux réactifs.

### 3 Titrage et équivalence

	A	B	C
7 Lors d'un titrage, la solution titrante se trouve dans :	la pipette jaugée.	le bécher.	la burette graduée.
8 À l'équivalence d'un titrage :	la solution titrée est en excès.	les réactifs sont en proportions stoechiométriques.	la solution titrante est en excès.

# Acquérir les notions

## 1 Réactions d'oxydoréduction

### Notions du programme

Transformation modélisée par une réaction d'oxydoréduction

► EXERCICES 9 à 16

### Ce qu'on attend de moi

- Identifier le transfert d'électrons entre un réducteur et un oxydant.
- Écrire des demi-équations électroniques d'oxydoréduction.
- Établir l'équation d'une transformation d'oxydoréduction.

## 9 Demi-équations électroniques d'oxydoréduction

Écrire les demi-équations électroniques d'oxydoréduction des couples ci-dessous :

- a.  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$  ;      b.  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$  ;  
 c.  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$  ;      d.  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ .

## 10 Espèces conjuguées

On donne les demi-équations électroniques d'oxydoréduction suivantes :

- a.  $\text{Br}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{Br}^-(\text{aq})$  ;  
 b.  $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Sn}(\text{s})$  ;  
 c.  $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$ .

1. Recopier les demi-équations, et, sur chacune d'elles, entourer les espèces chimiques appartenant au même couple oxydant/réducteur.
2. Écrire les couples oxydant/réducteur formés par ces espèces chimiques.

## 11 Identification d'un oxydant et d'un réducteur

On donne les équations des réactions d'oxydoréduction suivantes :

- a.  $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Ag}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$  ;  
 b.  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  ;  
 c.  $\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Au}(\text{s}) + 3 \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ .

1. Recopier les équations, et, sur chacune d'elles, entourer en noir le réactif qui a le rôle d'oxydant, et en bleu le réactif qui a le rôle de réducteur.
2. Écrire pour chacune des réactions d'oxydoréduction les couples oxydant/réducteur qui interviennent.

## 12 Argent

Les ions argent  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  réagissent avec le plomb  $\text{Pb}(\text{s})$  pour donner des ions plomb  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$  et un dépôt d'argent métallique  $\text{Ag}(\text{s})$ .

1. Écrire l'équation modélisant la transformation.
2. Cette réaction est-elle une réaction d'oxydoréduction ? Justifier.
3. Déterminer les couples oxydant/réducteur mis en jeu, et identifier l'oxydant et le réducteur qui réagissent.
4. Écrire les demi-équations électroniques d'oxydoréduction.

## 13 Or

Les ions or  $\text{Au}^{3+}(\text{aq})$  réagissent avec le magnésium  $\text{Mg}(\text{s})$  pour donner un dépôt d'or métallique et des ions magnésium  $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ .

1. Quels sont les couples oxydant/réducteur mis en jeu ?
2. Écrire les demi-équations électroniques d'oxydoréduction.
3. En déduire l'équation de la réaction.
4. Identifier le réactif oxydé et le réactif réduit.

## 14 Réactions possibles

Justifier à chaque fois la réponse.

1. L'ion fer (II)  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  peut-il réagir sur l'ion iodure  $\text{I}^-(\text{aq})$  ? Et sur le diiode  $\text{I}_2(\text{aq})$  ?
2. Le diiode peut-il réagir sur l'aluminium  $\text{Al}(\text{s})$  ? Et sur l'ion aluminium  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$  ?

**Données :** couples oxydant/réducteur :  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  ;  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$  ;  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$ .

## 15 En milieu acide ou en milieu basique ?

Soient les couples oxydant/réducteur :

- a.  $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbO}(\text{s})$  ;      c.  $\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$ .  
 b.  $\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})$  ;

1. Écrire la demi-équation électronique d'oxydoréduction associée à chaque couple en milieu acide (en présence d'ions  $\text{H}^+(\text{aq})$ ).

En milieu basique, les ions hydrogène  $\text{H}^+(\text{aq})$  n'existent pas, car ils réagissent avec les ions hydroxyde  $\text{HO}^-(\text{aq})$  présents selon l'équation :  $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\ell)$ .

2. Réécrire les demi-équations électroniques d'oxydoréduction en les combinant avec l'équation ci-dessus afin que « disparaissent » les ions hydrogène.

## 16 Encre sympathique

Après avoir écrit un message sur une feuille de papier avec une plume trempée dans une solution aqueuse jaune-orangée de diiode  $\text{I}_2(\text{aq})$ , on en fait disparaître toute trace en couvrant la feuille de jus de citron. Après séchage, en vaporisant sur cette dernière de l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ , le destinataire peut en faire réapparaître le message en lettres orangées. Le jus de citron est considéré ici comme une solution aqueuse d'acide ascorbique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq})$ .



**Données :** couples oxydant/réducteur :  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$  ;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq})/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq})$  ;  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$  et  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ .

1. a. Écrire les demi-équations des espèces impliquées dans la réaction d'oxydoréduction conduisant à la disparition du message.

- b. En déduire l'équation associée à cette réaction d'oxydoréduction.

2. a. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction des espèces impliquées dans la réaction d'oxydoréduction conduisant à la réapparition du message.

- b. En déduire l'équation associée à cette réaction d'oxydoréduction.

## 2 Étude de l'évolution d'un système chimique

### Notions du programme

Évolution des quantités de matière lors d'une transformation  
Notion d'avancement  
Transformations totale et non totale  
Mélanges stœchiométriques  
→ EXERCICES 17 à 20

### Ce qu'on attend de moi

- Etablir un tableau d'avancement pour déterminer la composition finale d'un système.
- Calculer l'avancement final et déterminer le réactif limitant.
- Comparer l'avancement final et l'avancement maximal.
- Savoir ce qu'est un mélange stœchiométrique.

### 17 Difluor

Le difluor  $F_2(g)$  est un gaz très toxique et réactif. On place dans un récipient 6,0 L de difluor et 22,3 g de fer Fe (s).

**Données :**  $M_{Fe} = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Volume molaire à 20 °C et sous pression atmosphérique :  $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Déterminer la quantité de matière de chaque réactif. L'équation modélisant la transformation est :



2. Etablir un tableau d'avancement afin de déterminer l'avancement final de la réaction.

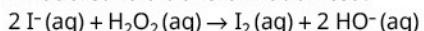
3. Identifier le réactif limitant.

4. En déduire la composition de l'état final du système.

### 18 Réaction entre les ions iodure et l'eau oxygénée

On mélange 20 mL d'eau oxygénée  $H_2O_2(aq)$  de concentration en masse  $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  et 20 mL d'une solution d'iodure de sodium ( $Na^+(aq) + I^-(aq)$ ) de concentration en quantité de matière d'ions iodure  $c = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans un bêcher.

L'équation modélisant la transformation est :



**Données :**  $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Déterminer la quantité de matière de chaque réactif.

2. Etablir un tableau d'avancement afin de déterminer l'avancement final de la réaction.

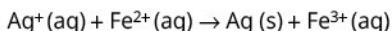
3. Identifier le réactif limitant.

4. En déduire la composition de l'état final du système.

### 19 Réaction totale ou non totale

Dans un bêcher, on mélange 40 mL d'une solution de nitrate d'argent ( $Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$ ) de concentration en quantité de matière  $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec 20 mL d'une solution de sulfate de fer (II) ( $Fe^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ ) de concentration en quantité de matière  $c' = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

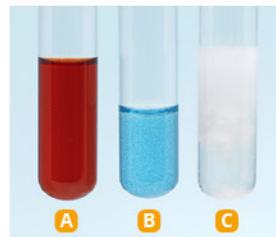
L'équation modélisant la transformation est :



Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 15 minutes, durée au bout de laquelle les concentrations en quantité de matière des espèces présentes ne varient plus. On filtre la solution.

On place ensuite quelques millilitres du filtrat dans trois tubes à essais, où l'on procède aux tests suivants :

- dans le tube A, l'ajout de thiocyanate de potassium provoque l'apparition d'une coloration rouge ;
- dans le tube B, l'ajout d'hexacyanoferrate de potassium provoque l'apparition d'une coloration bleue ;
- dans le tube C, l'ajout de chlorure de sodium provoque l'apparition d'un précipité blanc noircissant à la lumière.



**Données : tests d'identification :**

Ion mis en évidence	Réactif	Observation
ion fer (III) $Fe^{3+}(aq)$	thiocyanate de potassium	couleur rouge
ion fer (II) $Fe^{2+}(aq)$	hexacyanoferrate de potassium	couleur bleue
ion argent $Ag^+(aq)$	chlorure de sodium	précipité blanc noircissant à la lumière

1. Montrer que les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.
2. À l'aide des résultats des tests, indiquer les espèces chimiques qui sont présentes dans le filtrat.
3. Pourquoi chauffe-t-on le mélange réactionnel ?
4. La transformation étudiée est-elle totale ou non totale ? Justifier.

### 20 Stoichiometric mixture

You want to break down a piece of magnesium Mg (s) with mass  $m = 7,3 \text{ g}$ . For this, place it in an Erlenmeyer flask with a solution of zinc sulphate ( $Zn^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ ) with an amount-of-substance concentration  $c = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . The equation modelling the transformation is:



**Data:**  $M_{Mg} = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Make a progress chart.
2. Deduce the volume  $V$  of zinc sulphate to mix with the magnesium to make it disappear entirely.

## 3 Titrage et équivalence

### Notions du programme

Titrage avec suivi colorimétrique  
Équivalence

→ EXERCICES 21 à 24

### Ce qu'on attend de moi

- Connaître le montage expérimental d'un titrage.
- Relier l'équivalence au changement de réactif limitant.
- Établir une relation entre les quantités de matière des réactifs à l'équivalence.
- Expliquer le changement de couleur à l'équivalence d'un titrage.

## 21 Titrage direct de la vitamine C

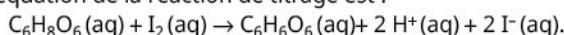
Une ampoule pour bébé de volume  $V = 10 \text{ mL}$  contient de la vitamine C, de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . Le nom de la vitamine C en chimie est « acide ascorbique ». L'étiquette de l'ampoule indique que cette dernière contient 5,0 mg de vitamine C.

Pour vérifier cette indication, on effectue le titrage du contenu d'une ampoule selon le protocole suivant :



- dans un erlenmeyer, verser le contenu de l'ampoule, ainsi que l'eau de rinçage de l'ampoule. Ajouter à cette solution une pointe de spatule d'empois d'amidon ;
- remplir une burette avec une solution de diiode de concentration en quantité de matière  $c' = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- réaliser le montage, puis le titrage.

L'équation de la réaction de titrage est :



Le changement de couleur est observé quand on a versé un volume  $V_{\text{éq}} = 14,2 \text{ mL}$ .

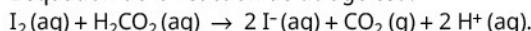
**Données :** l'empois d'amidon est un indicateur d'oxydoréduction : il donne une coloration bleu-violet à une solution en présence de diiode. Masses molaires atomiques :  $M_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Quelle est la couleur de la solution à l'équivalence ?
2. Exprimer la concentration en quantité de matière d'acide ascorbique en fonction de  $c'$ ,  $V$  et  $V_{\text{éq}}$ , puis calculer sa valeur.
3. Les résultats expérimentaux sont-ils en accord avec l'indication apposée sur l'ampoule ? Justifier.

## 22 Titrage d'une solution d'acide méthanoïque

On réalise le titrage de 20,0 mL d'une solution d'acide méthanoïque  $\text{H}_2\text{CO}_2(\text{aq})$  de concentration en quantité de matière  $c_1$  inconnue par une solution de diiode  $\text{I}_2(\text{aq})$  de concentration en quantité de matière  $c_2 = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

L'équation de la réaction de titrage est :



Le changement de couleur de la solution titrée est observé quand on a versé un volume  $V_{\text{éq}} = 15,8 \text{ mL}$  de solution de diiode.

**Données :** couples oxydant/réducteur et leurs couleurs :

- $\text{I}_2(\text{aq})$  (jaune orange)/ $\text{I}^-(\text{aq})$  (incolore) ;
- $\text{CO}_2(\text{g})$  (incolore)/ $\text{H}_2\text{CO}_2(\text{aq})$  (incolore).

1. Avec quelle verrerie mesurer 20,0 mL de la solution à titrer ? Pourquoi ?
2. a. Schématiser le montage du titrage.  
b. Légender les éléments du montage, ainsi que les solutions en utilisant les termes « solution titrée » et « solution titrante ».
3. Quel est le changement de couleur observé à l'équivalence ? Justifier.
4. Établir un tableau d'avancement présentant les états du système initial, avant l'équivalence et à l'équivalence.

5. Définir l'avancement à l'équivalence  $x_{\text{éq}}$ .

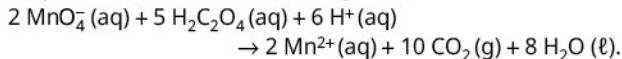
6. Définir alors la concentration en quantité de matière de l'acide méthanoïque, puis la calculer.

## 23 Ions permanganate

Les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$  oxydent lentement l'eau. C'est pourquoi la concentration en quantité de matière d'une solution aqueuse de permanganate de potassium ( $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq})$ ) diminue lentement au cours du temps. Il est donc indispensable de déterminer cette concentration lorsque la solution n'est pas récente. Pour cela, on titre un échantillon de 10,0 mL d'une solution violette acidifiée de permanganate de potassium par une solution incolore d'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$  de concentration en quantité de matière  $c' = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



L'équation de la réaction de titrage est :



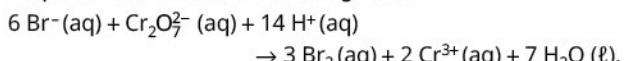
Le volume versé à l'équivalence est  $V_{\text{éq}} = 19,8 \text{ mL}$ .

1. Définir en une ou deux phrases ce qu'est l'équivalence.
2. Comment est-elle repérée pour cette réaction ?
3. En s'aidant d'un tableau d'avancement, définir l'avancement à l'équivalence  $x_{\text{éq}}$ .
4. En déduire la quantité de matière d'ions permanganate contenue dans l'échantillon.
5. Calculer alors la concentration en quantité de matière  $c$  de la solution.

## 24 Titrage des ions bromure

On réalise le titrage de 10,0 mL d'une solution contenant des ions bromure  $\text{Br}^-(\text{aq})$  de concentration en quantité de matière  $c_1$  inconnue par une solution de dichromate de potassium ( $2 \text{K}^+(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ ) de concentration en quantité de matière d'ions dichromate  $c_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

L'équation de la réaction de titrage est :



Le changement de couleur est observé quand on a versé un volume  $V_{\text{éq}} = 9,6 \text{ mL}$  de solution de dichromate de potassium.

1. Établir un tableau d'avancement présentant les états du système initial, avant l'équivalence et à l'équivalence.
2. Déterminer la concentration en quantité de matière d'ions bromure.

## Exercice résolu EN AUTONOMIE

### 25 Composition de l'état final d'un système



L'oxyde de manganèse  $\text{MnO}_2(s)$  sert à fabriquer des céramiques de couleur noire. On place  $m = 40 \text{ mg}$  d'oxyde de manganèse  $\text{MnO}_2(s)$  et  $V_2 = 40 \text{ mL}$  de sulfate de fer (II) ( $\text{Fe}^{2+}(aq) + \text{S}\text{O}_4^{2-}(aq)$ ) de concentration en quantité de matière  $c_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en milieu acide dans un bêcher.

**Données :** couples oxydant/réducteur :

$\text{MnO}_2(s)/\text{Mn}^{2+}(aq)$  /  $\text{Fe}^{3+}(aq)/\text{Fe}^{2+}(aq)$ . Masses molaires atomiques :  $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M_{\text{Mn}} = 54,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### LES CLÉS DE L'ÉNONCÉ

- Le milieu est acide, c'est-à-dire qu'il contient des ions  $\text{H}^+(aq)$ .
- L'oxydant du premier couple possède des atomes d'oxygène.

#### LES QUESTIONS À LA LOUPE

- Déterminer** : mettre en œuvre une stratégie pour trouver un résultat.
- Réaliser** : mettre en œuvre les étapes d'une démarche.
- En déduire** : intégrer le résultat obtenu à la question précédente pour répondre.

- Déterminer** la quantité de matière de chaque réactif.
- Déterminer** les demi-équations électroniques d'oxydoréduction, et l'équation modélisant la transformation.
- Réaliser** un tableau d'avancement pour déterminer l'avancement final. On précisera le réactif limitant.
- En déduire** la composition de l'état final du système.

#### EXEMPLE DE RÉDACTION

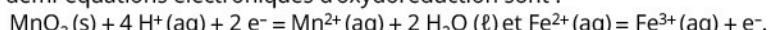
- La quantité de matière initiale d'oxyde de manganèse est :

$$n_i(\text{MnO}_2(s)) = \frac{m}{M} = \frac{40 \times 10^{-3}}{(54,9 + 2 \times 16)} = 4,6 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

- La quantité de matière initiale d'ions fer (II) est :

$$n_i(\text{Fe}^{2+}(aq)) = c_2 \times V_2 = 1,0 \times 10^{-2} \times 0,040 = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

- Les demi-équations électroniques d'oxydoréduction sont :



L'équation est :  $\text{MnO}_2(s) + 4 \text{ H}^+(aq) + 2 \text{ Fe}^{2+}(aq) \rightarrow 2 \text{ Fe}^{3+}(aq) + \text{Mn}^{2+}(aq) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\ell)$ .

- Le tableau d'avancement est le suivant :

Équation de la réaction		$\text{MnO}_2(s)$	+	$2 \text{ Fe}^{2+}(aq)$	+	$4 \text{ H}^+(aq) \rightarrow 2 \text{ Fe}^{3+}(aq) + \text{Mn}^{2+}(aq) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\ell)$		
État du système	Avancement $x$ (en mol)	Quantités de matière présentes dans le système (en mol)						
initial	$x = 0$	$n_i(\text{MnO}_2(s)) = 4,6 \times 10^{-4}$		$n_i(\text{Fe}^{2+}(aq)) = 4,0 \times 10^{-4}$	excès	0	0	excès
en cours	$x$	$4,6 \times 10^{-4} - x$		$4,0 \times 10^{-4} - 2x$		$2x$	$x$	
final	$x_f$	$4,6 \times 10^{-4} - x_f$		$4,0 \times 10^{-4} - 2x_f$		$2x_f$	$x_f$	

Si l'oxyde de manganèse est limitant alors  $4,6 \times 10^{-4} - x_f = 0$ ; donc :  $x_f = 4,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$ .

Si les ions fer  $\text{Fe}^{2+}(aq)$  sont limitants alors  $4,0 \times 10^{-4} - 2x_f = 0$ ; donc :  $x_f = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ .

Les ions  $\text{Fe}^{2+}(aq)$  sont le réactif limitant, donc  $x_f = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ .

- La composition de l'état final est :

final	$x_f = 2,0 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-4}$	0	excès	$4,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	excès
-------	----------------------------	----------------------	---	-------	----------------------	----------------------	-------

#### QUELQUES CONSEILS

- Dans la première demi-équation électronique, ajouter de l'eau du côté du réducteur  $\text{Mn}^{2+}$ , et penser que le milieu est acide.
- Le réactif limitant est le réactif présentant la plus petite valeur de l'avancement final  $x_f$ .

#### EXERCICE SIMILAIRE

### 26 Quel est le réactif limitant ?

On place 50 mL de dichromate de potassium ( $2 \text{ K}^+(aq) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq)$ ) de concentration en quantité de matière  $c_1 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en milieu acide et 20 mg de zinc  $\text{Zn}(s)$  dans un bêcher.

**Données :**  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq)/\text{Cr}^{3+}(aq)$ ;  $\text{Zn}^{2+}(aq)/\text{Zn}(s)$ ;  $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation.
- Déterminer la composition de l'état final du système.

## Exercice résolu EN AUTONOMIE

### 27 Un produit anti-mousse

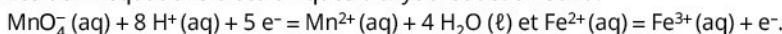
L'étiquette d'un produit anti-mousse pour le jardin indique une concentration en quantité de matière d'ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+}$  (aq) de  $3,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On souhaite vérifier cette information. Pour cela, on réalise le titrage d'un échantillon de 20,0 mL de produit anti-mousse préalablement dilué **dix fois** par une solution violette de permanganate de potassium ( $\text{K}^+$  (aq) +  $\text{MnO}_4^-$  (aq)) de concentration en quantité de matière  $c_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en **milieu acide**. L'équivalence est obtenue après avoir versé un volume  $V_{\text{éq}} = 13,1 \text{ mL}$  de solution de permanganate de potassium.

**Données :**  $\text{MnO}_4^-$  (aq)/ $\text{Mn}^{2+}$  (aq);  $\text{Fe}^{3+}$  (aq)/ $\text{Fe}^{2+}$  (aq). Toutes les espèces chimiques en solution sont **incolores**, à part les ions permanganate.

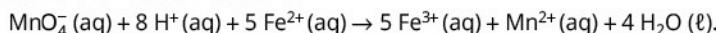
1. **Déterminer** les demi-équations électroniques d'oxydoréduction, et l'équation modélisant la transformation.
2. **En déduire** le changement de couleur observé à l'équivalence. Justifier.
3. **Réaliser** un tableau d'avancement pour déterminer l'état du système à l'équivalence.
4. **Déterminer** la concentration en ion fer (II) de la solution étudiée puis celle de la solution du commerce. Cette concentration est-elle conforme à la valeur de l'étiquette ?

#### EXEMPLE DE RÉDACTION

1. Les demi-équations électroniques d'oxydoréduction sont :



L'équation de la réaction est donc :



2. Avant l'équivalence, les ions permanganate sont entièrement consommés, donc la solution est incolore. À l'équivalence, il reste des ions permanganate qui n'ont pas réagi, donc la **solution devient violette**.

3. Le tableau d'avancement est le suivant :

Équation de la réaction		5 $\text{Fe}^{2+}$ (aq)	+	$\text{MnO}_4^-$ (aq)	+ 8 $\text{H}^+$ (aq)	$\rightarrow$	5 $\text{Fe}^{3+}$ (aq) + $\text{Mn}^{2+}$ (aq) + 4 $\text{H}_2\text{O}$ (ℓ)
État du système	Avancement $x$ (en mol)	Quantités de matière présentes dans le système (en mol)					
initial	$x = 0$	$n_i(\text{Fe}^{2+} \text{ (aq)}) = c \cdot V$		$n_i(\text{MnO}_4^- \text{ (aq)}) = c_1 \cdot V_1$	excès	0	0
Si $V_1 < V_{\text{éq}}$	$x$	$c \cdot V - 5x$		$c_1 \cdot V_1 - x = 0$		5x	x
À l'équivalence $V_1 = V_{\text{éq}}$	$x_f$	$c \cdot V - 5x_{\text{éq}} = 0$		$c_1 \cdot V_{\text{éq}} - x_{\text{éq}} = 0$		$5x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

$$4. \text{ À l'équivalence : } x_{\text{éq}} = \frac{c \times V}{5} = c_1 \times V_{\text{éq}} ; \text{ donc : } c = \frac{5 \times c_1 \times V_{\text{éq}}}{V} = \frac{5 \times 1,0 \times 10^{-2} \times 13,1 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} \text{ soit } c = 0,033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La concentration de la solution commerciale est  $c_{\text{com}} = 10 \times c$  soit  $c_{\text{com}} = 0,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le résultat obtenu est très proche de l'indication donnée par l'étiquette.

#### LES CLÉS DE L'ÉNONCÉ

- La solution commerciale a été **diluée**.
- Le milieu a été **acidifié** par l'apport d'ions  $\text{H}^+$  (aq).
- L'énoncé précise la **couleur** de chaque espèce chimique en solution.

#### LES QUESTIONS À LA LOUPE

- Déterminer** : mettre en œuvre une stratégie pour trouver un résultat.
- En déduire** : intégrer le résultat précédent pour répondre.
- Réaliser** : mettre en œuvre les étapes d'une démarche.

#### QUELQUES CONSEILS

1. La demi-équation avec les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  (aq) contient des ions  $\text{H}^+$  (aq).
2. Distinguer, à chaque étape, les espèces se trouvant en solution pour déterminer la couleur de celle-ci.

#### EXERCICE SIMILAIRE

### 28 Concentration en ions thiosulfate d'une solution

Au laboratoire, l'étiquette d'une solution contenant des ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (aq) indique  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Pour vérifier cette information, on réalise le titrage de 10 mL de cette solution par une solution de diiode  $\text{I}_2$  (aq) de concentration  $c_1 = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  qu'il a fallu préalablement diluer vingt fois. L'équivalence est obtenue après avoir versé un volume  $V_{\text{éq}} = 8,0 \text{ mL}$  de diiode.

**Données :**  $\text{I}_2$  (aq)/ $\text{I}^-$  (aq);  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (aq)/ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (aq). Tous les ions sont **incolores**, sauf le diiode (jaune-orange).

Déterminer la concentration  $c$  en ions thiosulfate de la solution. L'indication de l'étiquette est-elle juste ?

## Croiser les notions

**DONNÉE**

Volume molaire à 20 °C et sous la pression atmosphérique :  $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 29 Circuit imprimé

La fabrication d'un circuit imprimé met en jeu la réaction entre le cuivre Cu (s) et les ions fer (III)  $\text{Fe}^{3+}$ (aq).

**Données :** couples oxydant/réducteur :  $\text{Cu}^{2+}$ (aq)/Cu (s) ;  $\text{Fe}^{3+}$ (aq)/ $\text{Fe}^{2+}$ (aq). Masse volumique du cuivre :  $\rho_{\text{Cu}} = 8,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Masse molaire atomique :  $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Écrire l'équation modélisant la transformation.
2. La plaque de cuivre est trempée dans 250 mL d'une solution de chlorure de fer (III) ( $\text{Fe}^{3+}$ (aq) + 3  $\text{Cl}^-$ (aq)) de concentration en quantité de matière d'ions fer (III) égale à 3,0 mol · L<sup>-1</sup>.
  - a. Quelle masse de cuivre peut être éliminée par cette solution ?
  - b. Quelle est la surface de cuivre correspondante sachant que l'épaisseur de la couche de cuivre d'une plaque rectangulaire est égale à 30 µm ?

### 30 Pierre précieuse DÉMARCHES DIFFÉRENCIÉES

Le saphir est une pierre précieuse constituée de cristaux d'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (s). L'oxyde d'aluminium peut être obtenu en faisant réagir, à forte température, du métal aluminium Al (s) avec du dioxygène O<sub>2</sub>(g).



Au cours d'une transformation chimique, une masse  $m$  d'aluminium a entièrement réagi avec un excès de dioxygène. On a obtenu 0,40 mol d'oxyde d'aluminium.

**Donnée :** masse molaire atomique :  $M_{\text{Al}} = 27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### DÉMARCHE AVANCÉE

Quelle est la masse  $m$  d'aluminium consommée ?

#### DÉMARCHE ÉLÉMENTAIRE

1. Écrire l'équation modélisant la transformation.
2. Établir un tableau d'avancement.
3. Déterminer l'avancement final à partir de la quantité finale d'oxyde d'aluminium.
4. En déduire la quantité d'aluminium ayant réagi.
5. Calculer la masse  $m$  d'aluminium consommée.

### 31 Composition d'une statue

Le bronze est un alliage constitué de cuivre Cu et d'étain Sn, dont les proportions peuvent varier. On souhaite connaître le pourcentage massique de chaque métal ayant servi à la fabrication d'une statue.

Pour cela, on réalise un petit prélèvement sur une des faces, permettant de recueillir 5,0 g de bronze.

Le morceau de bronze est placé dans un récipient contenant de l'acide chlorhydrique (H<sup>+</sup>(aq) + Cl<sup>-</sup>(aq)) en large excès. Ce dernier réagit seulement avec l'étain, le transformant en ions étain Sn<sup>2+</sup>(aq). La réaction libère 243 mL de dihydrogène.

**Données :** couples oxydant/réducteur  $\text{Sn}^{2+}$ (aq)/Sn (s) ; H<sup>+</sup>(aq)/H<sub>2</sub>(g). Masse molaire :  $M_{\text{Sn}} = 118,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Écrire les demi-équations électroniques d'oxydoréduction, puis l'équation modélisant la transformation entre l'acide chlorhydrique et l'étain.
2. En s'aidant d'un tableau d'avancement, déterminer la quantité de matière d'étain ayant réagi.
3. En déduire la masse d'étain contenu dans l'échantillon ainsi que le pourcentage massique de chaque métal constituant la statue.

### 32 Quel métal libère le plus de gaz ?

Dans deux bêchers, on verse 50 mL d'acide chlorhydrique (H<sup>+</sup>(aq) + Cl<sup>-</sup>(aq)) de concentration en quantité de matière  $c = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Dans le premier bêcher, on ajoute 14 g de poudre de fer Fe. Dans le second, on verse 8,1 g d'aluminium Al.

**Données :** couples oxydant/réducteur :  $\text{Fe}^{2+}$ (aq)/Fe (s) ;  $\text{Al}^{3+}$ (aq)/Al (s) ; H<sup>+</sup>(aq)/H<sub>2</sub>(g). Masses molaires atomiques :  $M_{\text{Al}} = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Déterminer les demi-équations électroniques d'oxydoréduction, ainsi que les équations modélisant les transformations entre l'acide chlorhydrique et chacun des métaux.
2. En s'aidant d'un tableau d'avancement, déterminer l'état final du système pour chaque transformation.
3. Calculer le volume de gaz susceptible de se former à l'état final après chaque transformation.

### 33 Eau oxygénée

L'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq) est utilisée comme antiseptique ou comme agent de blanchiment pour les textiles. Elle participe à deux couples oxydant/réducteur : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq)/H<sub>2</sub>O(l) et O<sub>2</sub>(g)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq).

**Données :** couple oxydant/réducteur : MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>(aq)/Mn<sup>2+</sup>(aq) ;  $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Volume molaire à 0 °C et sous la pression atmosphérique :  $V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Toutes les espèces en solution sont incolores à part les ions permanganate, qui sont violets.

1. Écrire la demi-équation électronique d'oxydoréduction associée à chaque couple.
2. Quelle est la particularité de l'eau oxygénée ?
3. Les lentilles de contact doivent être décontaminées et nettoyées après usage. Pour cela une solution d'eau oxygénée peut être utilisée. Sur l'étiquette du produit, on peut

lire : concentration en masse d'eau oxygénée  $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Pour contrôler cette indication, on dose un échantillon de  $10,0 \text{ mL}$  de cette solution préalablement acidifiée par une solution de permanganate de potassium ( $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq})$ ) de concentration en quantité de matière  $c' = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

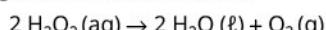
a. Écrire les deux demi-équations électroniques d'oxydo-réduction mises en jeu dans le titrage.

b. Établir l'équation de la réaction de titrage.

c. Le volume  $V_{\text{éq}}$  versé à l'équivalence est  $17,6 \text{ mL}$ . En s'appuyant d'un tableau d'avancement, déterminer la quantité de matière d'eau oxygénée se trouvant dans l'échantillon.

d. En déduire la concentration en quantité de matière et la concentration en masse d'eau oxygénée de la solution étudiée. Le résultat correspond-il aux indications de l'étiquette ?

e. Une eau oxygénée est dite à  $N$  volumes si elle libère  $N$  litres de dioxygène lors de la décomposition de  $1,00 \text{ L}$  de cette eau oxygénée selon la réaction :



Ce volume est mesuré à  $0^\circ\text{C}$  et sous une pression d'une atmosphère.

Que vaut  $N$  pour l'eau oxygénée étudiée ?

### 34 Titrage du dioxyde de soufre d'un vin

Pour éviter l'oxydation du vin, qui détériore son goût, les viticulteurs y ajoutent du dioxyde de soufre  $\text{SO}_2(\text{aq})$ . La norme européenne limite sa teneur à  $200 \text{ mg}$  par litre de vin rouge et  $150 \text{ mg}$  par litre de vin blanc.

$\text{SO}_2$  total admis (en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

150 - 200

rouge

100 - 150

blanc

Un laboratoire d'analyse doit déterminer la concentration de dioxyde de soufre dans un vin blanc. Un technicien dose ce dernier à l'aide d'une solution aqueuse de diiode  $\text{I}_2(\text{aq})$ .

#### Protocole du titrage

- On introduit dans un erlenmeyer un volume  $V_1 = 20,00 \text{ mL}$  de vin blanc très peu coloré,  $4 \text{ mL}$  d'acide sulfurique incolore, et  $1 \text{ mL}$  d'empois d'amidon également incolore.
- La solution titrante de diiode, de concentration en quantité de matière  $c_2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est ensuite ajoutée jusqu'à l'équivalence, qui est repérée par un changement de couleur du milieu réactionnel.
- L'équation support du dosage est :  

$$\text{I}_2(\text{aq}) + \text{SO}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq})$$
- L'équivalence est obtenue après avoir versé un volume  $V_{\text{éq}} = 6,28 \text{ mL}$  de solution de diiode.

**Données :** en présence d'empois d'amidon, le diiode donne à une solution aqueuse une teinte bleu-violet foncé. Les ions iodure  $\text{I}^-(\text{aq})$ , les ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  et le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2(\text{aq})$  en solution sont incolores. Masses molaires atomiques :  $M_S = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Préciser le changement de couleur qui permet de repérer l'équivalence. Justifier.

2. Déterminer la concentration en quantité de matière de dioxyde de soufre  $c_1$  de ce vin, et en déduire que la concentration en masse de dioxyde de soufre de ce vin  $c_{\text{m,exp}}$  est égale à  $0,201 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

3. Cette concentration est-elle conforme à la réglementation européenne ? Justifier.

### 35 Titrage indirect de la vitamine C

Lors d'un titrage indirect, on titre une espèce chimique après avoir réalisé une réaction chimique. Dans cet exercice, on fait réagir la vitamine C avec du diiode en excès, puis on titre l'excès de diiode.

La vitamine C, ou acide ascorbique, de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , est contenue dans les agrumes. Des comprimés peuvent contribuer à atteindre les besoins moyens journaliers, qui sont de  $90 \text{ mg}$  chez l'adulte.

Un enseignant prépare un TP sur le titrage. Il utilise des comprimés de  $500 \text{ mg}$  de vitamine C, qu'il dissout dans  $250 \text{ mL}$  d'eau distillée. Il obtient ainsi une solution S. Il doit déterminer la concentration en quantité de matière de la solution qu'il prépare, et donc suivre le raisonnement inverse à celui que ses élèves suivront durant le TP.

**Données :** couples oxydant/réducteur :  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$ ;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq})/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6^-(\text{aq})$ ;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$ .

**Masse molaire :**  $M(\text{vitamine C}) = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Toutes les espèces en solution sont incolores, à part le diiode (jaune-orange).

1. Déterminer la quantité de matière d'acide ascorbique contenu dans le comprimé, puis sa concentration en quantité de matière.

2. L'enseignant place  $5,0 \text{ mL}$  de solution S et  $20,0 \text{ mL}$  d'une solution de diiode  $\text{I}_2(\text{aq})$  de concentration en quantité de matière  $c_1 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La solution prend une teinte jaune-orange.

Déterminer les demi-équations électroniques d'oxydo-réduction et l'équation modélisant la transformation entre l'acide ascorbique et le diiode.

3. Sans faire de calcul, dire quel est le réactif en excès. Justifier.

4. Etablir un tableau d'avancement pour déterminer l'avancement final et l'état final du système.

Le résultat confirme-t-il la réponse précédente ?

5. L'enseignant réalise pour finir un titrage par une solution contenant des ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$  de concentration en quantité de matière d'ions thiosulfate  $c_X$  à déterminer pour obtenir l'équivalence à  $15,0 \text{ mL}$ .

Déterminer les demi-équations électroniques d'oxydo-réduction et l'équation modélisant la transformation entre les ions thiosulfate et le diiode.

6. Etablir le tableau d'avancement montrant l'équivalence, puis déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière  $c_X$ .

## 36 Titrage des ions nitrate dans un engrais DÉMARCHES DIFFÉRENCIÉES

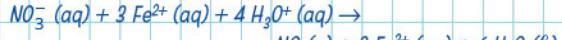
Une plante pousse dans le sol des éléments chimiques nécessaires à sa croissance, dont l'indispensable azote N. Dans le sol, l'azote est présent sous forme d'ions nitrate  $\text{NO}_3^-$  (aussi appelé azote nitrique) ou d'ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  (azote ammoniacal).



Dans cet exercice, on se propose de déterminer le pourcentage massique en azote nitrique d'un engrais azoté, et de comparer la valeur trouvée à l'extrait d'étiquette donné : 24 % d'azote total, dont 11 % d'azote uréique, 6 % d'azote nitrique, et 7 % d'azote ammoniacal.

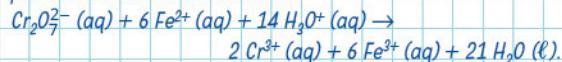
### Protocole du titrage

- Une masse  $m = 2,5 \text{ g}$  d'engrais liquide est placée dans une fiole jaugeée de  $250 \text{ mL}$ . On complète la fiole jusqu'au trait de jauge par de l'eau distillée : on obtient une solution, qui est notée  $S$ .
- Dans un erlenmeyer, on introduit un volume  $V_0 = 25,0 \text{ mL}$  de la solution d'engrais précédente  $S$ , puis un volume  $V_1 = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution contenant des ions fer (II) de concentration en quantité de matière d'ions fer (II)  $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Un ajout de  $5 \text{ mL}$  d'acide sulfurique permet d'acidifier le mélange. L'ensemble est porté à une douce ébullition, car la réaction est lente.
- Les ions nitrate de l'engrais réagissent de façon totale avec les ions fer (II) selon la réaction d'équation :



- Après refroidissement, les ions fer (II) en excès sont titrés par une solution de dichromate de potassium ( $2 \text{K}^+$  (aq) +  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (aq)) de concentration en quantité de matière d'ions dichromate  $c_2 = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

L'équation de la réaction de titrage des ions fer (II) en excès par les ions dichromate s'écrit :



- L'équivalence, marquée par un changement de couleur, est obtenue pour un volume  $V_{\text{eq}} = 10,0 \text{ mL}$  de solution de dichromate de potassium versé dans l'erlenmeyer.

**Données :** masse molaire :  $M_N = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le pourcentage massique en azote nitrique de l'engrais peut s'exprimer par la relation ci-dessous, où  $M_N$  est la masse molaire atomique de l'azote :

$$\%(\text{NO}_3^-) = \frac{n(\text{NO}_3^-) \times M_N}{\text{masse } m \text{ d'engrais}} \times 100.$$

## DÉMARCHE AVANCÉE

Calculer le pourcentage massique en azote nitrique de l'engrais titré. Obtient-on le même ordre de grandeur que sur l'étiquette ?

## DÉMARCHE ÉLÉMENTAIRE

1. Calculer la valeur de la quantité de matière initiale en ions fer (II)  $n_i(\text{Fe}^{2+})$ .
2. À l'aide d'un tableau d'avancement de la transformation correspondant au titrage, montrer que la quantité de matière en ions fer (II) en excès  $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$  dans l'rlenmeyer s'exprime par :  $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) = 6 c_2 \cdot V_{\text{eq}}$ , puis calculer  $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$ .
3. En déduire la valeur de la quantité de matière  $n_R(\text{Fe}^{2+})$  en ions fer (II) ayant réagi avec les ions nitrate.
4. À l'aide d'un tableau d'avancement de la première transformation, déterminer la valeur de la quantité de matière en ions nitrate  $n_i(\text{NO}_3^-)$  dans l'rlenmeyer.
5. En déduire la valeur de la quantité de matière en ions nitrate  $n(\text{NO}_3^-)$  dans la solution  $S$ , donc dans  $2,5 \text{ g}$  d'engrais liquide.
6. Calculer le pourcentage massique en azote nitrique de l'engrais titré. Obtient-on le même ordre de grandeur que sur l'étiquette ?

## À L'ORAL

### 37 Oxydation des métaux

Préparer un exposé oral permettant d'expliquer les transformations subies par les métaux au contact de l'air et de l'humidité.

Au cours de cet exposé de quelques minutes, il faudra veiller à utiliser les mots clés suivants :

- oxydant, réducteur ;
- couple oxydant/réducteur ;
- équation et demi-équations électroniques d'oxydoréduction ;

L'exposé devra pouvoir être réalisé sans note écrite.

### 38 RETOUR SUR LA PAGE D'OUVERTURE

Pour fabriquer un médicament, il faut choisir les quantités de réactifs pour optimiser les coûts, puis vérifier la qualité du produit synthétisé.

Préparer un exposé permettant d'expliquer la manière de procéder au choix des quantités de réactifs, et à la vérification de la qualité du produit synthétisé.



# Acquérir des compétences

## 39 Gravure à l'eau-forte DÉMARCHE DIFFÉRENCIÉES

**AN/RAI** Proposer une stratégie de résolution

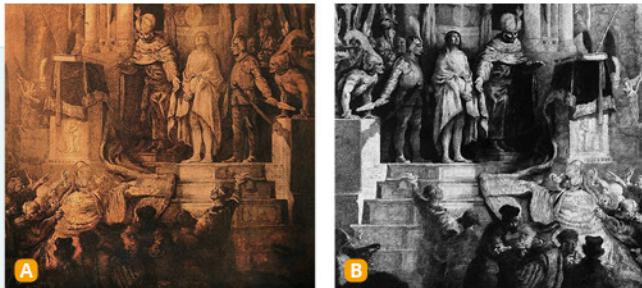
**RÉA** Mettre en œuvre les étapes d'une démarche

La gravure à l'eau-forte est une méthode ancienne de reproduction d'une œuvre. Le terme « gravure » désigne à la fois la technique et la plaque gravée.

### DOC 1 Principe de la gravure

Une gravure est une plaque sur laquelle est gravé en creux un portrait, un paysage, la reproduction d'un tableau, d'une illustration, etc. (exemple A : plaque du XVIII<sup>e</sup> siècle détériorée).

Cette plaque est ensuite encrée et appliquée sur du papier pour obtenir la reproduction de la scène gravée B.



### DOC 2 Technique de la gravure à l'eau-forte

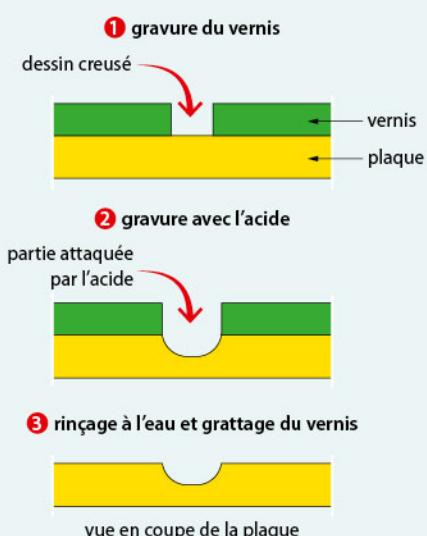
À l'aide d'une pointe en métal, l'artiste dessine sur une plaque de cuivre recouverte de vernis ①.

Lorsque la gravure est terminée, il plonge la plaque dans une solution d'acide nitrique ( $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ ), appelée « eau-forte ».

Les parties de cuivre non protégées par le vernis sont alors attaquées par les ions nitrate  $\text{NO}_3^- (\text{aq})$  ②.

La solution utilisée devient bleue, montrant la présence d'ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ .

La plaque est ensuite rincée à l'eau et le vernis restant enlevé : la gravure de la plaque est terminée ③.



### DÉMARCHE EXPERTE

Montrer que le cuivre est le réactif limitant dans la transformation étudiée.

### DOC 3 Modélisation de la réaction

Pour modéliser la réaction entre le cuivre et l'acide nitrique, on place un morceau de cuivre de masse  $m = 2,2 \text{ g}$  dans 500 mL d'une solution d'acide nitrique de concentration en quantité de matière  $c = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La réaction produit dans un premier temps du monoxyde d'azote  $\text{NO}(\text{g})$ , qui est un gaz incolore. Il réagit dans un second temps avec le dioxygène de l'air pour former un gaz toxique de couleur rousse, du dioxyde d'azote  $\text{NO}_2(\text{g})$ .

La vidéo ci-contre montre la transformation du cuivre avec de l'acide nitrique concentré.



#### DONNÉES

► Couples oxydant/réducteur :



► Masse molaire atomique :  $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### DÉMARCHE AVANCÉE

1. Déterminer les demi-équations électroniques d'oxydoréduction et l'équation modélisant la transformation entre l'acide nitrique et le cuivre.
2. Déterminer l'équation de la transformation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote.
3. Déterminer la quantité de matière de chaque réactif de la transformation.
4. À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer le réactif limitant.

**40** Titrage de l'eau de Javel

DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

**RE** Mettre en œuvre les étapes d'une démarche**VAL** Comparer à une valeur de référence

L'eau de Javel est un désinfectant et un décolorant. Pour vérifier l'indication portée sur une bouteille commerciale d'eau de Javel, 2,6 % de chlore actif, on souhaite réaliser un titrage.

**DOC 1** Composition de l'eau de Javel

L'eau de Javel est un mélange équimolaire de solutions de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq})$ ) +  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ) et d'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq})$  +  $\text{ClO}^-(\text{aq})$ ) en milieu basique.

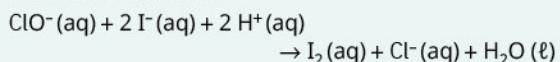
En milieu acide, l'eau de Javel subit une transformation totale, qui est modélisée par la réaction d'équation :  $\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$ .

Cette transformation permet de définir le pourcentage de chlore actif. Celui-ci représente la masse de dichlore formé à partir de 100 g d'eau de Javel.

**DOC 2** Principe de la manipulation

On ajoute un excès d'ions iodure  $\text{I}^-(\text{aq})$  à un volume  $V$  connu de solution notée  $S_1$  d'eau de Javel diluée au dixième.

Les ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  oxydent en milieu acide les ions iodure. L'équation de la réaction modélisant la transformation est :



Le diiode formé est ensuite titré par les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ .

On en déduit alors la quantité de matière d'ions hypochlorite puis le pourcentage de chlore actif.

**Données :** couples oxydant/réducteur :  $\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$  ;  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$  ;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$ . Tous les ions sont incolores, sauf le diiode, qui est jaune orangé.

- Déterminer le volume d'eau de Javel du commerce à prélever pour obtenir 50 mL de solution  $S_1$ .
- On place dans un erlenmeyer 10,0 mL de solution  $S_1$ , puis 20,0 mL d'une solution acidifiée contenant des ions iodure de concentration en quantité de matière  $c_2 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour oxyder entièrement les ions hypochlorite.
- Quelle verrerie doit-on utiliser pour prélever les volumes indiqués ?

b. Déterminer les demi-équations électroniques d'oxydoréduction, et retrouver l'équation modélisant la transformation des ions hypochlorite du **document 2**.

3. On titre le diiode formé précédemment à l'aide d'une solution contenant des ions thiosulfate de concentration en quantité de matière  $c_3 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume  $V_{\text{éq}}$  versé à l'équivalence est 7,6 mL.

a. Déterminer les demi-équations électroniques d'oxydoréduction et l'équation modélisant la transformation du titrage.

b. Préciser, en justifiant, le changement de couleur qui permet de repérer l'équivalence.

c. Déterminer la quantité de matière de diiode formé après réaction avec les ions hypochlorite.

d. En déduire la quantité de matière d'ions hypochlorite se trouvant dans la solution  $S_1$ .

e. Déterminer la concentration en quantité de matière d'ions hypochlorite de la solution  $S_1$  puis de la solution commerciale.

4. Calculer la quantité de matière de dichlore produit par un litre d'eau de Javel.

5. La masse volumique de l'eau de Javel est  $1,03 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  et la masse molaire du chlore est  $35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . En déduire le pourcentage de chlore actif de l'eau de Javel commerciale utilisée.

6. Comparer le résultat obtenu à l'indication de l'étiquette figurant sur la bouteille. Conclure.

**41** Détermination d'une concentration en ions fer

DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

ECE

**AN/R/AI** Concevoir un protocole

On a trouvé dans un placard du laboratoire un flacon comportant l'étiquette ci-contre. Avant d'utiliser la solution qu'il contient, on souhaite vérifier la valeur de la concentration qui est donnée.

Pour cela, on dispose d'une solution acidifiée (par  $\text{H}^+(\text{aq})$ ) de permanganate de potassium ( $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq})$ ) de concentration en quantité de matière d'ions permanganate  $c' = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**DOC** Étiquette du flacon trouvé

Solution de sulfate de fer (II)  
 $(\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}))$

Concentration en quantité de matière d'ions fer (II) :  
 $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Proposer une stratégie qui devra comporter un protocole expérimental détaillé et un schéma pour déterminer la concentration en quantité de matière d'ions fer (II) dans cette solution.

# DES PISTES POUR L'ORAL TERMINAL

Un projet sur la composition des pièces de monnaie en euro permet de réinvestir des notions diverses de chimie (réaction chimique, titrage, etc), mais aussi de mathématiques, d'histoire ou d'économie.

## UNE SITUATION À L'ORIGINE DE MON PROJET

Le 1<sup>er</sup> janvier 2002, les billets et les pièces en euro étaient mis en circulation.



## DES DOCUMENTS POUR M'AIDER À L'ORIENTER

### La composition des pièces

Les pièces de 10, 20 et 50 centimes d'euro sont constituées d'un alliage appelé « or nordique », composé de cuivre, d'aluminium, de zinc et d'étain.



Les pièces de 1, 2 et 5 centimes d'euro ont un cœur d'acier plaqué avec du cuivre.

### Expériences sur les métaux et alliages

Des expériences permettent de vérifier la composition en métaux purs ou alliages d'un objet.

Par exemple, on peut réaliser un titrage par iodométrie pour déterminer une quantité de cuivre.

Un autre procédé consiste à détruire l'étain présent dans un alliage de cuivre et d'étain (bronze) avec de l'acide chlorhydrique. On détermine alors la teneur en cuivre en comparant la masse initiale et la masse restante de cuivre. Ce procédé fonctionne aussi avec le laiton (cuivre + zinc), les cupro-aluminium (cuivre + aluminium), et les cupronickel (cuivre + nickel).

## DES PISTES DE RECHERCHE À EXPLORER

Choix des métaux : prix, dureté, corrosion, etc.

Procédé de fabrication des pièces et des alliages

Quel métal réagit avec l'acide chlorhydrique ?

Comment déterminer le pourcentage massique d'un métal ?

Choix des alliages : prix, dureté, corrosion, etc.

Comment montrer la présence de fer dans les pièces de 1 à 5 centimes ?

Titrage iodométrique du cuivre

Pourquoi avoir recouvert les pièces de 1 à 5 centimes par du cuivre ?

## Le vocabulaire scientifique à utiliser

• alliage  
• oxydant

• réducteur  
• réaction d'oxydoréduction

• titrage