



Concentration molaire et massique

$$C_{\text{molaire}} = \frac{n}{V}$$

Nombre de moles
dans la solution

Volume de la
solution

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

Masse molaire

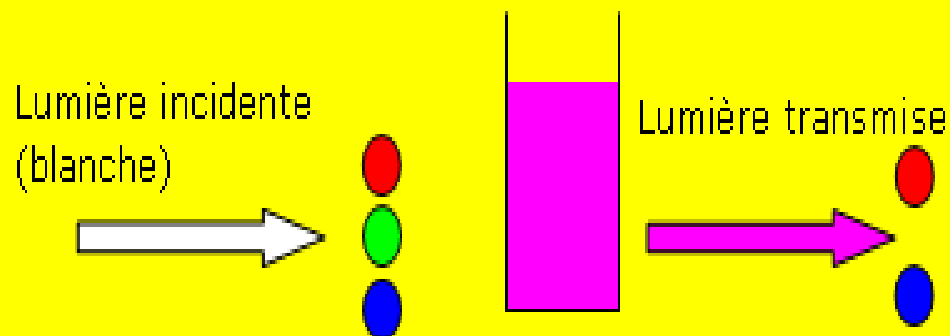
$$\text{donc } C_{\text{molaire}} = \frac{1}{M} \cdot \frac{m}{V}$$

$$\text{Soit : } C_{\text{molaire}} = \frac{1}{M} \cdot C_{\text{massique}}$$



Couleur d'une solution

Une solution colorée se comporte comme un filtre. Lorsqu'elle est traversée par une lumière, elle absorbe certaines radiations. Sa couleur correspond à la couleur complémentaire de la couleur absorbée



La solution de permanganate de potassium apparaît de couleur magenta car elle absorbe les radiations vertes



Absorbance d'une solution

L'absorbance A d'une solution est une grandeur sans unité: elle caractérise l'aptitude des espèces présentes dans la solution à absorber une radiation lumineuse de longueur d'onde donnée.

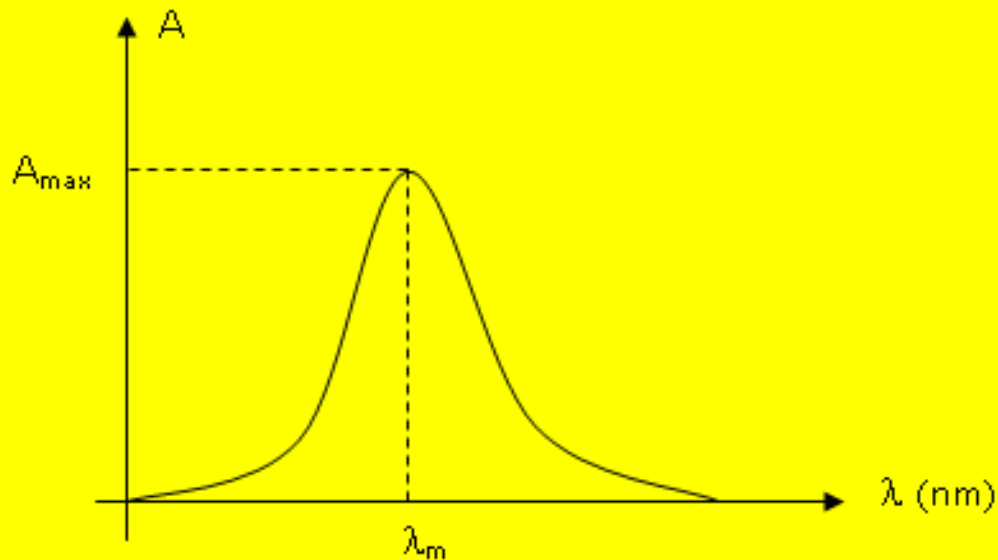
$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

← Intensité incidente

← Intensité transmise



Spectre d'absorption d'une solution



La longueur d'onde λ_m qui correspond à l'absorbance maximale est la longueur d'onde de la radiation dont la couleur est complémentaire de celle de la solution



Loi de beer-lambert

$$A=k \times C$$

- A est l'absorbance sans unité
- k est une constante qui dépend de **la longueur d'onde choisie**, de **la nature du colorant** et de **l'épaisseur du récipient** et qui s'exprime en $L.mol^{-1}$
- C est la concentration molaire en $mol.L^{-1}$

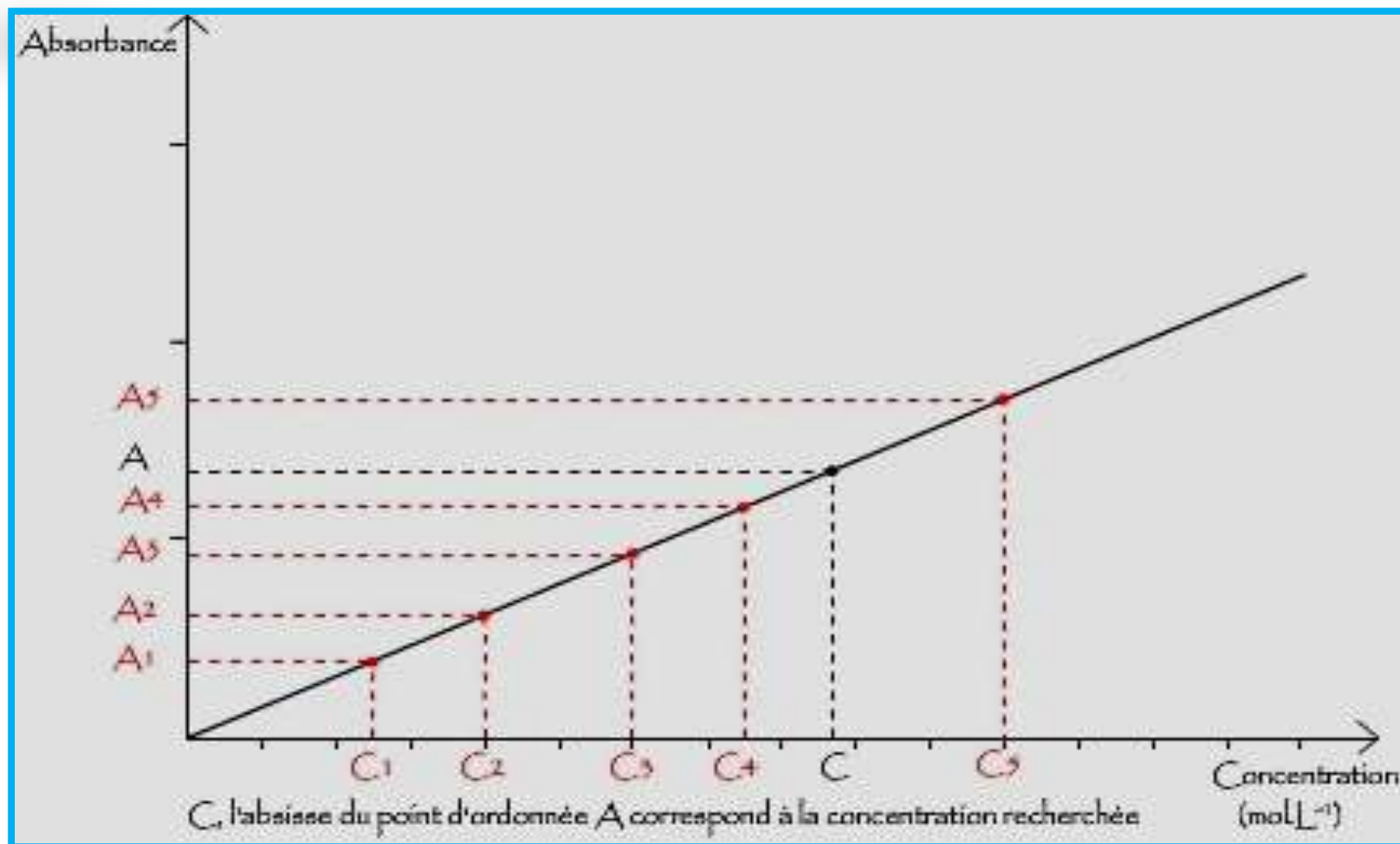


Déterminer la concentration d'une substance colorée

on trace expérimentalement la courbe $A=f(C)$ en utilisant un spectrophotomètre qui permet de mesurer l'absorbance

Quatre ou cinq solutions contenant la même espèce colorée permettent de tracer la droite $A=f(C)$.

Désormais, par une simple extrapolation et connaissant l'absorbance d'une solution, on peut déterminer sa concentration.





Suivi d'une réaction chimique

Lors d'une réaction chimique le système formé par les réactifs et les Produits de la réaction évolue à partir d'un état initial vers un état final.

- Si à la fin de la réaction tous les réactifs ont été consommés on dit que le mélange Initial été **stœchiométrique**.
- Si un seul réactif à été consommé entièrement, alors ce réactif est dit **Limitant**.

Le tableau d'avancement permet le suivi d'une réaction lente et de Déterminer le réactif imitant si il y en a.



Avancement "x" d'une réaction

Soit la réaction $aA + bB \rightarrow cC + dD$

a,b,c,d.....Coefficients stœchiométriques

L'avancement "x" est une grandeur qui permet de suivre l'évolution des quantités de matière de réactifs et des produits . c'est le nombre de moles de réactions réalisées à l'instant "t".

On peut représenter l'évolution des quantités de matière du système à l'aide d'un tableau d'avancement.



Equation	$a A$	+	$b B$	→	$c C$	+	$d D$
Etat Initial	$n(A)_i$		$n(B)_i$		0		0
Etat intermédiaire	$n(A)_i - a.x$		$n(B)_i - b.x$		$c.x$		$d.x$
Final	$n(A)_i - a. x_{\max}$		$n(B)_i - b. x_{\max}$		$c. x_{\max}$		$d. x_{\max}$



$n(A)_i$ et $n(B)_i$ Sont les nombres de moles introduits initialement dans le milieu réactionnel

Les coefficients stœchiométriques a, b, c, d sont abstenus après équilibration de la réaction

n'oublier jamais de multiplier par le coefficient correspondant à l'élément ici c'est " a "

" $n(A)_i - a.x$ " correspond au nombres de moles qui restent de l'élément " A " à un instant intermédiaire

A la fin de la réaction " x_{\max} " correspond au nombres de moles réactions totales faites entre les éléments A et B depuis l'instant $t=0$



Détermination du réactif limitant

Lorsque l'avancement est maximal, au moins l'un des réactifs (le réactif limitant) est entièrement consommé

$$n(A)i - a.X_{\max} = 0$$

ou

$$n(B)i - b.X_{\max} = 0$$

$$X_{\max} = \frac{n(A)i}{a}$$

ou

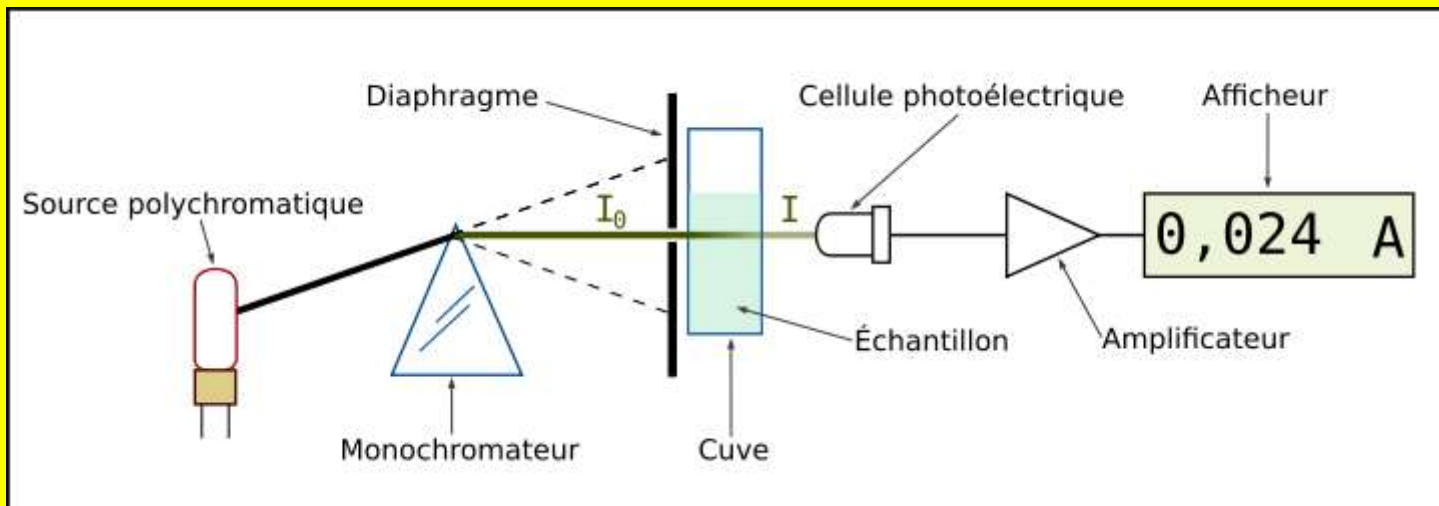
$$X_{\max} = \frac{n(B)i}{b}$$

Le réactif limitant est celui qui donne la valeur de X_{\max} la plus petite (celle qui va être consommée en 1^{er})

Spectrophotomètre

Un spectromètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Il permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur

La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée





Application 1

Exercice n°1

(9 pts)

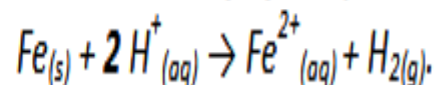
Données :

- Masse molaire en g.mol^{-1} : Fe (55,8).

- Matériel disponible : pissette d'eau distillée ; pipettes jaugées : 5 mL / 10 mL / 25 mL ; fioles jaugées avec bouchons : 50 mL / 100 mL / 250 mL ; propipette ; béchers

Après avoir révisé son contrôle de physique-chimie pendant 2h, Thierry décide de faire une pause. Il se dirige vers le réfrigérateur et prend une cannette de coca-cola en fer de masse $m = 14,5 \text{ g}$ pour se rafraichir les méninges. Au moment où il ouvre la boisson... « pchiiiiiiiiit » ... il se fait asperger de coca-cola !

En colère et quelque peu rancunier, Thierry décide de faire disparaître la cannette dans un volume $V = 500 \text{ mL}$ de solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$) de concentration molaire en $\text{C}(\text{H}^+) = 10,0 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équation de la réaction qui se produit est :





Application 1

- 1) Nommer les produits formés lors de la réaction.
- 2) Calculer les quantités de matière introduites des réactifs.
- 3) Compléter le tableau d'avancement de la réaction ci-dessous en déterminant l'avancement maximal x_{\max} (la recherche du réactif limitant est à rédiger sur votre copie)

Equation de la réaction		$\text{Fe}_{(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$		
Etat du système	Avancement (en mol)			
EI	0			
En cours de transformation	x			
EF	$x_{\max} = \dots\dots\dots$			



Application 1

4) Thierry pourra-t-il atteindre son objectif ? Justifier.

Pendant son « cannetocide », Thierry s'est « brûlé » la main avec l'acide très concentré. Pour se venger, il décide de diluer la solution chlorhydrique de manière à ce que sa concentration soit de $C'(H^+) = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

5) Déterminer le facteur de dilution **F**, c'est-à-dire de combien de fois lui faut-il diluer la solution.

En déduire le protocole expérimental de la dilution qu'il doit réaliser, en précisant le matériel utilisé et en justifiant par un calcul.

Solution



Application 1

Ions fer II et dihydrogène.

$$\text{Fe} : n_1 = m / M = 14,5 / 55,8 = 0,260 \text{ mol.}$$

$$\text{H}^+ : n_2 = C(\text{H}^+) \times V = 10,0 \times 0,500 = 5,00 \text{ mol.}$$

	$\text{Fe}_{(s)}$	$+ 2 \text{H}^+_{(aq)}$	$\rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$	
EI	0,260	5,00	0	0
En cours	$0,260 - x$	$5,00 - 2x$	x	x
EF $x_{\max} = 0,260 \text{ mol}$	0 (limitant)	4,48	0,260	0,260 (quantités de matière à l'EF)

Si Fe est limitant : $0,260 - x_{\max} = 0$ donc $x_{\max} = 0,260 \text{ mol}$ (la plus petite).

Si H^+ est limitant : $5,00 - 2 x_{\max} = 0$ donc $x_{\max} = 2,50 \text{ mol}$.

Oui car la totalité de la cannette disparaîtra, le fer étant le réactif limitant.

$f = 10,0 / 0,20 = 50$. Il faut donc que $50 \times V_{\text{mère}} \text{ (pipette)} = V_{\text{fille}} \text{ (fiole)}$ soit $50 \times 5 \text{ mL} = 250 \text{ mL}$.

On prélève dans un bécher, à l'aide de la pipette jaugée de 5 mL munie d'une propipette, 5 mL de solution mère que l'on introduit dans une fiole jaugée de 250 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jaugée. On bouche et on homogénéise.



Application 2

« Eau oxygénée » est le nom commun du peroxyde d'hydrogène de formule chimique H_2O_2 . Ce composé réagit très violement avec les ions iodate de formule IO_3^- .

La réaction se produit en milieu acide et conduit à la formation de dioxygène gazeux O_2 et de diiode I_2 . De l'eau est aussi produite lors de la transformation.

Dans un grand bécher, on verse 10,0 mL d'eau oxygénée très concentrée ($c_A = 11,6 \text{ mol/L}$) suffisamment acidifiée puis 40,0 mL de solution d'iodate de potassium ($\text{K}^+ + \text{IO}_3^-$) de concentration $c_B = 1,00 \text{ mol/L}$. Une vive réaction se produit et libère beaucoup de chaleur. La solution se colore en « rouge – brun ».

Les ions potassium sont spectateurs. L'acidification du système réactionnel correspond à la présence d'ions H^+ **en excès**. L'eau, bien qu'apparaissant dans les produits, est ici **le solvant**. Elle est présente en très grande quantité et la quantité produite est négligeable devant la quantité présente au départ : on pourra donc considérer que le volume total du système chimique ne change pas durant la transformation.

Données :

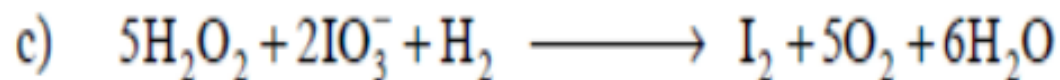
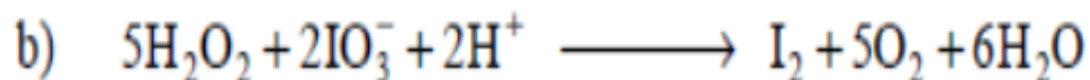
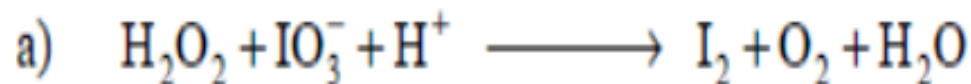
- Volume molaire dans les conditions de l'expérience : $V_m = 24 \text{ L/mol}$, rappel $V(\text{gaz}) = n(\text{gaz}) \times V_m$
- Masse molaire de quelques éléments : $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g/mol}$ $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g/mol}$ $M_{\text{I}} = 132 \text{ g/mol}$



Application 2

Partie A : étude quantitative de la réaction chimique (7 points)

1/ En justifiant à l'aide des règles de conservation fondamentales de la Chimie, éliminez deux des trois équations suivantes pour ne garder que celle qui modélise la transformation chimique étudiée :



2/ A partir de cette équation et des informations données, construisez le tableau d'avancement de la réaction.

3/ Calculez les quantités initiales en réactifs.

4/ Déterminez le réactif limitant et l'avancement maximal x_{max} .

5/ Calculez la quantité de matière puis le volume de dioxygène gazeux O_2 libéré.

6/ Calculez la quantité de matière de diiode I_2 formé. Déterminez alors la concentration finale en diiode.



Application 2

Partie B : vérification expérimentale de la concentration en diiode à l'état final (7 points)

Une fois la transformation terminée, on se propose de vérifier que la concentration en diiode calculée théoriquement (question A.6) correspond à la concentration réelle du diiode dans la solution. Le diiode étant la seule espèce chimique colorée du mélange réactionnel, on réalise pour cela un dosage colorimétrique par étalonnage du diiode en solution.

Tout d'abord, on doit mesurer l'absorbance de la solution expérimentale. Comme celle-ci est trop concentrée (et donc trop sombre) pour que son absorbance soit mesurée directement, on la dilue 100 fois puis on mesure l'absorbance de la solution diluée: $A_{\text{Sol diluée}} = 0,67$

Ensuite, on prépare à partir d'une solution mère S_0 de concentration en diiode $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L, trois solutions filles S_1 , S_2 et S_3 de concentrations respectives en diiode $c_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $c_2 = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L et $c_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L puis on mesure les absorbances de la solution mère et des trois solutions filles. Les résultats des mesures sont consignés dans le tableau suivant :

Solution	S_0	S_1	S_2	S_3
Concentration en mmol/L	10,0	7,5	5,0	2,5
Absorbance	1,72	1,28	0,83	0,45

Application 2

1/ Mesures d'absorbance :

L'énoncé indique que la solution obtenue est de couleur « rouge – brun ». Pour effectuer les mesures d'absorbance, doit-on utiliser un filtre de longueur d'onde 440 nm ou un filtre de longueur d'onde 660 nm ? Justifiez à partir du cercle chromatique ci-dessous.

2/ Préparation des solutions filles :

2a – Quel volume de solution mère faudra-t-il prélever pour préparer 100 mL de la solution fille S_3 ? Justifiez par un calcul.

2b – Détaillez le protocole de dilution pour préparer cette solution fille en nommant le matériel.

3/ Application de la loi de Beer – Lambert :

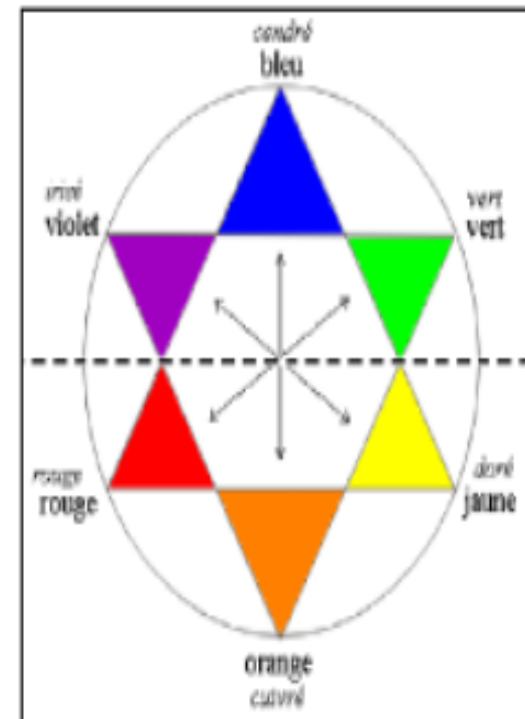
Tracez le graphe $A = f(C)$ sur l'annexe et commentez son allure. Faites apparaître un lien cohérent entre le graphique obtenu et la loi de Beer – Lambert qui modélise l'absorbance des solutions en fonction de leur concentration.

4/ Détermination de la concentration de diiode :

Déduisez, par la méthode de votre choix, la concentration molaire en diiode de la solution diluée, puis celle du mélange réactionnel étudié.

5/ Conclusion :

Confrontez le résultat obtenu expérimentalement par mesure d'absorbance (question B.4) au résultat prévu par la théorie (question A.6) et concluez. (On pourra faire le calcul de l'écart relatif)



Solution



Application 2

Correction.

Exercice n°1 : 15,5 pts

Partie A : étude quantitative de la réaction chimique

A1/ La première équation proposée ne respecte pas la règle de conservation des éléments chimiques. Par exemple, il y a 5 noyaux d'oxygène dans les réactifs mais seulement 3 dans les produits. Et la troisième équation ne respecte pas la règle de conservation de la charge électrique globale donc l'équation de la transformation considérée est l'équation « b » : **1,5pt (3x0.5)**



A2/ Tableau d'avancement de la réaction. **2pts**

Equation	$5\text{H}_2\text{O}_2$	+	2IO_3^-	+	2H^+	→	I_2	+	5O_2	+	$6\text{H}_2\text{O}$
E.I	$(n_A)_i$		$(n_B)_i$		excès		0		0		solvant
E.F	$(n_A)_i - 5x_{\max}$		$(n_B)_i - 2x_{\max}$		excès		x_{\max}		$5x_{\max}$		solvant

A3/ Quantités initiales en réactifs.

$$(n_A)_i = C_A \cdot V_A = 11,6 \times 10^{-3} = 116 \cdot 10^{-3} \text{ mol soit } 1,16 \cdot 10^{-1} \text{ mol (116mmol)}$$

$$(n_B)_i = C_B \cdot V_B = 1,00 \times 40 \cdot 10^{-3} = 40 \cdot 10^{-3} \text{ mol soit } 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol (40 mmol)} \quad \textbf{1pt}$$

A4/ Détermine le réactif limitant et l'avancement maximal x_{\max} .



Application 2

Si l'eau oxygénée est le réactif limitant : $(n_A)_i - 5x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = \frac{(n_A)_i}{5} = \frac{1,16 \cdot 10^{-1}}{5} = 2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Si les ions iodure sont le réactif limitant : $(n_B)_i - 2x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = \frac{(n_B)_i}{2} = \frac{40 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. Donc les ions iodure constituent le réactif limitant et $x_{\max} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ **2pts**

A5/ Quantité de matière et volume de dioxygène gazeux O_2 libéré.

$(n_{O_2})_f = 5 x_{\max} = 5 \times 2,0 \cdot 10^{-2} = 0,100 \text{ mol}$ donc $VO_2 = (n_{O_2})_f \times V_m = 0,100 \times 24,0 = 2,40 \text{ L}$ **1pt**

A6/ Quantité de matière de diiode I_2 formé et concentration finale en diiode.

$(n_{I_2})_f = x_{\max} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

Concentration en diiode : $C = \frac{n_{I_2}}{v_{\text{sol}}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-2}}{50,0 \cdot 10^{-3}} = 0,4 = 4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. **1pt**



Application 2

Partie B : vérification expérimentale de la concentration en diiode à l'état final

B1/ Mesures d'absorbance

L'énoncé indique que la solution obtenue est de couleur « rouge – brun ». Cela suppose qu'elle absorbe majoritairement dans le domaine des radiations bleues. Pour travailler dans le domaine d'absorbance maximale, on va donc prendre un filtre bleu, soit 440 nm. **1pt**

B2/ Préparation des solutions filles

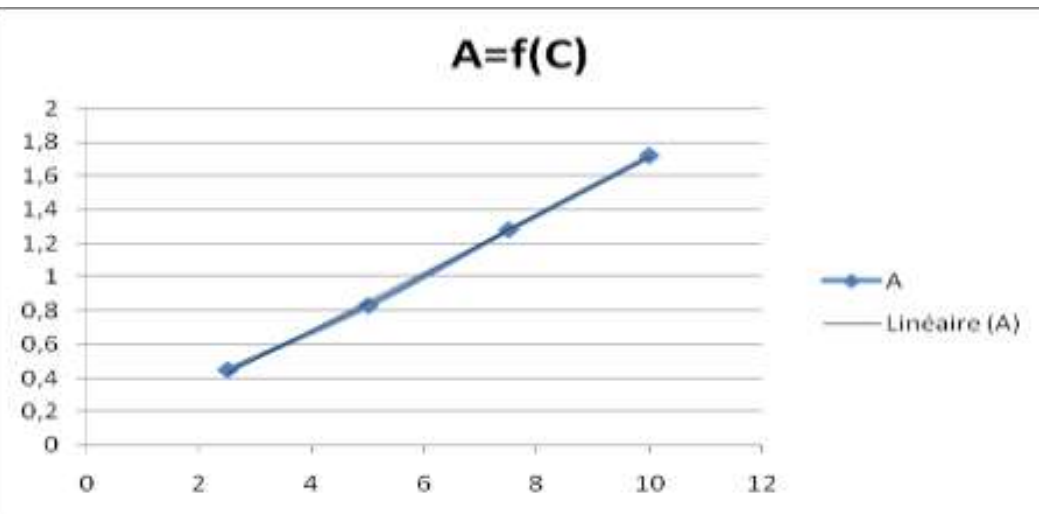
$$(V_0)_{\text{prélevé}} \times C_0 = V_3 \times C_3 \text{ donc } (V_0)_{\text{prélevé}} = \frac{V_3 \times C_3}{C_0} = \frac{100.10^{-3} \times 2,5.10^{-3}}{1,0.10^{-2}} = 2,5.10^{-2} L \text{ soit } 25 \text{ ml.} \quad \text{soit } 25 \text{ mL.}$$

Application 2

On prélève 25 mL de solution mère à l'aide d'une pipette jaugée dans un échantillon de solution versé dans un bécher. On plonge ce prélèvement dans une fiole jaugée de 100 mL. On ajoute de l'eau jusqu'aux $\frac{3}{4}$ environ, puis on agite. On rajoute alors de l'eau jusqu'au trait de jauge et on agite encore. **2pts**

B3/ Le graphe $A = f(C)$ obtenu est une droite passant par l'origine. D'après la loi de Beer - Lambert

($A = k \times C$), k est une constante dans les conditions de l'expérience donc l'absorbance A de la solution doit être proportionnelle à la concentration C de l'espèce colorée (ici, le diiode). Le graphe obtenu vérifie bien cette proportionnalité.





Application 2

B4/ Détermination de la concentration de diiode :
graphiquement, je lis $C = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ pour $A = 0,67$.

1pt

Cette concentration correspond à la solution diluée. La solution étudiée était 100 fois plus concentrée, donc :

$$C_{\text{solution}} = 100 \times C = 100 \times 3,9 \cdot 10^{-3} = 3,9 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L.}$$

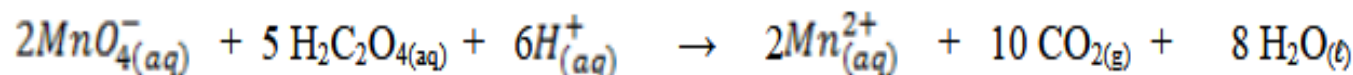
5/ La concentration théorique du diiode dans la solution est de $4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. Or, expérimentalement, on trouve une concentration de $3,9 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. Ce résultat expérimental est donc tout à fait cohérent avec ce que prévoit l'étude théorique. L'écart relatif entre valeurs théorique et pratique est très faible :

$$\frac{0,40 - 0,39}{0,40} = 0,025 \quad \text{soit} \quad 2,5\% \text{ d'écart}$$

Application 3

On mélange n_1 mol d'une solution incolore d'acide oxalique, de formule $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{aq})}$, avec n_2 mol d'une solution violette de permanganate de potassium en milieu acide.

L'équation de la réaction qui se produit s'écrit :



L'acide est en excès **pour chacun des mélanges** et l'eau constitue le solvant de la solution.

1) Compléter littéralement le tableau d'avancement ci-dessous:

Equation chimique							
Etat du système	Avancement	Quantités de matière (en mol)					
Etat initial	0						
Etat intermédiaire	x						
Etat final	x_{max}						



Application 3

- 2) Toujours littéralement, expliquer comment déterminer le réactif limitant ainsi que l'avancement maximal.
- 3) Déterminer le réactif limitant ainsi que l'avancement maximal si $n_1 = 2,5 \text{ mol}$ et $n_2 = 1,0 \text{ mol}$. Quelle remarque pouvez-vous faire ?
- 4) A présent, on mélange un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de solution d'acide oxalique à la concentration $C_1 = 0,50 \text{ mol/L}$ avec un volume $V_2 = 5,0 \text{ mL}$ de la solution de permanganate de potassium à la concentration $C_2 = 0,40 \text{ mol/L}$.
 - a) Déterminer le réactif limitant ainsi que l'avancement maximal.
 - b) **Expliquer** Quelle sera la couleur finale prise par la solution à l'état final ?

Solution



Application 3

L'acide est en excès et l'eau constitue le solvant de la solution.

5) Compléter littéralement le tableau d'avancement ci-dessous:

Equation chimique		$2\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(aq)} + 6\text{H}^{+}_{(aq)} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 10\text{CO}_{2(g)} + 8\text{H}_2\text{O}_{(l)}$					
Etat du système	Avancement	Quantités de matière (en mol)					
Etat initial	0	n_2	n_1	excès	0	0	solvant
Etat intermédiaire	x	$n_2 - 2x$	$n_1 - 5x$	excès	2x	10x	solvant
Etat final	x_{\max}	$n_2 - 2x_{\max}$	$n_1 - 5x_{\max}$	excès	$2x_{\max}$	$10x_{\max}$	solvant



Application 3

6) Si un réactif est limitant c'est qu'il n'y en a plus à l'état final ainsi :

Soit MnO_4^- est limitant alors $n_2 - 2x_{\text{max}} = 0$ soit $x_{\text{max}} = n_2/2$

Soit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est limitant alors $n_1 - 5x_{\text{max}} = 0$ soit $x_{\text{max}} = n_1/5$

L'avancement maximal, correspond à la plus petite valeur de x_{max} .

7) Si $n_1 = 2,5 \text{ mol}$ $x_{\text{max}} = n_1/5 = 2,5/5 = 0,5 \text{ mol}$

Si $n_2 = 1,0 \text{ mol}$ $x_{\text{max}} = n_2/2 = 1,0/2 = 0,5 \text{ mol}$

On obtient la même valeur pour x_{max} , les 2 réactifs sont limitants. Ils ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.

8)
c) *Calculs préalables de n_1 et de n_2 :*

Quantité initiale n_2 d'ion permanganate MnO_4^- : $n_2 = C_2 \times V_2 = 0,40 \times 5,0 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Quantité initiale n_1 d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{aq})}$: $n_1 = C_1 \times V_1 = 0,50 \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$



Application 3

Réactif limitant et avancement maximal :

Si MnO_4^- est limitant alors $n_2 - 2x_{\text{max}} = 0$ soit $x_{\text{max}} = n_2/2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Si $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est limitant alors $n_1 - 5x_{\text{max}} = 0$ soit $x_{\text{max}} = n_1/5 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

L'avancement maximal correspond à la plus petite valeur de x_{max} , soit $x_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Le réactif limitant est donc MnO_4^- .

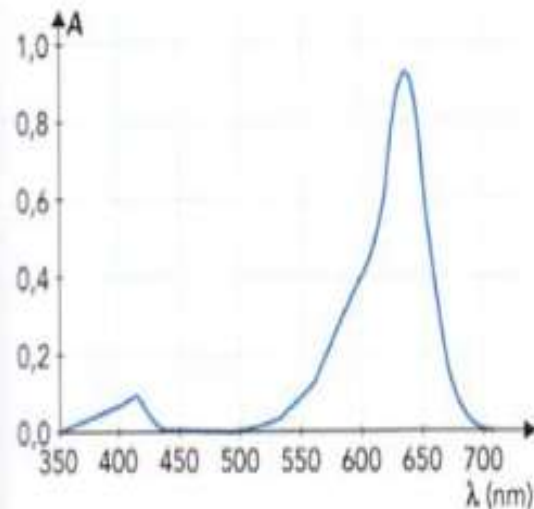
- d) L'ion permanganate étant le réactif limitant, il n'y en aura plus à l'état final, la couleur finale prise par la solution sera celle de l'acide oxalique donc elle sera incolore.



Application 4

On désire déterminer la concentration en bleu patenté d'une solution S à partir d'une courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration C.

- 1) Le spectre d'absorption de la solution S est donné ci-contre.
Exploiter la courbe pour savoir Sur quelle longueur d'onde faudra-t-il régler le spectrophotomètre pour effectuer les mesures d'absorbance des solutions de référence ?
- 2) Les valeurs de la concentration C et de l'absorbance A des solutions de références sont indiquées dans le tableau ci-dessous :



Solutions	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
C (μmol/L)	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
Absorbance A	0,064	0,133	0,194	0,255	0,319



Application 4

Tracer la courbe d'étalonnage $A = f(C)$ sur le papier millimétré ci-contre

- 3) La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?
Justifier.
- 4) Dans les mêmes conditions de mesure, la mesure de l'absorbance de la solution S a donné : $A_s = 0,126$.
En déduire la concentration C_s en bleu patenté de la solution S.

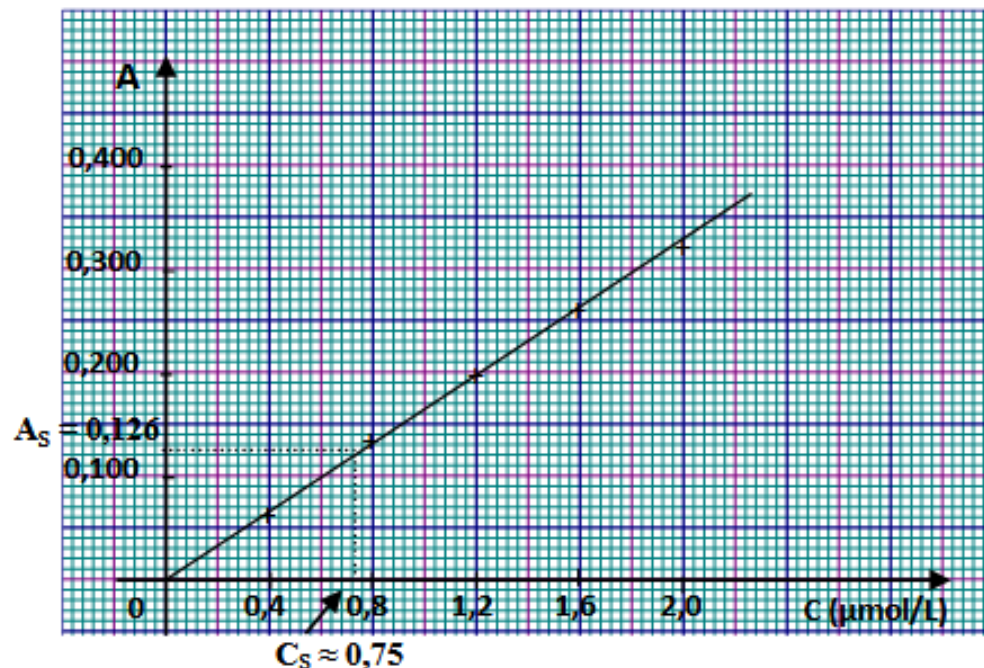
Solution



Application 4

Il faudra régler le spectrophotomètre sur la longueur d'onde $\lambda = 640 \text{ nm}$ car c'est la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale.

Tracé de la courbe d'étalonnage $A = f(C)$





Application 4

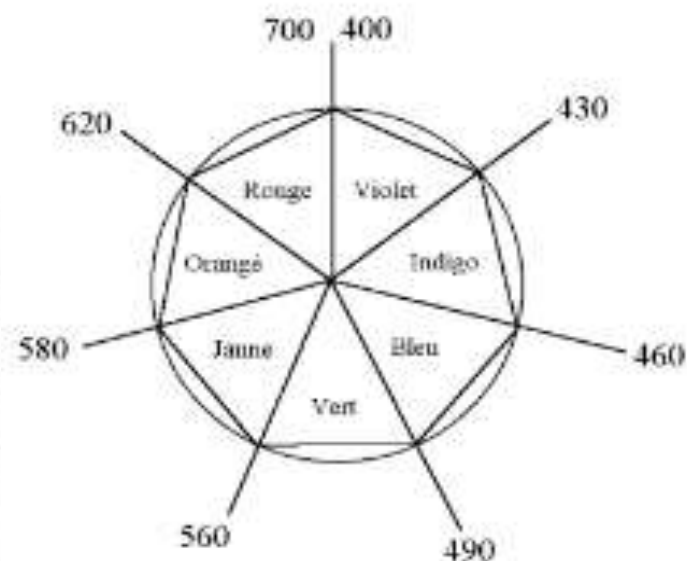
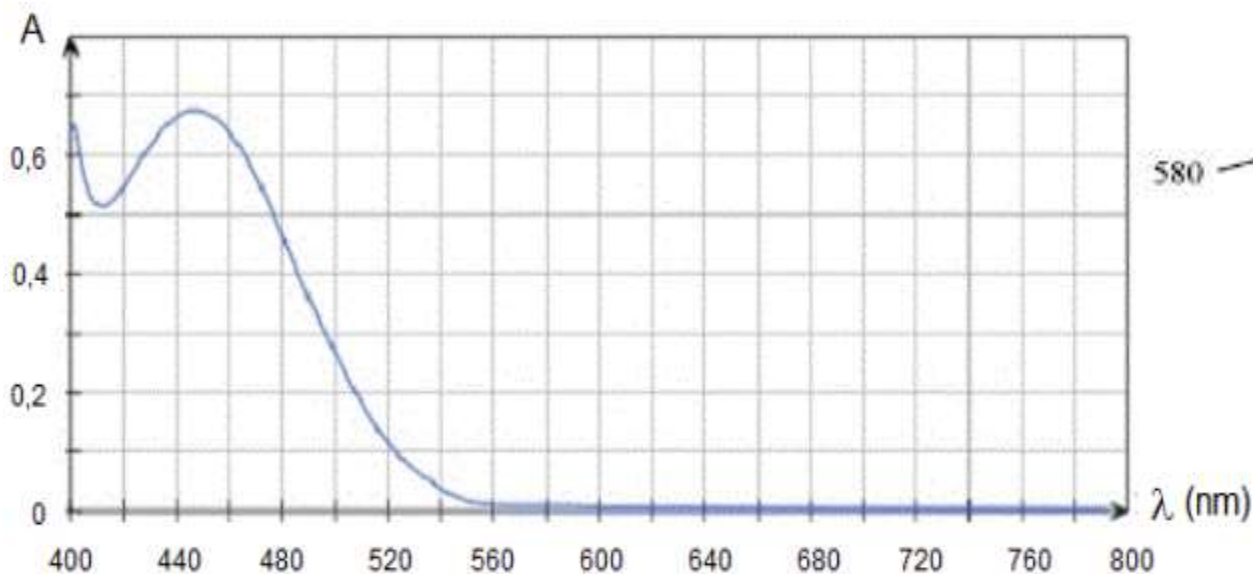
La loi de Beer-Lambert est bien vérifiée car le graphe est une droite qui passe par l'origine. A et C sont bien proportionnels.

Pour déterminer la concentration C_s , on se place sur l'axe des ordonnées à la valeur $A_s = 0,126$, on va jusqu'à la droite et on lit la valeur correspondante en abscisse. On en déduit $C_s \approx 0,75 \mu\text{mol/L}$.



Application 5

La poudre contenue dans le tube en verre de l'alcootest chimique contient du dichromate de potassium de couleur orange. Pour déterminer la quantité de dichromate de potassium contenue dans l'alcootest, la totalité de la poudre est dissoute dans 50 mL d'eau distillée. On obtient une solution orange, notée S.





Application 5

1. Comment se nomme la grandeur relevée en abscisse que représente-t-elle ?
2. Relever la valeur maximale de cette courbe. En utilisant le cercle chromatique ci-dessus, justifiez la couleur de la solution.

A partir d'une solution étalon de dichromate de potassium, plusieurs solutions diluées sont préparées.

3. Remplir le tableau suivant : quel volume de solution la plus concentré faut-il utiliser pour préparer 10 mL de chaque solution dilué ? Justifier un seul de vos calculs (Pour la solution de concentration $C = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

Concentration en $\text{mol.L}^{-1} (*10^{-4})$	0	0,50	1,0	2,0	2,5	3,0	4,0
Volume de solution Préparée (mL)	10	10	10	10	10	10	10
Volume de solution prélevée (mL)	0						10
Volume d'eau ajoutée	10						0



Application 5

Les absorbances A de ces solutions, mesurées dans les mêmes conditions expérimentales, sont données dans le tableau ci-dessous :

Concentration en $\text{mol.L}^{-1} (*10^{-4})$	0	0,50	1,0	2,0	2,5	3,0	4,0
A	0	0,090	0,20	0,39	0,50	0,59	0,78

- Représenter la courbe $A = f(c)$
- Que peut-on en déduire ?
- Déterminer graphiquement la concentration de la solution S en dichromate de potassium.
- En déduire la quantité de matière de dichromate contenue dans l'alcootest, puis sa masse. Comparer cette valeur avec la valeur théorique donnée ci-dessous.

Données :

Masse de dichromate de potassium dans l'alcootest $m = 5,0 \text{ mg}$. Masse molaire du dichromate de potassium $M_{\text{KCr}_2\text{O}_7} = 294 \text{ g.mol}^{-1}$

Solution



Application 5

1. La longueur d'onde : elle caractérise une radiation lumineuse monochromatique. **1 pt**
2. $A_{\max} = 0,67$: Cette valeur est relevée pour $\lambda = 450$ nm environ. D'après le cercle chromatique, la solution orangée absorbe des radiations d'environ 460 nm. (Il faut faire correspondre la couleur et la longueur d'onde diamétralement opposée) **1 pt**

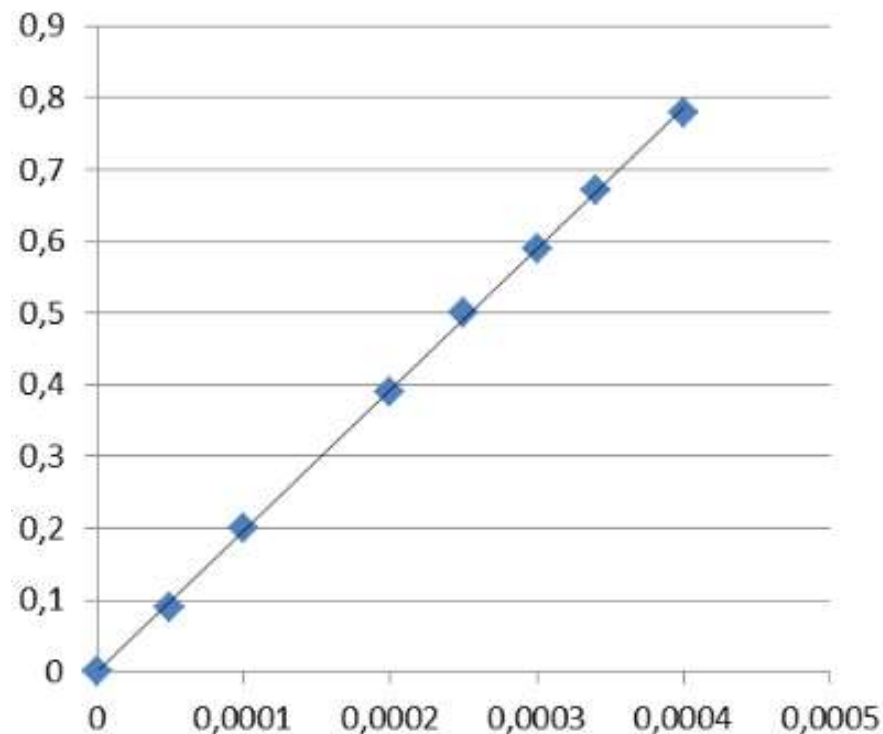
Concentration en $\text{mol.L}^{-1} (*10^{-4})$	0	0,50	1,0	2,0	2,5	3,0	4,0
Volume de solution Préparée (mL)	10	10	10	10	10	10	10
Volume de solution prélevée (mL)	0	1,25	2,5	5	6,25	7,5	10
Volume d'eau ajoutée	10	8,75	7,5	5	3,75	2,5	0

Application 5

La quantité de matière dans 10 mL de solution de concentration $3,0 \cdot 10^{-4}$ vaut $n = 3,0 \cdot 10^{-4} \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 3,0 \cdot 10^{-6}$ mol. Cette quantité a été prélevée dans V mL de solution de concentration $4,0 \cdot 10^{-4}$: $V' = n/C' = 3,0 \cdot 10^{-6} / 4,0 \cdot 10^{-4} = 7,5$ mL

On peut aussi utiliser le facteur de dilution : $F = C'/C = V/V'$ donc $V' = C/C' \cdot V = 7,5$ mL

Doc pour préparer cette solution il faut prélever 7,5 mL de solution concentrée et compléter avec 2,5 mL d'eau distillée



A et C sont proportionnelles



Application 5

Reportons l'absorbance $A = 0,67$ et déduisons la valeur de la concentration de la solution S en dichromate de potassium sur

l'axe des abscisses : $C = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ **1pt**

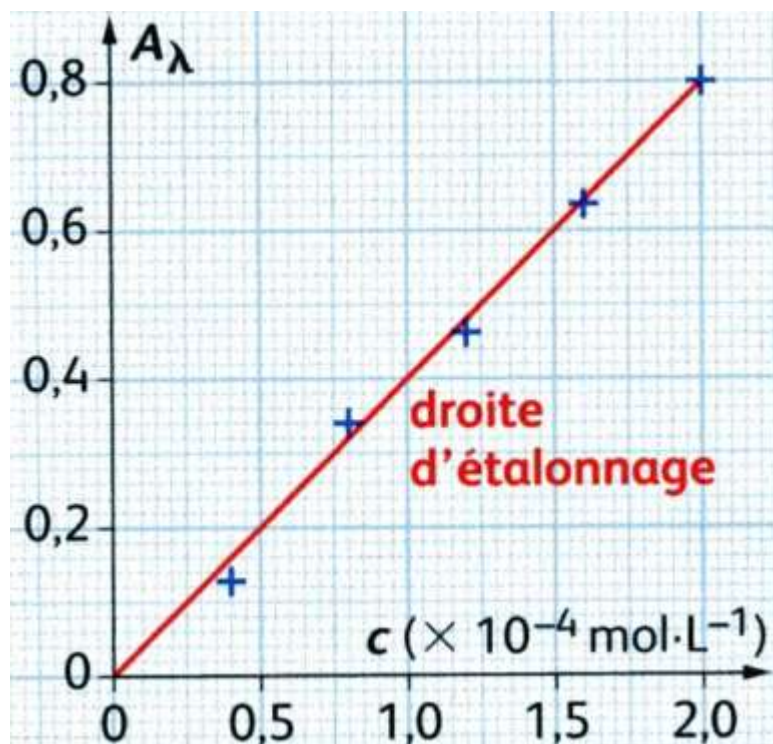
La quantité de matière de dichromate contenue dans l'alcootest vaut $n = C \cdot V = 3,4 \cdot 10^{-4} \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$. La masse vaut

$m = n \cdot M = 1,7 \cdot 10^{-5} \cdot 294 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ g}$; les valeurs concordent. **2pts**



Application 6

On réalise une gamme d'étalonnage de cinq solutions aqueuses de l'ion thiocynatofer (III) $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. L'absorbance de chaque solution est mesurée à la longueur d'onde $\lambda = 490 \text{ nm}$ et pour une cuve de largeur $l = 1,0 \text{ cm}$. Les résultats sont reportés dans le graphique qui suit :





Application 6

Un volume $V = 250 \mu\text{L}$ de salive humaine est ajouté dans une solution d'ions fer (III) Fe^{3+} de manière à obtenir un volume $V' = 10 \text{ mL}$ de solution S. Dans ces conditions, la totalité des ions thiocyanate SCN^- contenus dans la salive sont transformés en ion $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

On mesure alors une absorbance $A' = 0,65$ de la solution S dans une cuve de largeur l .

- 1) Calculer le coefficient directeur α de la droite d'étalonnage.
- 2) En déduire la valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ des ions thiocynatofer (III) $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.
- 3) En utilisant la loi de Beer-Lambert, déterminer la concentration molaire c' en ions thiocynatofer (III) $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ de la solution S.
- 4) Calculer la concentration molaire c_{salive} en ions thiocynatofer (III) $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ dans la salive.

Solution



Application 6

1) On utilise deux points de la droite : l'origine et le pt de coordonnées $(2,0.10^{-4} ; 0,80)$. Par conséquent $\alpha = (0,80 - 0) / (2,0.10^{-4} - 0) = \mathbf{4,0.10^3 \text{ L.mol}^{-1}}$. 1 pt

2) Loi de Beer-Lambert $A = \epsilon \times l \times c$

La droite d'étalonnage a pour équation $A = \alpha \times c$.

On en déduit que $\epsilon \times l = \alpha$ soit $\epsilon = \alpha / l = 4,0.10^3 / 1,0 = \mathbf{4,0.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.cm^{-1}}$. 2pts

3) D'après la loi de Beer-Lambert $A' = \epsilon \times l \times c'$ on a $c' = A' / (\epsilon \times l) = 0,65 / (4,0.10^3 \times 1,0) = \mathbf{1,6.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$. 2pts

4) Il y a la même quantité d'ions dans la salive $n = n'$ donc $c_{\text{salive}} \times V = c' \times V'$

donc $c_{\text{salive}} = (c' \times V') / V = (1,6.10^{-4} \times 10.10^{-3}) / 250.10^{-6} = \mathbf{6,4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$. 1 pt



Application 7

En 1775, Antoine-Laurent Lavoisier montra par une expérience que le dioxygène est l'un des constituants de l'air. Pour réaliser cette expérience, il utilisa une masse $m_{\text{Hg(l)}} = 122,0 \text{ g}$ de mercure (Hg) et un volume d'air qui comprenait une masse $m_{\text{O}_2(\text{g})} = 0,18 \text{ g}$ de dioxygène. Il obtint une masse $m_{\text{HgO}} = 2,38 \text{ g}$ de « matière rouge » appelée oxyde de mercure (II) (HgO).

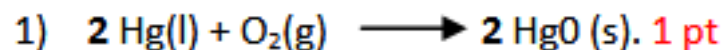
Données : masses molaires atomiques : $M(\text{Hg}) = 200,6 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction qui s'est produite.
- 2) Calculer les quantités de matière initiales de mercure $n_{\text{Hg(l)}}$ et de dioxygène $n_{\text{O}_2(\text{g})}$.
- 3) Construire le tableau d'avancement (sans y faire apparaître les valeurs numériques calculées précédemment).
- 4) Calculer l'avancement maximal et déterminer le réactif limitant.
- 5) Décrire le système à l'état final.
- 6) Calculer la masse m_{HgO} d'oxyde de mercure à l'état final et comparer cette valeur à celle obtenue par Lavoisier.

Solution



Application 7



2) Quantités de matière initiales : $n = m/M$. 1 p

$$n_{\text{Hg(l)}} = 122,0/200,6 = 6,082 \times 10^{-1} \text{ mol.}$$

$$n_{\text{O}_2\text{(g)}} = 0,18/(2 \times 16,0) = 5,6 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

3) Tableau d'avancement (expressions littérales)

on	$2 \text{Hg(l)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2 \text{HgO (s)}$		
Avancement (en mol)	Quantités de matière		
0	$n_{\text{Hg(l)}}$	$n_{\text{O}_2\text{(g)}}$	0
$x \text{ mol}$	$n_{\text{Hg(l)}} - 2x$	$n_{\text{O}_2\text{(g)}} - x$	$2x$
x_{max}	$n_{\text{Hg(l)}} - 2x_{\text{max}}$	$n_{\text{O}_2\text{(g)}} - x_{\text{max}}$	$2 x_{\text{max}}$



Application 7

4) Hypothèse 1 : Hg est le réactif limitant alors $n_{\text{Hg(l)}} - 2x_{\text{max}} = 0$ **2 pts**

soit $x_{\text{max}} = n_{\text{Hg(l)}} / 2 = 6,082 \times 10^{-1} / 2 = 3,041 \times 10^{-1} \text{ mol}$.

Hypothèse 2 : O_2 est le réactif limitant alors $n_{\text{O}_2(\text{g})} - x_{\text{max}} = 0$ soit $x_{\text{max}} = n_{\text{O}_2(\text{g})} = 5,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

On choisit le plus petit des avancements maximal soit l'hypothèse 2. **$\text{O}_2(\text{g})$ est le réactif limitant.**

5) Le dioxygène est le réactif limitant donc $n_{\text{O}_2(\text{g}) \text{ final}} = 0 \text{ mol}$. **1,5 pts**

$n_{\text{Hg(l)} \text{ final}} = n_{\text{Hg(l)}} - 2x_{\text{max}} = 6,082 \times 10^{-1} - 2 \times 5,6 \times 10^{-3} = 6,0 \times 10^{-1} \text{ mol}$ (restant)

$n_{\text{HgO(s)} \text{ formé}} = 2x_{\text{max}} = 2 \times 5,6 \times 10^{-3} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

6) La masse d'oxyde de mercure formé est : **1,5 pts**

$m_{\text{HgO(s)} \text{ formé}} = n_{\text{HgO(s)} \text{ formé}} \times M_{\text{HgO(s)}} = 1,1 \times 10^{-2} \times (200,6 + 16,0) = 2,4 \text{ g}$.

Cette valeur est **proche de celle obtenue par Lavoisier** en 1775 (2,38g).



Application 8

Les ions permanganate de formule MnO_4^- réagissent avec l'acide oxalique de formule $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ suivant l'équation



Les ions permanganate MnO_4^- colorent la solution en violet / rose. Toutes les autres espèces en solution sont incolores. Le volume molaire dans les conditions de l'expérience vaut $24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Pour que la réaction ait lieu, le milieu réactionnel doit être acidifié par ajout d'acide sulfurique en excès : les ions H^+ dans l'équation représentent cet ajout mais ne sont pas à considérer comme un réactif.

On mélange initialement un volume $V_A = 50,0 \text{ mL}$ d'acide oxalique à la concentration $C_A = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec un volume $V_B = 20,0 \text{ mL}$ de permanganate de potassium à la concentration $C_B = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Application 8

1. Calculer les quantités initiales de réactifs $(n_A)_0$ et $(n_B)_0$.
2. Etablir le tableau d'avancement de la réaction en faisant apparaître l'état initial et l'état final.
3. Déterminer quel est le réactif limitant et quelle est la valeur de l'avancement maximal x_{\max} .
4. Le mélange initial était-il stœchiométrique ? Justifier.
6. En fin de réaction, quelle quantité d'ions permanganate $n(\text{MnO}_4^-)_f$ reste-t-il en solution ?
7. Déterminer le volume total de la solution et déduisez-en la concentration finale $[\text{MnO}_4^-]_f$ des ions permanganate.

Solution



Application 8

1. Quantités de matière initiales

Pour l'acide oxalique : $(n_A)_0 = C_A \times V_A = 2,0 \cdot 10^{-2} \times 50,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,0 \text{ mmol}$

Pour les ions permanganate : $(n_B)_0 = C_B \times V_B = 5,0 \cdot 10^{-2} \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,0 \text{ mmol}$

1 pt

2.

2 pts

Equation	$2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$					
Etat initial ($x = 0$ à $t = 0$)	$(n_B)_0$	$(n_A)_0$	excès	0	0	solvant
Etat final ($x = x_{\text{max}}$)	$(n_B)_0 - 2x_{\text{max}}$	$(n_A)_0 - 5x_{\text{max}}$	excès	$3x_{\text{max}} / 2$	$10 x_{\text{max}}$	solvant

3. Recherche du réactif limitant :

si les ions MnO_4^- sont limitant : $(n_B)_0 - 2x_{\text{max}} = 0$ donc $x_{\text{max}} = \frac{(n_B)_0}{2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{2} = 0,50 \text{ mmol}$

si l'acide oxalique est limitant : $(n_A)_0 - 5x_{\text{max}} = 0$ donc $x_{\text{max}} = \frac{(n_A)_0}{5} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{5} = 0,20 \text{ mmol}$



Application 8

L'acide oxalique permet un avancement plus petit donc il est le réactif limitant et x_{\max} vaut 0,20 mmol.

4. Un mélange stœchiométrique est un mélange pour lequel tous les réactifs s'épuisent en même temps, c'est-à-dire un mélange où tous les réactifs sont « limitant ». Ce n'est pas le cas ici puisque l'acide oxalique est limitant mais il restera des ions permanganate en fin de réaction, les ions MnO_4^- sont en excès. **1 pt**
5. $n(\text{B})_f = n(\text{B})_0 - 2 x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-3} - 2 \times 0,20 \cdot 10^{-3} = 0,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ soit 0,60 mmol **0,5pt**
6. Le système chimique contient 50,0 mL d'acide oxalique et 20,0 mL de permanganate de potassium donc son volume total est de 70,0 mL. La concentration des ions permanganate en fin de réaction est donc :

$$[\text{MnO}_4^-]_f = \frac{n(\text{MnO}_4^-)_f}{V_{\text{solution}}} = \frac{0,60 \cdot 10^{-3}}{70,0 \cdot 10^{-3}} = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad \mathbf{1 \text{ pt}}$$