

Quantité de matière, concentrations et solutions

COURS • C01 • PREMIÈRE

Spécialité de première, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	7
Méthodes et pièges	8
Vers le PASS	8
Exercices	9
Corrigés	10

Ce que tu dois savoir faire

- Définir la mole et utiliser la constante d'Avogadro pour passer d'un nombre d'entités à une quantité de matière, et inversement.
- Calculer une masse molaire moléculaire ou ionique à partir des masses molaires atomiques.
- Déterminer une quantité de matière à partir d'une masse, d'un volume de liquide (masse volumique ou densité) ou d'un volume de gaz (volume molaire).
- Distinguer concentration en masse, concentration en quantité de matière et masse volumique, et passer de l'une à l'autre.
- Écrire l'équation de dissolution d'un solide ionique et en déduire les concentrations des ions en solution.
- Rédiger le protocole de préparation d'une solution par dissolution d'un solide, en choisissant la verrerie adaptée.
- Calculer le facteur de dilution et rédiger le protocole d'une dilution.
- Déterminer la concentration d'une solution commerciale à partir de son pourcentage massique et de sa densité.
- Exprimer un résultat avec un nombre de chiffres significatifs cohérent avec les données.

Cours

1. La mole, unité de quantité de matière

Un échantillon de matière, même minuscule, contient un nombre gigantesque d'entités chimiques (atomes, molécules, ions). Une goutte d'eau de 0,05 mL contient environ $1,7 \times 10^{21}$ molécules d'eau. Manipuler de tels nombres est peu pratique : les chimistes regroupent donc les entités par « paquets » de taille fixe.

Une **mole** est la quantité de matière d'un système qui contient exactement $6,022\,140\,76 \times 10^{23}$ entités élémentaires. Ce nombre est fixé par définition depuis 2019. La **constante d'Avogadro** est le nombre d'entités par mole :

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

La **quantité de matière** n d'un échantillon, exprimée en moles (symbole mol), est reliée au nombre N d'entités qu'il contient par :

$$n = N / N_A$$

N est un nombre sans unité, N_A s'exprime en mol^{-1} , n en mol. Il faut toujours préciser de quelles entités on parle : une mole de molécules de dioxygène O_2 contient deux moles d'atomes d'oxygène.

Exemple court : un échantillon contient $3,01 \times 10^{22}$ molécules de dioxyde de carbone. Sa quantité de matière vaut $n = 3,01 \times 10^{22} / 6,02 \times 10^{23} = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Pourquoi ce choix de nombre ? Historiquement, N_A a été choisi pour que la masse d'une mole d'atomes de carbone 12 soit exactement 12 g. Ainsi, la masse d'une mole d'une espèce en grammes a la même valeur numérique que la masse d'une entité exprimée en unités de masse atomique. C'est ce qui rend la masse molaire si commode.

2. Masse molaire et lien avec la masse

La **masse molaire atomique** M d'un élément est la masse d'une mole d'atomes de cet élément, en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Elle tient compte de la proportion naturelle des isotopes, ce qui explique les valeurs non entières comme $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La **masse molaire moléculaire** est la somme des masses molaires atomiques de tous les atomes de la molécule, chacun compté autant de fois qu'il apparaît dans la formule brute.

Exemple : $M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times M(\text{H}) + M(\text{O}) = 2 \times 1,0 + 16,0 = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Exemple : $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 6 \times 12,0 + 12 \times 1,0 + 6 \times 16,0 = 180,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La **masse molaire ionique** se calcule de la même façon : la masse des électrons gagnés ou perdus est négligeable devant celle des noyaux, donc $M(\text{Na}^+) = M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{SO}_4^{2-}) = 32,1 + 4 \times 16,0 = 96,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour un **solide ionique**, on utilise la formule statistique qui traduit l'électroneutralité : $M(\text{NaCl}) = 23,0 + 35,5 = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{CaCl}_2) = 40,1 + 2 \times 35,5 = 111,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pour un **solide hydraté**, les molécules d'eau de cristallisation font partie de la formule et comptent dans la masse molaire : $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 63,5 + 32,1 + 4 \times 16,0 + 5 \times 18,0 = 249,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, alors que $M(\text{CuSO}_4) = 159,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Confondre les deux est une erreur fréquente aux conséquences importantes.

La relation fondamentale entre masse et quantité de matière s'écrit :

$$n = m / M$$

avec m en g, M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et n en mol. Elle se justifie directement : si une mole a une masse M , alors n moles ont une masse $n \times M$.

Exemple court : 9,0 g de glucose correspondent à $n = 9,0 / 180,0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

3. Cas des liquides : masse volumique et densité

Pour un liquide, on mesure plus facilement un volume qu'une masse. On passe du volume à la masse grâce à la **masse volumique** ρ :

$$\rho = m / V, \text{ donc } m = \rho \times V$$

ρ s'exprime en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ dans le système international, mais on utilise très souvent le $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ou le $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1} = 1\,000 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} = 1\,000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

La **densité** d d'un liquide ou d'un solide est le rapport de sa masse volumique à celle de l'eau, prise égale à $\rho(\text{eau}) = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$:

$$d = \rho / \rho(\text{eau})$$

La densité est sans unité. Une densité de 0,789 signifie $\rho = 0,789 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

En combinant, la quantité de matière contenue dans un volume V de liquide pur vaut :

$$n = \rho \times V / M$$

Exemple court : 10,0 mL d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ($\rho = 0,789 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $M = 46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ont une masse $m = 7,89 \text{ g}$, soit $n = 7,89 / 46,0 = 0,172 \text{ mol}$.

4. Cas des gaz : volume molaire

La **loi d'Avogadro-Ampère** énonce que, dans les mêmes conditions de température et de pression, des volumes égaux de gaz différents contiennent le même nombre de molécules. On en déduit que le volume occupé par une mole de gaz ne dépend pas de la nature du gaz, mais seulement de la température et de la pression : c'est le **volume molaire** V_m , en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$n = V / V_m$$

Valeurs usuelles, sous la pression atmosphérique normale ($1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$) :

Température	Volume molaire V_m
0 °C	22,4 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$
20 °C	24,0 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$
25 °C	24,5 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$

Cette relation n'est valable que pour un gaz (ou un mélange de gaz) dans des conditions où il se comporte comme un gaz parfait, c'est-à-dire à pression modérée. Elle ne s'applique jamais à un liquide ou à un solide. La valeur de V_m à utiliser est toujours donnée ou se déduit des conditions de l'énoncé.

Exemple court : à 20 °C, 6,0 L de dioxyde de carbone correspondent à $n = 6,0 / 24,0 = 0,25 \text{ mol}$, soit une masse $m = 0,25 \times 44,0 = 11 \text{ g}$.

Calculer une quantité de matière

- à partir d'un nombre d'entités : $n = N / N_A$
- à partir d'une masse : $n = m / M$
- à partir d'un volume de liquide : $n = \rho V / M$
- à partir d'un volume de gaz : $n = V / V_m$
- à partir d'une solution : $n = C \times V$

5. Les solutions et leurs concentrations

Une **solution** est un mélange homogène obtenu en dissolvant une ou plusieurs espèces chimiques, les **solutés**, dans une espèce majoritaire, le **solvant**. Quand le solvant est l'eau, on parle de **solution aqueuse**. Un soluté peut être solide (sel, sucre), liquide (éthanol) ou gazeux (dioxygène, dioxyde de carbone).

À une température donnée, on ne peut pas dissoudre une quantité illimitée de soluté dans un volume donné de solvant. La **solubilité** s d'une espèce est la masse maximale (ou la quantité de matière maximale) de cette espèce que l'on peut dissoudre par litre de solution. Au-delà, la solution est dite **saturée** et le solide en excès reste visible au fond. Par exemple, la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau à 20 °C est d'environ 360 g·L⁻¹.

On décrit la composition d'une solution par la concentration de chaque soluté.

La **concentration en masse** (anciennement concentration massique) C_m d'un soluté est la masse de soluté dissous par litre de solution :

$$C_m = m(\text{soluté}) / V(\text{solution}), \text{ en g} \cdot \text{L}^{-1}$$

La **concentration en quantité de matière** (anciennement concentration molaire) C d'un soluté est la quantité de matière de soluté dissous par litre de solution :

$$C = n(\text{soluté}) / V(\text{solution}), \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme $n = m / M$, les deux concentrations sont liées par :

$$C_m = C \times M$$

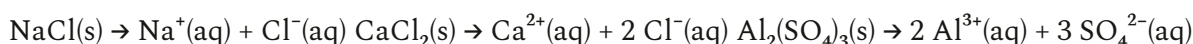
Attention : le volume au dénominateur est celui de la SOLUTION, pas celui du solvant. Dissoudre 10 g de sel dans 1,00 L d'eau ne donne pas exactement 1,00 L de solution. C'est pourquoi on complète toujours au trait de jauge d'une fiole jaugée.

Il ne faut pas confondre la concentration en masse d'un soluté avec la **masse volumique de la solution**. Les deux s'expriment en g·L⁻¹, mais la première ne compte que la masse du soluté, tandis que la seconde compte la masse totale (soluté et solvant). Une solution de sel à 9,0 g·L⁻¹ a une masse volumique voisine de 1 006 g·L⁻¹.

La notation $[X]$ désigne la concentration en quantité de matière de l'espèce X effectivement présente en solution. Elle est surtout utilisée pour les ions.

6. Dissolution d'un solide ionique

Un solide ionique est un empilement régulier de cations et d'anions. Dans l'eau, solvant polaire, les ions se séparent et s'entourent de molécules d'eau : ils sont **solvatés** (on dit **hydratés** dans l'eau). On modélise la dissolution par une équation qui respecte la conservation des éléments et des charges :



Les coefficients de l'équation donnent directement les rapports entre quantités de matière. Si l'on dissout une quantité n de chlorure de calcium dans un volume V , on obtient n ions calcium et $2n$ ions chlorure. En notant $C = n / V$ la **concentration en soluté apporté**, les concentrations effectives des ions sont :

$$[\text{Ca}^{2+}] = C \text{ et } [\text{Cl}^-] = 2C$$

La concentration en soluté apporté (C) décrit ce que l'on a mis dans la fiole ; les concentrations effectives décrivent ce qui existe réellement en solution. Il n'existe pas de « molécule de CaCl_2 » dissoute.

Contrôle utile : une solution est électriquement neutre. La somme des concentrations des charges positives égale celle des charges négatives. Pour CaCl_2 : $2 \times [\text{Ca}^{2+}] = 2C$ et $1 \times [\text{Cl}^-] = 2C$. L'égalité est vérifiée.

Les espèces moléculaires (glucose, saccharose, éthanol) se dissolvent sans se dissocier : la concentration effective de la molécule est égale à la concentration apportée.

7. Préparer une solution par dissolution

Pour préparer un volume V d'une solution de concentration C à partir d'un soluté solide de masse molaire M, on calcule d'abord la masse à peser :

$$m = C \times V \times M \text{ (ou } m = C_m \times V \text{)}$$

La précision de la concentration repose sur deux mesures : la masse (balance) et le volume (fiole jaugée). La **fiole jaugée** est la verrerie qui mesure le plus précisément un volume donné de solution ; un bécher ou une éprouvette graduée ne conviennent pas pour une solution de concentration connue avec précision.

Préparer une solution par dissolution

1. Peser la masse m dans une coupelle sur une balance tarée • 2. Verser le solide dans la fiole jaugée avec un entonnoir • 3. Rincer coupelle et entonnoir à l'eau distillée au-dessus de la fiole • 4. Remplir aux trois quarts et agiter pour dissoudre • 5. Compléter jusqu'au trait de jauge à la pipette • 6. Boucher et retourner plusieurs fois pour homogénéiser

Chaque étape a une raison. Le rinçage entraîne tout le solide dans la fiole : sinon la quantité de matière dissoute serait inférieure à celle pesée. On dissout avant d'ajuster au trait car la dissolution peut modifier légèrement le volume. On complète goutte à goutte en lisant le bas du ménisque à hauteur des yeux. L'homogénéisation finale assure une concentration identique en tout point.

8. La dilution

Diluer une solution, c'est lui ajouter du solvant pour diminuer sa concentration. La solution de départ, plus concentrée, est la **solution mère** (concentration C_0 , volume prélevé V_0) ; la solution obtenue est la **solution fille** (concentration C_1 , volume V_1).

Lors d'une dilution, on ajoute seulement du solvant : la quantité de matière de soluté prélevée dans la solution mère se retrouve entièrement dans la solution fille. Cette **conservation de la quantité de matière** s'écrit :

$$n_0 = n_1, \text{ donc } C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$$

On définit le **facteur de dilution F** :

$$F = C_0 / C_1 = V_1 / V_0$$

F est sans unité et toujours supérieur à 1. Une dilution « au dixième » correspond à $F = 10$: on prélève par exemple 10,0 mL de solution mère que l'on complète à 100,0 mL. La même relation vaut pour les concentrations en masse : $C_{m,0} \times V_0 = C_{m,1} \times V_1$.

Protocole type d'une dilution :

1. Verser un peu de solution mère dans un bécher (on ne pipette jamais directement dans le flacon de réserve, pour ne pas le polluer).
2. Prélever le volume V_0 avec une **pipette jaugée** munie d'une propipette, préalablement rincée avec la solution mère.
3. Verser ce volume dans une fiole jaugée de volume V_1 .
4. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'aux trois quarts, agiter, puis ajuster au trait de jauge.
5. Boucher et homogénéiser.

Pourquoi rincer la pipette avec la solution mère et non avec de l'eau ? Une pipette mouillée d'eau diluerait le prélèvement et fausserait $V_0 \times C_0$. À l'inverse, la fiole jaugée peut contenir un peu d'eau distillée au départ, puisqu'on la complète de toute façon avec de l'eau.

Quand le facteur de dilution est grand (par exemple 1 000), un seul prélèvement serait trop petit pour être mesuré précisément. On procède alors à des **dilutions successives** : trois dilutions au dixième donnent un facteur global de $10 \times 10 \times 10 = 1\,000$, car les facteurs se multiplient.

9. Solutions commerciales : pourcentage massique et densité

Les solutions concentrées vendues dans le commerce (acide chlorhydrique, ammoniac, eau oxygénée) sont caractérisées par le **pourcentage massique** (ou titre massique) w du soluté, c'est-à-dire la fraction de la masse de solution due au soluté, et par la densité d de la solution.

Pour retrouver la concentration C_0 de la solution commerciale, on raisonne sur un litre de solution :

- masse d'un litre de solution : $m(\text{solution}) = \rho \times V = d \times 1\,000 \text{ g}$ pour $V = 1,00 \text{ L}$;
- masse de soluté dans ce litre : $m(\text{soluté}) = w \times m(\text{solution})$;
- quantité de soluté : $n = m(\text{soluté}) / M$.

On obtient la formule générale, avec $\rho(\text{solution})$ en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$C_0 = w \times \rho(\text{solution}) / M = w \times d \times \rho(\text{eau}) / M$$

et la concentration en masse correspondante $C_{m,0} = w \times \rho(\text{solution})$.

Exemple court : une solution d'acide chlorhydrique à 37 % en masse, de densité 1,19, a une concentration $C_0 = 0,37 \times 1\,190 / 36,5 \approx 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On ne retient pas cette valeur par cœur : on la recalcule à chaque fois à partir de l'étiquette.

Ces solutions sont souvent corrosives : on porte blouse, lunettes et gants, on travaille sous hotte et, pour un acide, on verse toujours l'acide dans l'eau et jamais l'inverse, car la dilution libère beaucoup de chaleur.

10. Chiffres significatifs et présentation d'un résultat

Un résultat calculé ne peut pas être plus précis que les données qui ont servi à l'obtenir. Pour une multiplication ou une division, on garde autant de chiffres significatifs que la donnée qui en possède le moins. Les zéros placés à gauche ne comptent pas (0,050 a deux chiffres significatifs) ; ceux placés à droite comptent (250,0 mL en a quatre, ce qui indique une mesure faite à la fiole jaugée). On garde tous les chiffres dans les calculs intermédiaires et on arrondit seulement le résultat final. On écrit le résultat en notation scientifique quand il est très petit ou très grand, toujours avec son unité.

Exemples résolus

Exemple 1 : la quantité de principe actif d'un comprimé

Énoncé. Un comprimé contient 500 mg d'acide acétylsalicylique, de formule brute $C_9H_8O_4$. Données : $M(H) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(C) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(O) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. a) Calculer la masse molaire de l'acide acétylsalicylique. b) En déduire la quantité de matière contenue dans un comprimé. c) Calculer le nombre de molécules correspondant.

Résolution. a) On additionne les masses molaires atomiques de chaque atome de la formule : $M(C_9H_8O_4) = 9 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 4 \times 16,0 = 108,0 + 8,0 + 64,0 = 180,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b) On convertit la masse en grammes : $m = 500 \text{ mg} = 0,500 \text{ g}$. Puis : $n = m / M = 0,500 / 180,0 = 2,78 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Les données ont trois chiffres significatifs, on en garde trois.

c) $N = n \times N_A = 2,778 \times 10^{-3} \times 6,02 \times 10^{23} = 1,67 \times 10^{21}$ molécules. On a gardé la valeur non arrondie de n dans le calcul.

Un comprimé contient $2,78 \times 10^{-3} \text{ mol}$, soit $1,67 \times 10^{21}$ molécules d'acide acétylsalicylique.

Exemple 2 : préparer une solution de sulfate de cuivre à partir d'un sel hydraté

Énoncé. On veut préparer 250,0 mL d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre de concentration en soluté apporté $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Au laboratoire, on dispose de sulfate de cuivre pentahydraté $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ solide. Données : $M(Cu) = 63,5$; $M(S) = 32,1$; $M(O) = 16,0$; $M(H) = 1,0$ (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). a) Calculer la masse molaire du solide utilisé. b) Calculer la masse à peser. c) Écrire l'équation de dissolution et donner les concentrations des ions. d) Rédiger le protocole.

Résolution. a) Le solide contient une entité $CuSO_4$ et cinq molécules d'eau : $M = 63,5 + 32,1 + 4 \times 16,0 + 5 \times (2 \times 1,0 + 16,0) = 63,5 + 32,1 + 64,0 + 90,0 = 249,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b) Quantité de soluté nécessaire : $n = C \times V = 0,100 \times 0,2500 = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Une mole de solide hydraté apporte une mole de $CuSO_4$, donc on doit peser $n = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de solide : $m = n \times M = 2,50 \times 10^{-2} \times 249,6 = 6,24 \text{ g}$.

c) $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 5 H_2O(l)$. Une entité dissoute libère un ion cuivre(II) et un ion sulfate, donc $[Cu^{2+}] = [SO_4^{2-}] = C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Vérification de l'électroneutralité : $2 \times 0,100 = 2 \times 0,100$.

d) Peser 6,24 g de solide dans une coupelle sur une balance tarée. L'introduire dans une fiole jaugée de 250,0 mL à l'aide d'un entonnoir. Rincer la coupelle et l'entonnoir à l'eau distillée en recueillant les eaux de rinçage dans la fiole. Remplir aux trois quarts avec de l'eau distillée, boucher et agiter jusqu'à dissolution complète. Compléter jusqu'au trait de jauge, le bas du ménisque au niveau du trait. Boucher et retourner plusieurs fois.

Il faut peser 6,24 g de sulfate de cuivre pentahydraté ; avec le sel anhydre, il n'en faudrait que 3,99 g.

Exemple 3 : diluer une solution commerciale d'acide chlorhydrique

Énoncé. L'étiquette d'un flacon d'acide chlorhydrique indique : pourcentage massique en chlorure d'hydrogène HCl : 37 % ; densité : 1,19. Données : $M(HCl) = 36,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\rho(\text{eau}) = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. a) Calculer la concentration C_0 de la solution commerciale. b) On veut préparer $V_1 = 500,0 \text{ mL}$ de solution de concentration $C_1 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer le volume V_0 à prélever et le facteur de dilution. c) Indiquer les précautions.

Résolution. a) On raisonne sur $V = 1,00 \text{ L}$ de solution commerciale. Masse volumique : $\rho = d \times \rho(\text{eau}) = 1,19 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1} = 1\,190 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, donc un litre a une masse de $1\,190 \text{ g}$. Masse de HCl dans ce litre : $m = 0,37 \times 1\,190 = 440 \text{ g}$. Quantité de HCl : $n = 440 / 36,5 = 12,1 \text{ mol}$. Donc $C_0 = 12,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (avec deux chiffres significatifs, imposés par 37 %, on écrit $C_0 \approx 12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; on garde 12,06 pour la suite du calcul).

b) Conservation de la quantité de matière : $C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$, donc $V_0 = C_1 \times V_1 / C_0 = 0,100 \times 500,0 / 12,06 = 4,1 \text{ mL}$. Facteur de dilution : $F = C_0 / C_1 = 12,06 / 0,100 \approx 1,2 \times 10^2$.

c) Ce volume ne correspond à aucune pipette jaugée courante : on le prélève avec une pipette graduée ou une burette, sous hotte, avec gants et lunettes. On verse d'abord de l'eau distillée dans la fiole de $500,0 \text{ mL}$ (environ la moitié), puis on ajoute l'acide dans l'eau, on agite, on complète au trait et on homogénéise.

$C_0 \approx 12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; il faut prélever environ **4,1 mL de solution commerciale pour 500,0 mL de solution à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$** .

Méthodes et pièges

- Méthode générale : identifie l'espèce et son état (solide, liquide, gaz, soluté), choisis la bonne relation ($n = m/M$, $n = \rho V/M$, $n = V/V_m$, $n = C \cdot V$), puis convertis toutes les grandeurs dans des unités cohérentes avant de calculer.
- Convertis systématiquement les volumes en litres avant d'utiliser $C = n/V$: $250,0 \text{ mL} = 0,2500 \text{ L}$. Une erreur de facteur 1 000 est la faute la plus fréquente du chapitre.
- Ne confonds pas concentration en masse (g de soluté par litre de solution) et masse volumique (g de solution par litre de solution), même si elles ont la même unité.
- Pour un sel hydraté, inclus l'eau de cristallisation dans la masse molaire : sinon ta solution sera moins concentrée que prévu.
- Pour un solide ionique, écris l'équation de dissolution avant de donner les concentrations des ions : $[\text{Cl}^-]$ vaut $2C$ pour CaCl_2 , pas C .
- N'utilise le volume molaire que pour un gaz, et avec la valeur correspondant à la température de l'énoncé.
- Dans une dilution, n'écris pas $C_0 V_0 = C_1 V_1$ en prenant V_1 égal au volume d'eau ajoutée : V_1 est le volume TOTAL de la solution fille.
- Choisis la verrerie selon la précision voulue : pipette jaugée et fiole jaugée pour une solution de concentration précise, éprouvette seulement pour un volume approximatif.
- Garde les valeurs non arrondies dans les calculs intermédiaires et arrondis le résultat final au bon nombre de chiffres significatifs.

Vers le PASS

En PASS, ce chapitre est l'outil de base de toute la chimie générale et de la biochimie : il n'y a pas d'exercice de pH, de cinétique, d'oxydoréduction ou de dosage sans conversion entre masse, quantité de matière et concentration. On y ajoute des unités adaptées au vivant ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{mg}\cdot\text{dL}^{-1}$ pour la glycémie), la notion d'osmolarité, qui compte toutes les particules dissoutes (une mole de NaCl donne deux osmoles), et la notion d'activité, qui corrige la concentration dans les solutions concentrées. Les questions de type QCM portent souvent sur un piège de conversion ou de stœchiométrie de dissolution : la rigueur sur les unités acquise ici sert directement.

Suite en PASS : Quantités de matière, solutions et préparation

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

- Le glucose a pour formule brute $C_6H_{12}O_6$. a) Calculer sa masse molaire. b) Calculer la quantité de matière contenue dans 9,0 g de glucose. c) En déduire le nombre de molécules. Données : $M(H) = 1,0$; $M(C) = 12,0$; $M(O) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- On dispose de 0,25 mol de dioxyde de carbone CO_2 gazeux à 20 °C sous pression atmosphérique. a) Calculer le volume occupé ($V_m = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$). b) Calculer sa masse. Données : $M(C) = 12,0$; $M(O) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- On dissout 5,85 g de chlorure de sodium $NaCl$ dans de l'eau distillée et on complète à 250,0 mL. a) Calculer la concentration en masse de la solution. b) Calculer sa concentration en quantité de matière. c) Donner les concentrations des ions. Données : $M(Na) = 23,0$; $M(Cl) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- On dispose d'une solution mère S_0 de concentration $C_0 = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On veut préparer 100,0 mL de solution fille de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. a) Calculer le facteur de dilution. b) Calculer le volume de solution mère à prélever. c) Choisir la verrerie.
- Calculer la quantité de matière contenue dans 10,0 mL d'éthanol liquide pur, de formule C_2H_6O et de densité 0,789. Données : $M(H) = 1,0$; $M(C) = 12,0$; $M(O) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\rho(\text{eau}) = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Niveau 2 : type bac

- Le sérum physiologique est une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration en masse 9,0 g·L⁻¹. Données : $M(NaCl) = 58,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
a) Calculer la concentration en quantité de matière de $NaCl$ apporté. b) Calculer la masse de chlorure de sodium à peser pour préparer 500,0 mL de sérum physiologique. c) Rédiger le protocole de préparation en nommant la verrerie. d) Un élève affirme que la solution contient 9,0 g d'ions chlorure par litre. Corriger cette affirmation en calculant la concentration en masse des ions chlorure.
- On dissout 2,22 g de chlorure de calcium anhydre $CaCl_2$ dans de l'eau et on complète à 200,0 mL. Données : $M(Ca) = 40,1$; $M(Cl) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
a) Écrire l'équation de dissolution. b) Calculer la concentration en soluté apporté C . c) En déduire $[Ca^{2+}]$ et $[Cl^-]$. d) Vérifier l'électroneutralité de la solution.
- Pour réaliser une échelle de teintes, on dispose d'une solution mère de permanganate de potassium de concentration $C_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On veut préparer, dans des fioles jaugées de 50,0 mL, trois solutions filles de concentrations $2,0 \times 10^{-4}$, $4,0 \times 10^{-4}$ et $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
a) Calculer, pour chacune, le volume de solution mère à prélever. b) Calculer les facteurs de dilution correspondants. c) On dispose de pipettes jaugées de 5,0 ; 10,0 ; 20,0 et 25,0 mL. Lesquelles utiliser ?
- Un ballon de baudruche est gonflé avec 5,0 L d'hélium He à 20 °C, sous pression atmosphérique. Données : $V_m = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(He) = 4,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(O) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
a) Calculer la quantité de matière d'hélium. b) Calculer la masse d'hélium et le nombre d'atomes. c) Quelle masse de dioxygène O_2 occuperait le même volume dans les mêmes conditions ? Justifier à l'aide d'une loi.

Niveau 3 : vers le PASS

10. Une solution commerciale d'ammoniac porte l'étiquette : NH_3 28 % en masse ; densité 0,90.

Données : $M(\text{N}) = 14,0$; $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\rho(\text{eau}) = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

a) Calculer la concentration en quantité de matière de la solution commerciale. b) Calculer le volume à prélever pour préparer 250,0 mL de solution à $0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) Calculer la concentration en masse d'ammoniac de la solution commerciale.

11. On mélange 100,0 mL d'une solution de chlorure de sodium à $0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 50,0 mL d'une solution de chlorure de calcium à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On suppose les volumes additifs et aucune réaction entre les ions.

a) Calculer les quantités de matière de chaque ion dans le mélange. b) En déduire $[\text{Na}^+]$, $[\text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{Cl}^-]$ dans le mélange. c) Vérifier l'électroneutralité.

12. Deux solutions de perfusion sont comparées : une solution de glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ à $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et une solution de chlorure de sodium à $9,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Données : $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Calculer la concentration en quantité de matière de soluté apporté de chaque solution. b) Calculer, pour chaque solution, la concentration totale en particules dissoutes (molécules et ions), en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) Conclure : laquelle contient le plus de particules dissoutes par litre ?

13. Un élève doit préparer 100,0 mL de solution de sulfate de cuivre à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Il calcule la masse à peser avec $M(\text{CuSO}_4) = 159,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, pèse donc 1,60 g, mais utilise par erreur le sel pentahydraté $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M = 249,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

a) Calculer la concentration réellement obtenue. b) Calculer l'écart relatif à la valeur visée, en pourcentage. c) Quelle masse de sel hydraté aurait-il fallu peser ?

Corrigés

1. a) $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 6 \times 12,0 + 12 \times 1,0 + 6 \times 16,0 = 72,0 + 12,0 + 96,0 = 180,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b) $n = m / M = 9,0 / 180,0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ (deux chiffres significatifs, comme la masse). c) $N = n \times N_A = 5,0 \times 10^{-2} \times 6,02 \times 10^{23} = 3,0 \times 10^{22} \text{ molécules}$.

2. a) $V = n \times V_m = 0,25 \times 24,0 = 6,0 \text{ L}$.

b) $M(\text{CO}_2) = 12,0 + 2 \times 16,0 = 44,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, donc $m = n \times M = 0,25 \times 44,0 = 11 \text{ g}$.

3. a) $V = 250,0 \text{ mL} = 0,2500 \text{ L}$. $C_m = m / V = 5,85 / 0,2500 = 23,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

b) $M(\text{NaCl}) = 23,0 + 35,5 = 58,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Quantité dissoute : $n = m / M = 5,85 / 58,5 = 0,100 \text{ mol}$. Concentration : $C = n / V = 0,100 / 0,2500 = 0,400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Vérification par l'autre chemin : $C = C_m / M = 23,4 / 58,5 = 0,400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Attention à ne pas confondre la quantité dissoute (0,100 mol) avec la concentration ($0,400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). c) $\text{NaCl(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$: un ion de chaque par entité dissoute, donc $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4. a) $F = C_0 / C_1 = 2,0 \times 10^{-1} / 1,0 \times 10^{-2} = 20$.

b) $V_0 = V_1 / F = 100,0 / 20 = 5,0 \text{ mL}$ (ou $V_0 = C_1 V_1 / C_0$). c) On prélève 5,0 mL avec une pipette jaugée de 5,0 mL munie d'une propipette, après l'avoir rincée avec la solution mère, puis on complète dans une fiole jaugée de 100,0 mL.

5. $\rho = d \times \rho(\text{eau}) = 0,789 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Masse : $m = \rho \times V = 0,789 \times 10,0 = 7,89 \text{ g}$. $M(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 2 \times 12,0 + 6 \times 1,0 + 16,0 = 46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $n = 7,89 / 46,0 = 0,172 \text{ mol}$.

6. a) $C = C_m / M = 9,0 / 58,5 = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (0,154 avant arrondi).

b) $m = C_m \times V = 9,0 \times 0,5000 = 4,5 \text{ g}$. c) Peser 4,5 g de NaCl dans une coupelle sur une balance tarée ; les introduire dans une fiole jaugée de 500,0 mL avec un entonnoir ; rincer coupelle et entonnoir à l'eau distillée au-dessus de la fiole ; remplir aux trois quarts et agiter jusqu'à dissolution ; compléter jusqu'au trait de jauge ; boucher et homogénéiser. **Verrerie : coupelle, balance, entonnoir, fiole jaugée de 500,0 mL, pissette d'eau distillée.** d) $9,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ est la concentration en masse du chlorure de sodium apporté, pas celle des ions chlorure. $[\text{Cl}^-] = C = 0,154 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, donc $C_m(\text{Cl}^-) = [\text{Cl}^-] \times M(\text{Cl}) = 0,154 \times 35,5 = 5,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions chlorure. Le reste de la masse ($3,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) correspond aux ions sodium : $0,154 \times 23,0 = 3,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

7. a) $\text{CaCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$.

b) $M(\text{CaCl}_2) = 40,1 + 2 \times 35,5 = 111,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $n = 2,22 / 111,1 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$. $C = n / V = 2,00 \times 10^{-2} / 0,2000 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) D'après l'équation, $[\text{Ca}^{2+}] = C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}^-] = 2C = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. d) Charges positives : $2 \times [\text{Ca}^{2+}] = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Charges négatives : $1 \times [\text{Cl}^-] = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. **Les deux sont égales : la solution est électriquement neutre.**

8. a) $V_0 = C_1 \times V_1 / C_0$ avec $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ et $C_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

pour $2,0 \times 10^{-4}$: $V_0 = 2,0 \times 10^{-4} \times 50,0 / 1,0 \times 10^{-3} = 10,0 \text{ mL}$; pour $4,0 \times 10^{-4}$: $V_0 = 20,0 \text{ mL}$; pour $5,0 \times 10^{-4}$: $V_0 = 25,0 \text{ mL}$. b) $F = C_0 / C_1$: $F = 5,0$; $2,5$; $2,0$ respectivement (on vérifie que $V_1 / V_0 = 50,0 / 10,0 = 5,0$, etc.). c) **Pipettes jaugées de 10,0 mL, 20,0 mL et 25,0 mL**, chacune suivie d'une fiole jaugée de 50,0 mL. La pipette de 5,0 mL ne sert pas.

9. a) $n = V / V_m = 5,0 / 24,0 = 0,21 \text{ mol}$ (0,2083 conservé pour la suite).

b) $m = n \times M = 0,2083 \times 4,0 = 0,83 \text{ g}$; $N = n \times N_A = 0,2083 \times 6,02 \times 10^{23} = 1,3 \times 10^{23} \text{ atomes}$. c) D'après la loi d'Avogadro-Ampère, le même volume de gaz, à même température et même pression, contient la même quantité de matière : $n(\text{O}_2) = 0,2083 \text{ mol}$. $M(\text{O}_2) = 32,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, donc $m = 0,2083 \times 32,0 = 6,7 \text{ g}$. Le gaz est huit fois plus lourd car sa masse molaire est huit fois plus grande.

10. a) $\rho = 0,90 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1} = 900 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans 1,00 L : $m(\text{solution}) = 900 \text{ g}$; $m(\text{NH}_3) = 0,28 \times 900 = 252 \text{ g}$;

$M(\text{NH}_3) = 14,0 + 3 \times 1,0 = 17,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $n = 252 / 17,0 = 14,8 \text{ mol}$. $C_0 = 15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (14,8 avant arrondi à deux chiffres significatifs).

b) $V_0 = C_1 \times V_1 / C_0 = 0,50 \times 250,0 / 14,8 = 8,4 \text{ mL}$, à prélever avec une pipette graduée sous hotte, puis à compléter à 250,0 mL en fiole jaugée. c) $C_{m,0} = w \times \rho = 0,28 \times 900 = 2,5 \times 10^2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($252 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), ou $C_{m,0} = C_0 \times M = 14,8 \times 17,0 = 252 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

11. a) Solution de NaCl : $n(\text{NaCl}) = 0,20 \times 0,1000 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$, qui apporte $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de Na^+ et $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de Cl^- .

Solution de CaCl_2 : $n(\text{CaCl}_2) = 0,10 \times 0,0500 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, qui apporte $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de Ca^{2+} et $2 \times 5,0 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de Cl^- . Total : $n(\text{Na}^+) = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $n(\text{Ca}^{2+}) = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{Cl}^-) = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$. b) Volume total : $V = 0,1000 + 0,0500 = 0,1500 \text{ L}$. $[\text{Na}^+] = 2,0 \times 10^{-2} / 0,1500 = 0,13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}] = 5,0 \times 10^{-3} / 0,1500 = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = 3,0 \times 10^{-2} / 0,1500 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. c) Charges positives : $[\text{Na}^+] + 2 \times [\text{Ca}^{2+}] = 0,133 + 2 \times 0,0333 = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Charges négatives : $[\text{Cl}^-] = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'égalité est vérifiée. Ce contrôle est un excellent moyen de repérer une erreur.

12. a) Glucose : $C = 50 / 180,0 = 0,28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. NaCl : $C = 9,0 / 58,5 = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (0,154).

b) Le glucose est moléculaire et ne se dissocie pas : **$0,28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de particules**. NaCl se dissocie en Na^+ et Cl^- : $[\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-] = 2 \times 0,154 = 0,31 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ **de particules**. c) **La solution de chlorure de sodium contient légèrement plus de particules dissoutes par litre ($0,31$ contre $0,28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)**, bien qu'elle contienne plus de cinq fois moins de soluté en masse. C'est ce nombre de particules, et non la masse dissoute, qui compte dans les phénomènes étudiés en PASS sous le nom d'osmolarité.

13. a) Masse pesée : 1,60 g de sel hydraté, donc $n = 1,60 / 249,6 = 6,41 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de CuSO_4 apporté. $C = 6,41 \times 10^{-3} / 0,1000 = 6,41 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

b) Écart relatif : $(0,100 - 0,0641) / 0,100 = 0,359$, soit **un écart d'environ 36 %** (la solution est trop diluée).

c) $m = C \times V \times M = 0,100 \times 0,1000 \times 249,6 = 2,50 \text{ g}$ de sel pentahydraté.

Suivi d'une transformation : avancement et réactif limitant

COURS • C02 • PREMIÈRE

Spécialité de première, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	6
Méthodes et pièges	7
Vers le PASS	8
Exercices	8
Corrigés	10

Ce que tu dois savoir faire

- Décrire un système chimique dans son état initial et dans son état final, en précisant les quantités de matière et les états physiques.
- Écrire et ajuster une équation de réaction en respectant la conservation des éléments et des charges.
- Définir l'avancement d'une réaction et exprimer la quantité de matière de chaque espèce en fonction de l'avancement.
- Construire et remplir un tableau d'avancement.
- Déterminer l'avancement maximal et identifier le réactif limitant.
- Reconnaître un mélange stœchiométrique et calculer les quantités qui le réalisent.
- Établir la composition du système dans l'état final (quantités, masses, volumes de gaz, concentrations).
- Comparer avancement final et avancement maximal pour décider si une transformation est totale ou non.
- Exploiter une mesure expérimentale (masse, volume de gaz, concentration) pour déterminer un avancement.

Cours

1. Système chimique, transformation et réaction

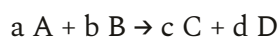
Un **système chimique** est l'ensemble des espèces chimiques que l'on étudie, dans un récipient donné. On le décrit par la nature de chaque espèce, son état physique (solide s, liquide ℓ , gaz g, dissous aq), sa quantité de matière, ainsi que la température et la pression.

Une **transformation chimique** fait passer le système d'un **état initial** (avant que la transformation ne commence) à un **état final** (quand plus rien n'évolue à l'échelle macroscopique). Au cours de la transformation, certaines espèces sont consommées : ce sont les **réactifs** ; d'autres sont formées : ce sont les **produits**. Les espèces présentes mais qui ne participent pas à la transformation sont dites **spectatrices** : c'est le cas du solvant, ou des ions sodium et nitrate dans de nombreuses réactions en solution.

La **réaction chimique** est le modèle qui rend compte de la transformation. Elle est symbolisée par une **équation de réaction**, qui indique quels réactifs donnent quels produits et dans quelles proportions.

2. Écrire et ajuster une équation de réaction

Une équation de réaction s'écrit sous la forme :



A et B sont les réactifs, C et D les produits ; a, b, c, d sont les **nombre stœchiométriques** (ou coefficients stœchiométriques), entiers positifs les plus petits possible. Le nombre 1 ne s'écrit pas.

Une transformation chimique conserve les éléments chimiques et la charge électrique : les atomes se réorganisent, mais aucun ne disparaît et aucun n'est créé. L'équation doit donc respecter deux règles :

- **conservation des éléments** : chaque élément apparaît avec le même nombre d'atomes de chaque côté de la flèche ;
- **conservation de la charge** : la somme des charges est la même de chaque côté.

Méthode d'ajustement : on commence par un élément qui n'apparaît que dans une espèce de chaque côté, on termine par les éléments présents dans des corps simples (O_2 , H_2 , métaux), puis on vérifie les charges.

Exemple : combustion complète du propane. $C_3H_8 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ (non ajustée) Carbone : 3 à gauche, donc 3 CO_2 . Hydrogène : 8 à gauche, donc 4 H_2O . Oxygène à droite : $3 \times 2 + 4 \times 1 = 10$ atomes, donc 5 O_2 . $C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$

Exemple avec des ions : $Cu^{2+}(aq) + Al(s) \rightarrow Cu(s) + Al^{3+}(aq)$. Les éléments sont équilibrés, mais pas les charges (2+ à gauche, 3+ à droite). On cherche le plus petit multiple commun de 2 et 3, soit 6 : 3 $Cu^{2+}(aq) + 2 Al(s) \rightarrow 3 Cu(s) + 2 Al^{3+}(aq)$ Charges : $3 \times (+2) = +6$ à gauche, $2 \times (+3) = +6$ à droite.

Les nombres stœchiométriques ne sont pas des quantités de matière. Ils donnent les **PROPORTIONS** dans lesquelles les réactifs sont consommés et les produits formés : dans l'équation de combustion du propane, 1 mol de propane réagit avec 5 mol de dioxygène, et 0,1 mol de propane réagit avec 0,5 mol de dioxygène.

On ne modifie jamais les indices d'une formule (H_2O reste H_2O) pour ajuster : on ne change que les coefficients placés devant.

3. L'avancement d'une réaction

Pour suivre l'évolution des quantités de matière de toutes les espèces avec une seule variable, on introduit l'**avancement** x, exprimé en mol. C'est la quantité de matière qui permet, à un instant donné, de décrire l'état du système : pour la réaction $a A + b B \rightarrow c C + d D$, quand l'avancement vaut x, on a consommé a·x mol de A et b·x mol de B, et formé c·x mol de C et d·x mol de D.

Les quantités de matière à l'avancement x s'écrivent donc :

$$n(A) = n_0(A) - a \cdot x \quad n(B) = n_0(B) - b \cdot x \quad n(C) = n_0(C) + c \cdot x \quad n(D) = n_0(D) + d \cdot x$$

où l'indice 0 désigne l'état initial. Dans l'état initial, $x = 0$; l'avancement augmente au cours de la transformation. Pourquoi multiplier par le nombre stœchiométrique ? Parce que la réaction consomme A et B dans le rapport a/b : si x est le « nombre de fois » (en moles) où la réaction a eu lieu, chaque fois consomme a entités de A.

Exemple court : pour $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$, quand $x = 0,20$ mol, on a consommé 0,20 mol de N_2 et 0,60 mol de H_2 , et formé 0,40 mol de NH_3 .

4. Le tableau d'avancement

Le **tableau d'avancement** rassemble ces expressions. Il comporte une ligne pour l'état initial, une pour l'état intermédiaire (avancement x), une pour l'état final (avancement final x_f).

État	Avancement	$n(A)$	$n(B)$	$n(C)$	$n(D)$
Initial	0	$n_0(A)$	$n_0(B)$	$n_0(C)$	$n_0(D)$
En cours	x	$n_0(A) - a \cdot x$	$n_0(B) - b \cdot x$	$n_0(C) + c \cdot x$	$n_0(D) + d \cdot x$
Final	x_f	$n_0(A) - a \cdot x_f$	$n_0(B) - b \cdot x_f$	$n_0(C) + c \cdot x_f$	$n_0(D) + d \cdot x_f$

Quand un produit est absent au départ, n_0 vaut 0. Le solvant (souvent l'eau) est en large excès : on écrit « excès » ou « solvant » dans sa colonne. Les quantités de matière s'expriment toutes dans la même unité (mol ou mmol) ; on ne met jamais de concentration ni de masse dans un tableau d'avancement.

Construire un tableau d'avancement

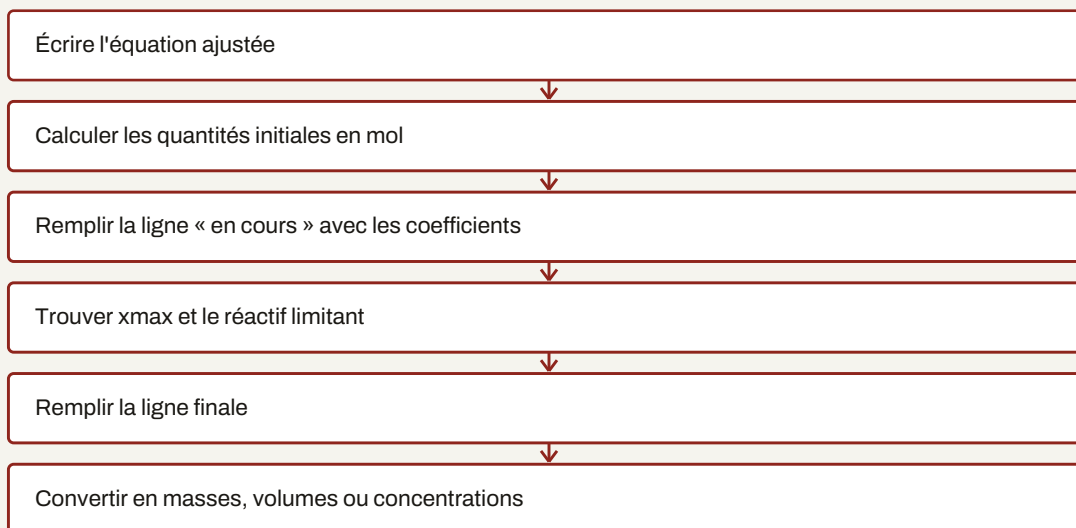


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

5. Avancement maximal et réactif limitant

Une quantité de matière ne peut pas être négative. La transformation s'arrête donc au plus tard quand un réactif est entièrement consommé. Ce réactif est le **réactif limitant** ; les autres réactifs sont **en excès**.

L'**avancement maximal** $x_{\max}$ est la plus grande valeur de x pour laquelle aucune quantité de matière n'est négative. On le détermine en supposant successivement que chaque réactif est limitant :

- si A est limitant : $n_0(A) - a \cdot x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = n_0(A) / a$;
- si B est limitant : $n_0(B) - b \cdot x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = n_0(B) / b$.

L'avancement maximal est la **plus petite** de ces valeurs, et le réactif correspondant est le réactif limitant.

Critère pratique : on compare les rapports $n_0(A)/a$ et $n_0(B)/b$, et non les quantités $n_0(A)$ et $n_0(B)$. Le réactif présent en plus grande quantité peut très bien être le réactif limitant s'il est consommé en plus grande proportion.

Exemple court : pour $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ avec $n_0(\text{H}_2) = 3,0 \text{ mol}$ et $n_0(\text{O}_2) = 2,0 \text{ mol}$, on calcule $3,0 / 2 = 1,5 \text{ mol}$ et $2,0 / 1 = 2,0 \text{ mol}$. Donc $x_{\max} = 1,5 \text{ mol}$, le dihydrogène est limitant bien qu'il soit le plus abondant. État final : $n(\text{H}_2) = 0$; $n(\text{O}_2) = 2,0 - 1,5 = 0,5 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 1,5 = 3,0 \text{ mol}$.

Pourquoi est-ce important ? Le réactif limitant fixe la quantité maximale de produit que l'on peut obtenir. En synthèse, on introduit souvent volontairement un réactif peu coûteux en excès pour consommer entièrement le réactif le plus précieux. En analyse, dans un dosage, on rend un réactif limitant pour mesurer sa quantité.

Comparer $n_0(A)/a$ et $n_0(B)/b$

$n_0(A)/a < n_0(B)/b$: A est limitant, $x_{\max} = n_0(A)/a$

$n_0(A)/a > n_0(B)/b$: B est limitant, $x_{\max} = n_0(B)/b$

Repères complémentaires, sans séquence causale

6. Le mélange stœchiométrique

Un mélange est dit **stœchiométrique** quand les réactifs sont introduits dans les proportions de l'équation, c'est-à-dire quand :

$$n_0(A) / a = n_0(B) / b$$

Dans ce cas, si la transformation est totale, tous les réactifs sont entièrement consommés en même temps : il n'y a pas de réactif en excès, ou, autrement dit, tous les réactifs sont limitants. L'état final ne contient que les produits (et les espèces spectatrices).

Exemple court : pour $2 \text{Al} + 3 \text{S} \rightarrow \text{Al}_2\text{S}_3$, avec $0,30 \text{ mol}$ d'aluminium, le mélange est stœchiométrique si $n_0(\text{S}) = (3/2) \times 0,30 = 0,45 \text{ mol}$.

La notion de mélange stœchiométrique est au cœur des titrages : à l'**équivalence** d'un titrage, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, ce qui permet de déterminer une quantité inconnue.

7. Composition de l'état final

Une fois x_f connu, on obtient toutes les quantités de matière de l'état final. On les convertit ensuite selon ce que demande l'énoncé :

- masse d'un solide formé ou restant : $m = n \times M$;
- volume d'un gaz formé : $V = n \times V_m$;
- concentration d'une espèce dissoute : $C = n / V(\text{solution})$, où $V(\text{solution})$ est le volume total du mélange.

La **masse totale** du système se conserve lors d'une transformation en système fermé (loi de Lavoisier). Cela fournit un contrôle : la somme des masses des espèces dans l'état final doit égaler celle de l'état initial. En revanche, si un gaz s'échappe d'un récipient ouvert, la masse mesurée diminue ; cette perte de masse est précisément la masse de gaz formé et permet de suivre l'avancement.

8. Transformation totale ou non totale

Jusqu'ici, on a supposé que la transformation s'arrête quand le réactif limitant est épuisé. C'est le cas d'une **transformation totale** : l'avancement final x_f est égal à l'avancement maximal $x_{\max}$.

Ce n'est pas toujours le cas. Pour certaines transformations, l'état final est atteint alors que tous les réactifs sont encore présents : l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal. On parle de **transformation non totale** (ou limitée). Dans l'état final coexistent alors réactifs et produits, en proportions qui n'évoluent plus. Pour signaler qu'une transformation est non totale, on peut écrire l'équation avec une double flèche $\rightleftharpoons$: la réaction peut se produire dans les deux sens.

Exemple : l'estérification entre l'acide éthanóique et l'éthanol. $\text{CH}_3\text{COOH}(\ell) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$ En partant de 1,0 mol de chaque réactif, $x_{\max} = 1,0 \text{ mol}$; mais on mesure dans l'état final 0,67 mol d'ester seulement : $x_f = 0,67 \text{ mol} < x_{\max}$.

Pour quantifier l'écart, on utilise le rapport $x_f / x_{\max}$, appelé **taux d'avancement final** (noté τ , étudié en détail en Terminale). Il est compris entre 0 et 1 : $\tau = 1$ pour une transformation totale, $\tau < 1$ pour une transformation non totale. Ici $\tau = 0,67$.

Comment déterminer x_f ? Uniquement par une **mesure** sur le système dans l'état final : masse d'un solide, volume d'un gaz, concentration d'une espèce (mesurée par spectrophotométrie, conductimétrie, pH ou titrage). On relie la mesure à x_f grâce au tableau d'avancement, puis on compare à $x_{\max}$, calculé uniquement à partir de l'état initial.

En pratique, on considère qu'une transformation est totale quand la quantité restante du réactif limitant est trop faible pour être détectée. Une petite différence entre x_f mesuré et $x_{\max}$ peut aussi venir des incertitudes de mesure : il faut les estimer avant de conclure.

9. Suivre expérimentalement une transformation

Plusieurs grandeurs mesurables évoluent avec l'avancement et permettent de suivre une transformation :

- **un volume de gaz** recueilli par déplacement d'eau ou mesuré avec une seringue : $n(\text{gaz}) = V / V_m$;
- **une masse** : perte de masse due à un gaz qui s'échappe, ou masse d'un précipité filtré et séché ;
- **une couleur** : disparition d'une espèce colorée (le diode brun, l'ion permanganate violet) ou apparition d'une autre ; la mesure quantitative se fait par spectrophotométrie ;

- une pression dans un récipient fermé contenant un gaz ;
- une conductivité ou un pH, quand des ions apparaissent ou disparaissent.

Chaque mesure donne la quantité d'une espèce à un instant ; le tableau d'avancement permet d'en déduire x, puis la quantité de toutes les autres espèces.

Exemples résolus

Exemple 1 : combustion du méthane

Énoncé. On réalise la combustion de 0,50 mol de méthane CH_4 dans 0,80 mol de dioxygène. Les produits sont le dioxyde de carbone et l'eau. La transformation est totale. Données : $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Écrire l'équation ajustée. b) Construire le tableau d'avancement et déterminer le réactif limitant. c) Donner la composition de l'état final et vérifier la conservation de la masse.

Résolution. a) Carbone : 1 CO_2 . Hydrogène : 4 atomes, donc 2 H_2O . Oxygène à droite : $2 + 2 = 4$ atomes, donc 2 O_2 . $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

b)

État	Avancement (mol)	$n(\text{CH}_4)$	$n(\text{O}_2)$	$n(\text{CO}_2)$	$n(\text{H}_2\text{O})$
Initial	0	0,50	0,80	0	0
En cours	x	$0,50 - x$	$0,80 - 2x$	x	2x
Final	x_{max}	$0,50 - x_{\text{max}}$	$0,80 - 2x_{\text{max}}$	x_{max}	$2x_{\text{max}}$

Si CH_4 est limitant : $x_{\text{max}} = 0,50 \text{ mol}$. Si O_2 est limitant : $x_{\text{max}} = 0,80 / 2 = 0,40 \text{ mol}$. La plus petite valeur l'emporte : **$x_{\text{max}} = 0,40 \text{ mol}$, le dioxygène est le réactif limitant.**

c) État final : $n(\text{CH}_4) = 0,50 - 0,40 = 0,10 \text{ mol}$; $n(\text{O}_2) = 0$; $n(\text{CO}_2) = 0,40 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,80 \text{ mol}$. Masses molaires : $M(\text{CH}_4) = 16,0$; $M(\text{O}_2) = 32,0$; $M(\text{CO}_2) = 44,0$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Masse initiale : $0,50 \times 16,0 + 0,80 \times 32,0 = 8,0 + 25,6 = 33,6 \text{ g}$. Masse finale : $0,10 \times 16,0 + 0,40 \times 44,0 + 0,80 \times 18,0 = 1,6 + 17,6 + 14,4 = 33,6 \text{ g}$. La masse totale est conservée (33,6 g), ce qui valide le bilan.

Exemple 2 : action de l'acide chlorhydrique sur le fer

Énoncé. On introduit $m = 1,12 \text{ g}$ de poudre de fer dans $V = 50,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique de concentration en ions H^+ égale à $0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Il se forme des ions fer(II) et du dihydrogène. La transformation est totale. Données : $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $V_m = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 20°C . a) Écrire l'équation de la réaction. b) Déterminer le réactif limitant. c) Calculer le volume de dihydrogène dégagé, la masse de fer restante et la concentration finale en ions Fe^{2+} .

Résolution. a) $\text{Fe(s)} + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$. Vérification des charges : +2 à gauche, +2 à droite.

b) Quantités initiales : $n_0(\text{Fe}) = 1,12 / 55,8 = 2,01 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $n_0(\text{H}^+) = 0,50 \times 0,0500 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Hypothèse Fe limitant : $x_{\text{max}} = 2,01 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Hypothèse H^+ limitant : $x_{\text{max}} = 2,5 \times 10^{-2} / 2 = 1,25 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Les ions H^+ sont limitants, **$x_{\text{max}} = 1,25 \times 10^{-2} \text{ mol}$** , bien qu'ils soient initialement plus nombreux que les atomes de fer.

c) Dihydrogène : $n(\text{H}_2) = x_{\text{max}} = 1,25 \times 10^{-2} \text{ mol}$, donc $V(\text{H}_2) = 1,25 \times 10^{-2} \times 24,0 = 0,30 \text{ L}$. Fer restant : $n(\text{Fe}) = 2,01 \times 10^{-2} - 1,25 \times 10^{-2} = 7,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$, soit $m = 7,6 \times 10^{-3} \times 55,8 = 0,42 \text{ g}$. Ions fer(II) : $n(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \times 10^{-2} \text{ mol}$ dans 50,0 mL (le volume de la solution ne change pas), donc $[\text{Fe}^{2+}] = 1,25 \times 10^{-2} / 0,0500 = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$V(\text{H}_2) = 0,30 \text{ L}$; il reste 0,42 g de fer ; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exemple 3 : une transformation non totale

Énoncé. On mélange 1,0 mol d'acide éthanóïque et 1,0 mol d'éthanol avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Après plusieurs heures, la composition n'évolue plus. Un titrage montre qu'il reste 0,33 mol d'acide éthanóïque. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ a) Déterminer x_{max} .

b) Déterminer x_f à partir de la mesure. c) La transformation est-elle totale ? Calculer le taux d'avancement final. d) Donner la composition de l'état final.

Résolution. a) Les nombres stœchiométriques valent tous 1 : $x_{\text{max}} = 1,0 / 1 = 1,0 \text{ mol}$ (mélange stœchiométrique, les deux réactifs seraient limitants).

b) D'après le tableau d'avancement, $n(\text{acide})_{\text{final}} = 1,0 - x_f = 0,33 \text{ mol}$, donc $x_f = 0,67 \text{ mol}$.

c) $x_f = 0,67 \text{ mol} < x_{\text{max}} = 1,0 \text{ mol}$: la transformation n'est pas totale. $\tau = x_f / x_{\text{max}} = 0,67 / 1,0 = 0,67$, soit 67 %.

d) État final : $n(\text{acide}) = 0,33 \text{ mol}$; $n(\text{alcool}) = 1,0 - 0,67 = 0,33 \text{ mol}$; $n(\text{ester}) = 0,67 \text{ mol}$; $n(\text{eau}) = 0,67 \text{ mol}$.

Réactifs et produits coexistent dans l'état final : c'est la signature d'une transformation non totale.

Méthodes et pièges

- Méthode type : équation ajustée, quantités initiales en mol, tableau d'avancement, hypothèses sur chaque réactif, x_{max} et réactif limitant, état final, conversions demandées.
- Vérifie l'ajustement en comptant chaque élément ET les charges ; ne touche jamais aux indices des formules.
- Pour trouver le réactif limitant, compare $n_0/\text{coefficient}$ et non les quantités brutes : c'est le piège le plus fréquent du chapitre.
- Dans le tableau, n'oublie pas les coefficients devant x ($2x$, $3x$) aussi bien pour les réactifs que pour les produits.
- Ne mets dans le tableau que des quantités de matière, toutes dans la même unité : convertis d'abord masses, volumes et concentrations.
- Pour une concentration finale, divise par le volume TOTAL de la solution (somme des volumes mélangés si l'on mélange deux solutions).
- x_{max} se calcule à partir de l'état initial seul ; x_f ne se connaît que par une mesure ou par l'information « transformation totale ».
- Contrôle tes résultats : aucune quantité finale négative, conservation de la masse en système fermé, électroneutralité d'une solution.
- N'oublie pas les espèces spectatrices quand on te demande la concentration de tous les ions dans l'état final.

Vers le PASS

En PASS, le tableau d'avancement reste l'outil de base de tous les calculs de chimie générale : dosages, équilibres acido-basiques, solubilité, oxydoréduction. Les transformations non totales y deviennent le cas général : on y relie l'avancement final à une constante d'équilibre K et à l'enthalpie libre de réaction, et l'on étudie comment déplacer un équilibre. La notion de réactif limitant réapparaît en biochimie (substrat limitant d'une réaction enzymatique) et en pharmacologie (rapport stœchiométrique entre un antidote et un toxique). Les QCM jouent souvent sur la confusion entre quantité initiale et rapport n_0 /coefficient, ou entre avancement maximal et avancement final.

Suite en PASS : Thermodynamique et équilibres chimiques

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Ajuster les équations suivantes.

a) $C_3H_8 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ b) $Al + O_2 \rightarrow Al_2O_3$ c) $Fe^{3+}(aq) + HO^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_3(s)$ d) $Cu^{2+}(aq) + Al(s) \rightarrow Cu(s) + Al^{3+}(aq)$
2. On considère la synthèse de l'ammoniac $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$, supposée totale, à partir de 2,0 mol de diazote et 4,5 mol de dihydrogène. Construire le tableau d'avancement, déterminer x_{max} et le réactif limitant, puis donner la composition de l'état final.
3. On fait réagir 3,0 mol de dihydrogène avec 2,0 mol de dioxygène selon $2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$ (transformation totale). a) Quel réactif est limitant ? b) Quelle quantité de réactif en excès reste-t-il ? c) Quelle quantité d'eau est formée ?
4. L'aluminium réagit avec le soufre selon $2 Al + 3 S \rightarrow Al_2S_3$. On dispose de 0,30 mol d'aluminium. Données : $M(Al) = 27,0$; $M(S) = 32,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Quelle masse de soufre faut-il pour réaliser un mélange stœchiométrique ? b) Quelle masse de sulfure d'aluminium obtient-on si la transformation est totale ? c) Vérifier la conservation de la masse.
5. Pour une réaction $A + B \rightarrow C$, l'avancement maximal calculé vaut 0,20 mol. Dans l'état final, on mesure $n(C) = 0,15 \text{ mol}$. a) Déterminer x_f . b) La transformation est-elle totale ? c) Calculer le taux d'avancement final.

Niveau 2 : type bac

6. On mélange 20,0 mL d'une solution de nitrate d'argent ($Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$) à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 30,0 mL d'une solution de chlorure de sodium ($Na^+(aq) + Cl^-(aq)$) à $0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Il se forme un précipité blanc de chlorure d'argent $AgCl$. Transformation totale. Données : $M(Ag) = 107,9$; $M(Cl) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Écrire l'équation de la réaction et nommer les ions spectateurs. b) Déterminer le réactif limitant et x_{max} . c) Calculer la masse de précipité formé. d) Calculer les concentrations de tous les ions présents dans l'état final.
7. On fait réagir 2,00 g de carbonate de calcium $CaCO_3$ (craie) avec 100,0 mL d'acide chlorhydrique à $0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions H^+ . Équation : $CaCO_3(s) + 2 H^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$. Transformation totale. Données : $M(CaCO_3) = 100,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $V_m = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Déterminer le réactif limitant. b) Calculer le volume de dioxyde de carbone dégagé. c) Calculer la masse de carbonate de calcium restante. d) Quel volume minimal d'acide aurait-il fallu pour dissoudre toute la craie ?

8. Un ruban de magnésium de masse 0,243 g est plongé dans 20,0 mL d'acide chlorhydrique à 1,0 mol·L⁻¹ en ions H⁺. Équation : $\text{Mg(s)} + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$. Transformation totale. Données : $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $V_m = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Calculer les quantités initiales des réactifs. b) Montrer que le mélange est stœchiométrique. c) Calculer le volume de dihydrogène attendu et la concentration finale en ions Mg^{2+} .

9. On brûle 4,6 g d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ dans 9,6 L de dioxygène, mesurés à 20 °C. Équation : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Transformation totale. Données : $M(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 46,0$; $M(\text{CO}_2) = 44,0$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $V_m = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Construire le tableau d'avancement et déterminer le réactif limitant. b) Calculer le volume de dioxygène restant, le volume de dioxyde de carbone formé et la masse d'eau formée.

Niveau 3 : vers le PASS

10. Pour contrôler la pureté d'un échantillon de magnésium de masse 0,500 g, on le fait réagir avec un excès d'acide chlorhydrique : $\text{Mg(s)} + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$. On recueille 0,456 L de dihydrogène à 20 °C. On admet que les impuretés ne réagissent pas et que la transformation est totale. Données : $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $V_m = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Calculer la quantité de dihydrogène formé. b) En déduire la masse de magnésium dans l'échantillon. c) Calculer le pourcentage massique de magnésium (pureté).

11. On verse, dans six tubes, la même quantité d'ions plomb Pb^{2+} , $n_1 = 1,0 \text{ mmol}$, et des quantités croissantes d'ions iodure I^- : 0,5 ; 1,0 ; 1,5 ; 2,0 ; 2,5 ; 3,0 mmol. Il se forme un précipité jaune d'iodure de plomb PbI_2 . On mesure la masse de précipité sec : 115 ; 230 ; 346 ; 461 ; 461 ; 461 mg. Données : $M(\text{PbI}_2) = 461,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Écrire l'équation de la réaction. b) Calculer la quantité de précipité dans chaque tube et l'interpréter avec le réactif limitant. c) Pour quelle quantité d'ions iodure le mélange est-il stœchiométrique ? Justifier à partir des mesures. d) Expliquer pourquoi la masse cesse d'augmenter.

12. Dans un bécher posé sur une balance, on verse un excès d'acide chlorhydrique sur 2,00 g de carbonate de calcium ($M = 100,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le dioxyde de carbone formé s'échappe. Équation : $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Donnée : $M(\text{CO}_2) = 44,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Calculer x_{max} . b) Quelle perte de masse totale la balance indiquera-t-elle à la fin de la transformation ? c) À un instant t , la balance indique une perte de 0,44 g. Calculer l'avancement à cet instant et la fraction de x_{max} atteinte.

13. On réalise l'estérification de l'exemple 3 en partant cette fois de 0,50 mol d'acide éthanoïque et 1,0 mol d'éthanol. Dans l'état final, on mesure 0,42 mol d'ester.

a) Déterminer x_{max} et le réactif limitant. b) Calculer x_f et le taux d'avancement final. c) Comparer à l'exemple 3 (mélange équimolaire, $\tau = 0,67$). Quel est l'intérêt d'introduire un réactif en excès dans une transformation non totale ? d) Donner la composition de l'état final.

Corrigés

1. a) Carbone : 3 CO_2 ; hydrogène : $4 \text{ H}_2\text{O}$; oxygène à droite : $6 + 4 = 10$ atomes, donc 5 O_2 . $\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$.

b) Oxygène : 2 dans O_2 et 3 dans Al_2O_3 , multiple commun 6 : 3 O_2 et $2 \text{ Al}_2\text{O}_3$, puis 4 Al. $4 \text{ Al} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$. c) Il faut 3 HO^- pour un $\text{Fe}(\text{OH})_3$; charges : $+3 - 3 = 0$ à gauche, 0 à droite. $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{ HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$. d) Charges : $3 \times (+2) = +6$ et $2 \times (+3) = +6$. $3 \text{ Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ Al}(\text{s}) \rightarrow 3 \text{ Cu}(\text{s}) + 2 \text{ Al}^{3+}(\text{aq})$.

2. Tableau : $n(\text{N}_2) = 2,0 - x$; $n(\text{H}_2) = 4,5 - 3x$; $n(\text{NH}_3) = 2x$.

Hypothèse N_2 limitant : $x_{\text{max}} = 2,0 \text{ mol}$. Hypothèse H_2 limitant : $x_{\text{max}} = 4,5 / 3 = 1,5 \text{ mol}$. **$x_{\text{max}} = 1,5 \text{ mol}$, H_2 limitant.** État final : $n(\text{N}_2) = 0,5 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2) = 0$; $n(\text{NH}_3) = 3,0 \text{ mol}$.

3. a) Rapports : $3,0 / 2 = 1,5 \text{ mol}$ pour H_2 ; $2,0 / 1 = 2,0 \text{ mol}$ pour O_2 . **H_2 est limitant, $x_{\text{max}} = 1,5 \text{ mol}$.**

b) $n(\text{O}_2)$ restant = $2,0 - 1,5 = 0,5 \text{ mol}$. c) $n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 1,5 = 3,0 \text{ mol}$.

4. a) Mélange stœchiométrique : $n(\text{Al})/2 = n(\text{S})/3$, donc $n(\text{S}) = 3 \times 0,30 / 2 = 0,45 \text{ mol}$, soit $m(\text{S}) = 0,45 \times 32,1 = 14 \text{ g}$ (14,4 g).

b) $x_{\text{max}} = 0,30 / 2 = 0,15 \text{ mol}$, donc $n(\text{Al}_2\text{S}_3) = 0,15 \text{ mol}$. $M(\text{Al}_2\text{S}_3) = 2 \times 27,0 + 3 \times 32,1 = 150,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $m = 0,15 \times 150,3 = 23 \text{ g}$ (22,5 g). c) Masse des réactifs : $0,30 \times 27,0 + 14,4 = 8,1 + 14,4 = 22,5 \text{ g}$, égale à la masse de produit : **la masse est conservée.**

5. a) $n(\text{C}) = x_f$ (coefficient 1, C absent au départ), donc $x_f = 0,15 \text{ mol}$.

b) $x_f < x_{\text{max}}$: **la transformation n'est pas totale.** c) $\tau = 0,15 / 0,20 = 0,75$, soit 75 %.

6. a) $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$. Les ions Na^+ et NO_3^- sont spectateurs.

b) $n_0(\text{Ag}^+) = 0,10 \times 0,0200 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $n_0(\text{Cl}^-) = 0,050 \times 0,0300 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Coefficients égaux à 1 : **Cl^- est limitant, $x_{\text{max}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$.** c) $M(\text{AgCl}) = 107,9 + 35,5 = 143,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $m = 1,5 \times 10^{-3} \times 143,4 = 0,22 \text{ g}$. d) Volume total : $20,0 + 30,0 = 50,0 \text{ mL} = 0,0500 \text{ L}$. $n(\text{Ag}^+)$ restant = $2,0 \times 10^{-3} - 1,5 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$, donc $[\text{Ag}^+] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] \approx 0$; $[\text{NO}_3^-] = 2,0 \times 10^{-3} / 0,0500 = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Na}^+] = 1,5 \times 10^{-3} / 0,0500 = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Contrôle d'électroneutralité : $0,010 + 0,030 = 0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de charges positives, 0,040 de charges négatives.

7. a) $n_0(\text{CaCO}_3) = 2,00 / 100,1 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $n_0(\text{H}^+) = 0,30 \times 0,1000 = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Hypothèses : $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ pour CaCO_3 ; $3,0 \times 10^{-2} / 2 = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$ pour H^+ . **H^+ est limitant, $x_{\text{max}} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$.**

b) $n(\text{CO}_2) = x_{\text{max}}$, donc $V = 1,5 \times 10^{-2} \times 24,0 = 0,36 \text{ L}$. c) $n(\text{CaCO}_3)$ restant = $2,00 \times 10^{-2} - 1,5 \times 10^{-2} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $m = 5,0 \times 10^{-3} \times 100,1 = 0,50 \text{ g}$. d) Pour consommer toute la craie, il faut $n(\text{H}^+) \geq 2 \times 2,00 \times 10^{-2} = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$, soit $V = 4,00 \times 10^{-2} / 0,30 = 0,133 \text{ L}$: **au moins 133 mL d'acide.**

8. a) $n_0(\text{Mg}) = 0,243 / 24,3 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $n_0(\text{H}^+) = 1,0 \times 0,0200 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

b) $n_0(\text{Mg})/1 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et $n_0(\text{H}^+)/2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$: **les deux rapports sont égaux, le mélange est stœchiométrique, $x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et les deux réactifs sont entièrement consommés.** c) $V(\text{H}_2) = 1,0 \times 10^{-2} \times 24,0 = 0,24 \text{ L}$; $[\text{Mg}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} / 0,0200 = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

9. a) $n_0(\text{éthanol}) = 4,6 / 46,0 = 0,10 \text{ mol}$; $n_0(\text{O}_2) = 9,6 / 24,0 = 0,40 \text{ mol}$.

Tableau : $n(\text{éthanol}) = 0,10 - x$; $n(\text{O}_2) = 0,40 - 3x$; $n(\text{CO}_2) = 2x$; $n(\text{H}_2\text{O}) = 3x$. Hypothèses : 0,10 mol pour l'éthanol ; $0,40 / 3 = 0,13 \text{ mol}$ pour O_2 . **L'éthanol est limitant, $x_{\text{max}} = 0,10 \text{ mol}$.** b) $n(\text{O}_2)$ restant = $0,40 - 0,30 = 0,10 \text{ mol}$, soit $V(\text{O}_2) = 2,4 \text{ L}$; $n(\text{CO}_2) = 0,20 \text{ mol}$, soit $V(\text{CO}_2) = 4,8 \text{ L}$; $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,30 \text{ mol}$, soit $m(\text{H}_2\text{O}) = 0,30 \times 18,0 = 5,4 \text{ g}$.

10. a) $n(\text{H}_2) = 0,456 / 24,0 = 1,90 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

b) L'acide est en excès, le magnésium est limitant : $n(\text{Mg}) = x_{\text{max}} = n(\text{H}_2) = 1,90 \times 10^{-2} \text{ mol}$. $m(\text{Mg}) = 1,90 \times 10^{-2} \times 24,3 = 0,462 \text{ g}$. c) Pureté = $0,462 / 0,500 = 0,923$, soit **92,3 % de magnésium en masse**.

11. a) $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{PbI}_2(\text{s})$.

b) $n(\text{PbI}_2) = m / M$: $115 / 461,0 = 0,25 \text{ mmol}$; $230 / 461,0 = 0,50 \text{ mmol}$; $346 / 461,0 = 0,75 \text{ mmol}$; puis 1,0 mmol dans les trois derniers tubes. Dans les quatre premiers tubes, $n(\text{PbI}_2) = n(\text{I}^{-})/2$: les ions iodure sont limitants ($x_{\text{max}} = n(\text{I}^{-})/2 < 1,0 \text{ mmol}$). Dans les deux derniers, $n(\text{PbI}_2) = 1,0 \text{ mmol} = n_1$: les ions plomb sont limitants. **Zone croissante : I^{-} limitant ; palier : Pb^{2+} limitant**. c) Le changement de régime a lieu pour $n(\text{I}^{-}) = 2,0 \text{ mmol}$, où $n(\text{PbI}_2)$ atteint 1,0 mmol et où les deux rapports $n(\text{Pb}^{2+})/1 = 1,0$ et $n(\text{I}^{-})/2 = 1,0$ sont égaux : **mélange stœchiométrique pour 2,0 mmol d'iodure**, ce qui confirme le rapport 1 pour 2 de l'équation. d) **Au-delà, tous les ions Pb^{2+} sont consommés** : ajouter de l'iodure ne peut plus former de précipité, l'iodure supplémentaire reste en excès en solution.

12. a) L'acide est en excès, CaCO_3 est limitant : $x_{\text{max}} = 2,00 / 100,1 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

b) La perte de masse est la masse de CO_2 qui s'échappe : $m(\text{CO}_2) = 2,00 \times 10^{-2} \times 44,0 = 0,879 \text{ g}$. c) $n(\text{CO}_2) = 0,44 / 44,0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$, donc $x = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$, et $x / x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-2} / 2,00 \times 10^{-2} = 0,50$: **la moitié de l'avancement maximal est atteinte**.

13. a) Coefficients égaux à 1 : 0,50 mol pour l'acide, 1,0 mol pour l'alcool. **L'acide est limitant, $x_{\text{max}} = 0,50 \text{ mol}$** .

b) $n(\text{ester}) = x_f$, donc $x_f = 0,42 \text{ mol}$; $\tau = 0,42 / 0,50 = 0,84$. c) τ passe de 0,67 à 0,84 : **un excès d'un réactif augmente la proportion du réactif limitant transformée**. On met en excès le réactif le moins coûteux pour mieux exploiter le plus précieux. En Terminale et en PASS, ce résultat s'explique par le déplacement d'équilibre. d) $n(\text{acide}) = 0,50 - 0,42 = 0,08 \text{ mol}$; $n(\text{alcool}) = 1,0 - 0,42 = 0,58 \text{ mol}$; $n(\text{ester}) = 0,42 \text{ mol}$; $n(\text{eau}) = 0,42 \text{ mol}$.

Oxydoréduction

COURS • C03 • PREMIÈRE

Spécialité de première, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	7
Méthodes et pièges	9
Vers le PASS	9
Exercices	9
Corrigés	11

Ce que tu dois savoir faire

- Définir un oxydant, un réducteur, une oxydation et une réduction en termes de transfert d'électrons.
- Identifier les deux espèces d'un couple oxydant/réducteur et le noter Ox/Red.
- Écrire la demi-équation électronique d'un couple, y compris en milieu acide avec H^+ et H_2O .
- Établir l'équation d'une réaction d'oxydoréduction à partir de deux demi-équations, en éliminant les électrons.
- Reconnaître les oxydants et réducteurs usuels (métaux, ions métalliques, dioxygène, dihalogènes, permanganate, dichromate, eau oxygénée, eau de Javel, thiosulfate, vitamine C).
- Décrire le principe d'un titrage par oxydoréduction : réaction support, équivalence, repérage par changement de couleur.
- Écrire et exploiter la relation à l'équivalence pour déterminer une concentration ou une masse.
- Rédiger le protocole d'un titrage et justifier le choix de la verrerie.

Cours

1. Oxydants, réducteurs, oxydation et réduction

Lorsqu'on plonge une lame de zinc dans une solution bleue de sulfate de cuivre, on observe un dépôt rouge de cuivre métallique sur la lame et une décoloration progressive de la solution. Un test aux ions hydroxyde révèle l'apparition d'ions zinc Zn^{2+} . Les ions cuivre Cu^{2+} sont devenus des atomes de cuivre Cu , et des atomes de zinc Zn sont devenus des ions Zn^{2+} . Des électrons sont passés du zinc aux ions cuivre : c'est une **réaction d'oxydoréduction**.

Définitions :

- Un **oxydant** est une espèce chimique capable de **capter** un ou plusieurs électrons.
- Un **réducteur** est une espèce chimique capable de **céder** un ou plusieurs électrons.
- Une **oxydation** est une **perte** d'électrons par un réducteur.

- Une **réduction** est un **gain** d'électrons par un oxydant.

Dans l'exemple, Cu^{2+} est l'oxydant : il capte deux électrons et subit une réduction. Zn est le réducteur : il cède deux électrons et subit une oxydation.

Attention au vocabulaire : l'oxydant est réduit, le réducteur est oxydé. L'oxydant « fait » l'oxydation de l'autre espèce et subit lui-même une réduction.

Les électrons n'existent pas libres en solution aqueuse : ceux que perd le réducteur sont immédiatement captés par l'oxydant. Une oxydation s'accompagne donc toujours d'une réduction, d'où le nom d'oxydoréduction.

2. Couples oxydant/réducteur et demi-équations électroniques

Quand l'ion Cu^{2+} capte deux électrons, il devient Cu ; inversement, Cu peut céder deux électrons pour redonner Cu^{2+} . Ces deux espèces sont **conjuguées** : elles forment un **couple oxydant/réducteur**, noté Ox/Red, l'oxydant toujours écrit en premier. Ici, le couple est Cu^{2+}/Cu .

On associe à chaque couple une **demi-équation électronique**, qui traduit le passage formel de l'une à l'autre forme :



Le signe « = » rappelle que l'échange peut se faire dans les deux sens, selon le partenaire de la réaction. Une demi-équation ne décrit pas une réaction réelle : elle décrit une possibilité d'échange d'électrons.

Exemples de couples simples :

Couple	Demi-équation
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- = \text{Zn}$
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- = \text{Fe}$
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3 e^- = \text{Al}$
H^+/H_2	$2 \text{H}^+ + 2 e^- = \text{H}_2$
I_2/I^-	$\text{I}_2 + 2 e^- = 2 \text{I}^-$
Cl_2/Cl^-	$\text{Cl}_2 + 2 e^- = 2 \text{Cl}^-$
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 e^- = 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Une même espèce peut appartenir à deux couples différents, en jouant le rôle d'oxydant dans l'un et de réducteur dans l'autre. C'est le cas de l'ion fer(II), réducteur dans $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et oxydant dans Fe^{2+}/Fe , ou de l'eau oxygénée H_2O_2 , oxydant dans $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et réducteur dans $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

3. Écrire une demi-équation en milieu acide

Beaucoup d'oxydants usuels contiennent de l'oxygène (ion permanganate MnO_4^- , ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Leur demi-équation fait intervenir l'eau et les ions hydrogène H^+ du milieu acide. On applique une méthode en quatre étapes, qui assure la conservation des éléments et des charges.

Écrire une demi-équation en milieu acide

Écrire Ox = Red et équilibrer l'élément principal



Équilibrer l'oxygène avec des molécules H_2O



Équilibrer l'hydrogène avec des ions H^+

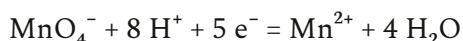


Équilibrer les charges avec des électrons e^- du côté de l'oxydant

Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Exemple : couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

1. Élément principal : $\text{MnO}_4^- = \text{Mn}^{2+}$ (un manganèse de chaque côté).
2. Oxygène : 4 atomes à gauche, donc 4 H_2O à droite : $\text{MnO}_4^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$.
3. Hydrogène : 8 atomes à droite, donc 8 H^+ à gauche : $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$.
4. Charges : à gauche $-1 + 8 = +7$; à droite $+2$. Il faut 5 électrons à gauche :



Vérification : à gauche $-1 + 8 - 5 = +2$, à droite $+2$.

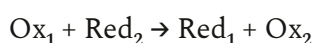
Autres demi-équations en milieu acide à savoir établir :

- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$: $\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
- ClO^-/Cl^- : $\text{ClO}^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- NO_3^-/NO : $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- = \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (vitamine C) : $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$

Les électrons sont toujours du côté de l'oxydant, puisque c'est lui qui les capte. Si tu trouves des électrons du côté du réducteur, c'est que tu as inversé les deux formes du couple.

4. Équation d'une réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est un **transfert d'électrons** entre l'oxydant d'un couple (Ox_1/Red_1) et le réducteur d'un autre couple (Ox_2/Red_2) :



Pour établir l'équation :

1. On écrit la demi-équation de chaque couple dans le sens où elle se produit : réduction de Ox_1 (électrons à gauche), oxydation de Red_2 (électrons à droite).
2. On multiplie chaque demi-équation par un nombre entier de façon que le nombre d'électrons cédés soit égal au nombre d'électrons captés.
3. On additionne membre à membre ; les électrons disparaissent.
4. On simplifie les H^+ et H_2O présents des deux côtés, puis on vérifie éléments et charges.

Les électrons n'apparaissent JAMAIS dans l'équation d'une réaction d'oxydoréduction : ils sont tous transférés de l'un à l'autre.

Exemple : oxydation des ions fer(II) par les ions permanganate en milieu acide. Réduction : $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- = Mn^{2+} + 4 H_2O$ ($\times 1$) Oxydation : $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$ ($\times 5$) Somme : $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5 Fe^{3+} + 4 H_2O$ Vérification des charges : à gauche $-1 + 8 + 5 \times 2 = +17$; à droite $+2 + 5 \times 3 = +17$.

Exemple : action d'un acide sur l'aluminium. Réduction : $2 H^+ + 2 e^- = H_2$ ($\times 3$) Oxydation : $Al = Al^{3+} + 3 e^-$ ($\times 2$) Somme : $2 Al + 6 H^+ \rightarrow 2 Al^{3+} + 3 H_2$ On a échangé 6 électrons, plus petit multiple commun de 2 et 3.

Une réaction d'oxydoréduction ne se produit pas entre deux couples quelconques : il faut qu'elle soit spontanée, ce que l'on peut vérifier expérimentalement. Par exemple, le zinc réduit les ions cuivre(II), mais le cuivre ne réduit pas les ions zinc. La prévision du sens d'évolution à partir de grandeurs tabulées sera vue en Terminale et en PASS. En Première, l'énoncé indique quels couples réagissent, ou l'expérience le montre.

5. Oxydants et réducteurs usuels

Certains oxydants et réducteurs sont omniprésents au laboratoire, dans la vie courante et dans le vivant.

Espèce	Rôle	Couple	Repère
Dioxygène O_2	oxydant	O_2/H_2O	respiration, corrosion, combustions
Ion permanganate MnO_4^-	oxydant	MnO_4^-/Mn^{2+}	solution violette, Mn^{2+} quasi incolore
Ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$	oxydant	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	orange vers vert, toxique
Diode I_2	oxydant	I_2/I^-	jaune à brun en solution, bleu avec l'empois d'amidon
Dichlore Cl_2	oxydant	Cl_2/Cl^-	désinfection de l'eau
Ion hypochlorite ClO^-	oxydant	ClO^-/Cl^-	eau de Javel, désinfectant
Eau oxygénée H_2O_2	oxydant (et réducteur)	H_2O_2/H_2O et O_2/H_2O_2	antiseptique

Espèce	Rôle	Couple	Repère
Ions H^+	oxydant	H^+/H_2	les acides attaquent de nombreux métaux
Métaux Zn, Fe, Al, Mg	réducteurs	M^{n+}/M	s'oxydent en ions
Ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$	réducteur	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	dosage du diiode
Ion iodure I^-	réducteur	I_2/I^-	forme du diiode avec les oxydants
Acide ascorbique $C_6H_8O_6$	réducteur	$C_6H_6O_6/C_6H_8O_6$	vitamine C, antioxydant alimentaire

Les métaux sont des réducteurs : un atome métallique a tendance à perdre des électrons pour former un cation. Les métaux nobles (or, platine, argent, cuivre dans une moindre mesure) sont peu réducteurs : ils ne sont pas attaqués par les acides comme l'acide chlorhydrique. Les métaux comme le magnésium, l'aluminium, le zinc ou le fer réagissent avec les ions H^+ en dégageant du dihydrogène, que l'on reconnaît à la légère détonation qu'il produit au contact d'une flamme.

Un **antioxydant** est un réducteur qui protège une autre espèce en s'oxydant à sa place, en réagissant avec le dioxygène ou d'autres oxydants. La vitamine C ajoutée à un jus de fruit limite ainsi son brunissement.

Repérer une espèce oxydante ou réductrice

métal seul : réducteur

cation métallique : oxydant

ion très oxygéné à forte charge du métal (MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$) : oxydant

dihalogène (Cl_2 , I_2) : oxydant

ion halogénure (Cl^- , I^-) : réducteur

Repères complémentaires, sans séquence causale

6. Titrage par oxydoréduction : principe

Titrer une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa quantité de matière (ou sa concentration) à l'aide d'une réaction chimique avec une espèce de concentration connue. Le titrage est une méthode **destructive** : l'espèce titrée est consommée.

On place dans un erlenmeyer un volume V_1 , mesuré à la pipette jaugée, de la solution à titrer (le **réactif titré**, de concentration C_1 inconnue). On verse progressivement, à l'aide d'une burette graduée, une

solution de concentration C_2 connue (le **réactif titrant**). La réaction qui se produit entre eux est la **réaction support du titrage**. Elle doit être :

- **totale** : le réactif limitant est entièrement consommé à chaque ajout ;
- **rapide** : l'état final est atteint dès que la goutte est versée et mélangée ;
- **unique** : aucune autre réaction ne consomme le réactif titrant.

Au cours du titrage, le réactif limitant change :

- avant l'équivalence, le réactif titrant versé est entièrement consommé : il est limitant ;
- après l'équivalence, tout le réactif titré a été consommé : il est devenu limitant, et le titrant versé s'accumule.

L'**équivalence** est l'état du système pour lequel les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support. On note VE le volume de titrant versé à l'équivalence, appelé **volume équivalent**.

Où en est le titrage ?

avant l'équivalence : le titrant versé est limitant, il disparaît

après l'équivalence : le titré est épuisé, le titrant s'accumule

Repères complémentaires, sans séquence causale

7. Relation à l'équivalence

Pour une réaction support $a A + b B \rightarrow \text{produits}$, où A est le réactif titré et B le réactif titrant, le mélange est stœchiométrique à l'équivalence :

$$n_0(A) / a = nE(B) / b$$

où $n_0(A) = C_1 \times V_1$ est la quantité initiale de réactif titré, et $nE(B) = C_2 \times VE$ la quantité de titrant versée à l'équivalence. D'où :

$$C_1 \times V_1 / a = C_2 \times VE / b, \text{ soit } C_1 = (a / b) \times C_2 \times VE / V_1$$

Justification par le tableau d'avancement : à l'équivalence, les deux réactifs sont entièrement consommés, donc $n_0(A) - a \cdot xE = 0$ et $nE(B) - b \cdot xE = 0$. En éliminant xE , on retrouve la relation.

Les coefficients stœchiométriques de la réaction support figurent dans la relation à l'équivalence : écrire $C_1 V_1 = C_2 VE$ n'est juste que si $a = b$. C'est l'erreur la plus fréquente dans les titrages par oxydoréduction, où les coefficients 2 ou 5 sont courants.

Exemple court : pour le titrage des ions fer(II) par le permanganate, $a = 5$ (Fe^{2+}) et $b = 1$ (MnO_4^-) : $n_0(\text{Fe}^{2+}) / 5 = nE(\text{MnO}_4^-) / 1$, soit $n_0(\text{Fe}^{2+}) = 5 \times C_2 \times VE$.

8. Repérer l'équivalence par un changement de couleur

En oxydoréduction, plusieurs espèces sont colorées, ce qui permet souvent de repérer l'équivalence sans indicateur extérieur.

- **Titration par le permanganate** : la solution violette de MnO_4^- versée se décolore instantanément tant que l'espèce titrée est présente (les ions Mn^{2+} formés sont quasiment incolores). À l'équivalence, la goutte suivante de permanganate n'est plus consommée : **une teinte rose violacée persiste** dans l'erlenmeyer. Le permanganate joue le rôle de son propre indicateur. On acidifie le milieu avec de l'acide sulfurique, car les ions H^+ sont des réactifs de la demi-équation ; on n'utilise pas l'acide chlorhydrique, dont les ions chlorure Cl^- seraient eux aussi oxydés par le permanganate, ce qui fausserait le titrage (la réaction support ne serait plus unique).
- **Titration du diiode par le thiosulfate** : $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. La solution jaune brun de diiode pâlit au fur et à mesure. Pour mieux voir la fin, on ajoute près de l'équivalence quelques gouttes d'**empois d'amidon** (ou de thiodène), qui donne avec le diiode une couleur bleu nuit intense. **L'équivalence est repérée par la disparition de la couleur bleue**, la solution devenant incolore.
- **Titration d'un réducteur par le diiode** (comme la vitamine C) : le diiode versé est consommé et la solution reste incolore ; à l'équivalence, le diiode s'accumule et, en présence d'empois d'amidon, **une couleur bleue persiste**.

Protocole type :

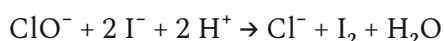
1. Rincer la burette avec la solution titrante, la remplir, chasser la bulle d'air et ajuster le zéro.
2. Prélever V_1 de solution titrée à la pipette jaugée (rincée avec cette solution) et le verser dans un erlenmeyer ; ajouter éventuellement l'acide ou l'indicateur.
3. Placer l'erlenmeyer sous la burette, sur un agitateur magnétique.
4. Faire un premier titrage rapide, millilitre par millilitre, pour encadrer VE.
5. Refaire un titrage précis, goutte à goutte au voisinage de l'équivalence, et noter VE au moment du changement de couleur persistant.

L'erlenmeyer est préféré au bécher car son col resserré limite les projections lors de l'agitation.

Ajouter de l'eau distillée dans l'erlenmeyer ne change pas le résultat : cela ne modifie pas la quantité de réactif titré.

9. Titration indirecte

Quand l'espèce à doser ne réagit pas de façon simple avec un titrant coloré, on la fait d'abord réagir totalement avec un réactif en excès, puis on titre le produit formé. Par exemple, pour doser l'ion hypochlorite de l'eau de Javel, on ajoute un excès d'ions iodure en milieu acide :



puis on titre le diiode formé par le thiosulfate. Chaque ion ClO^- a produit une molécule de diiode, donc $n(\text{ClO}^-) = n(\text{I}_2)$ formé. On enchaîne ainsi deux relations stœchiométriques, une pour chaque réaction.

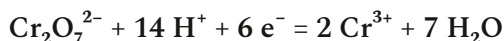
Exemples résolus

Exemple 1 : établir la demi-équation du couple ion dichromate / ion chrome(III)

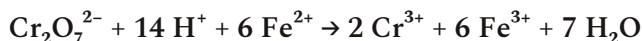
Énoncé. Établir la demi-équation électronique du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ en milieu acide, puis l'équation de l'oxydation des ions fer(II) par les ions dichromate.

Résolution. Étape 1, élément principal : deux atomes de chrome à gauche, donc $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 2 \text{Cr}^{3+}$. Étape 2, oxygène : 7 atomes à gauche, donc 7 H_2O à droite : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$. Étape 3, hydrogène : 14

atomes à droite, donc 14 H^+ à gauche : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{ H}^+ = 2 \text{ Cr}^{3+} + 7 \text{ H}_2\text{O}$. Étape 4, charges : à gauche $-2 + 14 = +12$; à droite $2 \times (+3) = +6$. Il faut 6 électrons à gauche.



Équation avec le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: la réduction du dichromate capte 6 électrons, l'oxydation d'un ion fer(II) en cède 1. On multiplie la seconde par 6 : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{ H}^+ + 6 \text{ e}^- = 2 \text{ Cr}^{3+} + 7 \text{ H}_2\text{O}$ $6 \text{ Fe}^{2+} = 6 \text{ Fe}^{3+} + 6 \text{ e}^-$



Vérification des charges : à gauche $-2 + 14 + 12 = +24$; à droite $6 + 18 = +24$.

Exemple 2 : lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre

Énoncé. On introduit 0,654 g de poudre de zinc dans 50,0 mL d'une solution de sulfate de cuivre de concentration $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions Cu^{2+} . Données : $M(\text{Zn}) = 65,4$; $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La transformation est totale. a) Écrire les demi-équations et l'équation de la réaction. Identifier oxydant et réducteur. b) Déterminer le réactif limitant. c) Calculer la masse de cuivre déposé, la masse de zinc restante et la concentration finale en ions Zn^{2+} . d) Décrire l'aspect final du système.

Résolution. a) Réduction : $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}^- = \text{Cu}$. Oxydation : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{ e}^-$. Même nombre d'électrons, on additionne : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$. Cu^{2+} est l'oxydant (il est réduit), Zn est le réducteur (il est oxydé).

b) $n_0(\text{Zn}) = 0,654 / 65,4 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $n_0(\text{Cu}^{2+}) = 0,100 \times 0,0500 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Coefficients égaux à 1 : **Cu^{2+} est limitant, $x_{\text{max}} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$.**

c) $m(\text{Cu}) = 5,00 \times 10^{-3} \times 63,5 = 0,318 \text{ g}$. $n(\text{Zn}) \text{ restant} = 1,00 \times 10^{-2} - 5,00 \times 10^{-3} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$, soit $m = 5,00 \times 10^{-3} \times 65,4 = 0,327 \text{ g}$. $[\text{Zn}^{2+}] = 5,00 \times 10^{-3} / 0,0500 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

d) Tous les ions Cu^{2+} ont été consommés : la solution, initialement bleue, devient incolore (les ions Zn^{2+} et SO_4^{2-} sont incolores). Il reste un mélange de cuivre rouge et de zinc gris.

0,318 g de cuivre déposé ; 0,327 g de zinc restant ; $[\text{Zn}^{2+}] = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Exemple 3 : titrage des ions fer(II) par le permanganate

Énoncé. On titre $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'ions fer(II), acidifiée par de l'acide sulfurique, par une solution de permanganate de potassium de concentration $C_2 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La teinte violette persiste à partir de $\text{VE} = 12,4 \text{ mL}$. a) Écrire l'équation de la réaction support. b) Expliquer comment est repérée l'équivalence. c) Établir la relation à l'équivalence et calculer la concentration C_1 en ions fer(II).

Résolution. a) $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{ H}^+(\text{aq}) + 5 \text{ Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5 \text{ Fe}^{3+}(\text{aq}) + 4 \text{ H}_2\text{O}(\ell)$ (établie au paragraphe 4).

b) Avant l'équivalence, les ions MnO_4^- versés sont limitants et entièrement consommés : la solution ne prend pas la teinte violette. Après l'équivalence, les ions Fe^{2+} sont épuisés, le permanganate versé n'est plus consommé : la teinte violette persiste. L'équivalence correspond à la première goutte qui donne une teinte persistante.

c) À l'équivalence, le mélange est stœchiométrique : $n_0(\text{Fe}^{2+}) / 5 = n(\text{MnO}_4^-) / 1$. Donc $C_1 \times V_1 = 5 \times C_2 \times \text{VE}$, et $C_1 = 5 \times C_2 \times \text{VE} / V_1 = 5 \times 2,00 \times 10^{-2} \times 12,4 / 10,0 = 0,124 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les volumes apparaissent sous forme de rapport : on peut les laisser en mL.

$C_1 = 0,124 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions fer(II).

Méthodes et pièges

- Méthode pour une demi-équation : élément principal, puis O avec H_2O , puis H avec H^+ , puis charges avec e^- du côté de l'oxydant ; vérifie toujours la charge totale de chaque membre.
- Méthode pour une équation : multiplie les demi-équations pour égaliser les électrons échangés, additionne, simplifie, puis vérifie éléments et charges. S'il reste un e^- , tu as fait une erreur.
- Ne confonds pas « oxydant » et « oxydé » : l'oxydant est réduit, le réducteur est oxydé.
- Écris toujours l'oxydant en premier dans un couple : Cu^{2+}/Cu et non Cu/Cu^{2+} .
- Dans la relation à l'équivalence, divise chaque quantité par son coefficient stœchiométrique : $n_0(\text{titré})/a = nE(\text{titrant})/b$. Écrire $C_1V_1 = C_2VE$ sans réfléchir est le piège classique.
- Dans un titrage au permanganate, on acidifie avec l'acide sulfurique, jamais avec l'acide chlorhydrique.
- Le volume équivalent se lit à la burette au premier changement de couleur PERSISTANT, pas à la première trace fugace.
- Pour un titrage indirect, enchaîne les relations stœchiométriques des deux réactions, sans en sauter une.
- Ne mets pas d'électrons dans l'équation bilan, et pas de signe « = » : la réaction s'écrit avec une flèche.

Vers le PASS

En PASS, l'oxydoréduction est quantifiée par le potentiel d'oxydoréduction : chaque couple est caractérisé par un potentiel standard, et la relation de Nernst permet de prévoir le sens des réactions et de calculer la tension d'une pile. Ces outils servent directement en biochimie : la chaîne respiratoire mitochondriale est une suite de couples (NAD^+/NADH , FAD/FADH_2 , cytochromes, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) rangés par potentiel croissant, et les nombres d'oxydation permettent de suivre l'oxydation du glucose. Les titrages rédox (permanganate, iodométrie) restent des classiques des QCM, souvent avec un piège sur les coefficients de la relation à l'équivalence.

Suite en PASS : Oxydoréduction et électrochimie

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Pour chacun des couples suivants, indiquer l'oxydant et le réducteur, puis écrire la demi-équation électronique : Ag^+/Ag ; Al^{3+}/Al ; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; I_2/I^- ; Cl_2/Cl^- .
2. Écrire en milieu acide les demi-équations électroniques des couples : a) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; b) $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; c) NO_3^-/NO ; d) $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$.
3. Pour chaque transformation, dire s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction, et si l'espèce de départ joue le rôle d'oxydant ou de réducteur : a) $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; b) $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$; c) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; d) $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$.

4. Établir les équations des réactions suivantes à partir des demi-équations : a) les ions argent Ag^+ réagissent avec le cuivre Cu pour donner de l'argent et des ions Cu^{2+} ; b) l'aluminium réagit avec les ions H^+ pour donner des ions Al^{3+} et du dihydrogène.
5. Le diiode réagit avec les ions thiosulfate. À l'aide des couples I_2/I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, écrire l'équation de la réaction, puis indiquer l'oxydant et le réducteur.

Niveau 2 : type bac

6. On titre $V_1 = 10,0$ mL d'une solution antiseptique contenant du diiode par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume équivalent vaut $VE = 15,0$ mL. Donnée : $M(\text{I}_2) = 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - a) Écrire l'équation de la réaction support. b) Comment repère-t-on l'équivalence ? Quel est le rôle de l'empois d'amidon ? c) Établir la relation à l'équivalence et calculer la concentration en diiode. d) En déduire la concentration en masse de diiode.
7. Une eau oxygénée commerciale est diluée dix fois. On titre $V_1 = 10,0$ mL de la solution diluée, acidifiée, par du permanganate de potassium à $C_2 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La teinte persiste pour $VE = 17,6$ mL. Donnée : $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - a) À partir des couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, établir l'équation de la réaction support. b) Établir la relation à l'équivalence. c) Calculer la concentration de la solution diluée, puis celle de la solution commerciale. d) Calculer la concentration en masse de l'eau oxygénée commerciale.
8. On veut titrer 20,0 mL d'une solution d'ions fer(II) de concentration voisine de $0,060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution de dichromate de potassium à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en milieu acide.
 - a) Rappeler l'équation de la réaction support (voir exemple 1). b) Établir la relation à l'équivalence. c) Prévoir le volume équivalent. La burette de 25 mL convient-elle ? d) Comment évolue la couleur de la solution dans l'erlenmeyer pendant le titrage ? ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ orange, Cr^{3+} vert.)
9. On place 0,327 g de grenaille de zinc dans 50,0 mL d'acide chlorhydrique à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions H^+ . Données : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. La transformation est totale.
 - a) Écrire les demi-équations et l'équation de la réaction. b) Déterminer le réactif limitant. c) Calculer le volume de gaz dégagé et proposer un test pour l'identifier. d) Pourquoi une lame de cuivre plongée dans le même acide ne provoque-t-elle aucun dégagement gazeux ?

Niveau 3 : vers le PASS

10. Titrage indirect d'une eau de Javel. On dilue dix fois une eau de Javel commerciale. On prélève 10,0 mL de solution diluée, on ajoute un excès d'iodure de potassium et d'acide : $\text{ClO}^- + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Le diiode formé est titré par du thiosulfate de sodium à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $VE = 11,2$ mL.
 - a) Vérifier que l'équation proposée est ajustée (éléments et charges). b) Établir la relation entre la quantité d'ions ClO^- et la quantité de thiosulfate versée à l'équivalence. c) Calculer la concentration en ions hypochlorite de l'eau de Javel commerciale. d) Pourquoi l'iodure doit-il être en excès ?
11. Un comprimé de vitamine C (acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) porte l'indication « 250 mg ». On le dissout dans de l'eau et on complète à 200,0 mL. On titre 10,0 mL de cette solution par du diiode à $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en présence d'empois d'amidon ; $VE = 13,9$ mL. Équation : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$. Données : $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - a) Retrouver cette équation à partir des demi-équations des couples $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ et I_2/I^- . b) Comment repère-t-on l'équivalence ? c) Calculer la masse d'acide ascorbique dans le comprimé. d)

Calculer l'écart relatif à l'indication de l'étiquette.

12. Étalonnage d'une solution de permanganate. On dissout 0,126 g d'acide oxalique dihydraté $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 126,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans de l'eau acidifiée et on titre toute la solution par le permanganate de potassium de concentration inconnue C ; $VE = 20,0 \text{ mL}$. Le couple de l'acide oxalique est $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

a) Écrire la demi-équation du couple $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en milieu acide. b) Établir l'équation de la réaction support avec le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. c) Établir la relation à l'équivalence et calculer C .

13. Un complément alimentaire contient du sulfate de fer(II). L'étiquette indique 80 mg de fer par comprimé. On dissout un comprimé en milieu acide sulfurique et on complète à 100,0 mL. On titre 20,0 mL de cette solution par le permanganate à $4,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Donnée : $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Prévoir le volume équivalent si l'étiquette est exacte. b) On mesure $VE = 13,8 \text{ mL}$. Calculer la masse de fer dans un comprimé et l'écart relatif à l'étiquette. c) Un élève a acidifié la solution avec de l'acide chlorhydrique. Son volume équivalent est-il plus grand ou plus petit que 13,8 mL ? Justifier.

Corrigés

1. Ag^+ oxydant, Ag réducteur : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$.

Al^{3+} oxydant, Al réducteur : $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Al}$. Fe^{3+} oxydant, Fe^{2+} réducteur : $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$. I_2 oxydant, I^- réducteur : $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-$. Cl_2 oxydant, Cl^- réducteur : $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cl}^-$. Dans chaque cas, l'oxydant est la forme qui capte les électrons, écrite du côté des e^- .

2. a) Oxygène : 2 à gauche, donc 2 H_2O ; hydrogène : 4 à droite, 2 dans H_2O_2 , donc 2 H^+ ; charges : +2 à gauche, 0 à droite, donc 2 e^- . $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$.

b) 2 H_2O pour l'oxygène, 4 H^+ pour l'hydrogène, charges +4 contre 0, donc 4 e^- . $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$. c) Oxygène : 3 à gauche, 1 dans NO , donc 2 H_2O ; hydrogène : 4 H^+ ; charges : -1 + 4 = +3 à gauche, 0 à droite, donc 3 e^- . $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- = \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$. d) Oxygène : 4 à gauche, 2 dans SO_2 , donc 2 H_2O ; 4 H^+ ; charges : -2 + 4 = +2 à gauche, 0 à droite, donc 2 e^- . $\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

3. a) Fe perd 2 électrons : **oxydation, Fe est réducteur.**

b) Cl_2 gagne 2 électrons ($\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cl}^-$) : **réduction, Cl_2 est oxydant.** c) MnO_4^- gagne 5 électrons : **réduction, MnO_4^- est oxydant.** d) $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$: H_2O_2 perd des électrons, **oxydation, H_2O_2 joue ici le rôle de réducteur** (couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$).

4. a) Réduction : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ ($\times 2$) ; oxydation : $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$. $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$. Charges : +2 de chaque côté.

b) Réduction : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$ ($\times 3$) ; oxydation : $\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$ ($\times 2$). $2 \text{Al}(\text{s}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$. Charges : +6 de chaque côté.

5. Réduction : $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-$. Oxydation : $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e}^-$. Même nombre d'électrons :

$\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$. Charges : -4 de chaque côté. I_2 est l'oxydant, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ le réducteur.

6. a) $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

b) Le diiode, jaune brun, est consommé ; près de l'équivalence on ajoute de l'empois d'amidon qui forme avec le diiode une couleur bleu nuit très visible. **L'équivalence est repérée par la disparition de la couleur bleue.** L'empois rend visible une très faible quantité de diiode. c) À l'équivalence : $n_0(\text{I}_2) / 1 = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2$, soit $C_1 \times V_1 = C_2 \times VE / 2$. $C_1 = C_2 \times VE / (2 V_1) = 1,00 \times 10^{-2} \times 15,0 / (2 \times 10,0) = 7,50 \times 10^{-3}$

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. d) $C_m = C_1 \times M = 7,50 \times 10^{-3} \times 253,8 = 1,90 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

7. a) Réduction : $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ($\times 2$). Oxydation : $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ ($\times 5$).

Somme : $2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+ + 5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}_2 + 10 \text{H}^+$. On simplifie les H^+ :

$2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Vérification : O : $8 + 10 = 18$ et $10 + 8 = 18$; H : $6 + 10 = 16$ et 16 ; charges : $-2 + 6 = +4$ et $+4$. b) $n_0(\text{H}_2\text{O}_2) / 5 = n\text{E}(\text{MnO}_4^-) / 2$, soit $n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = (5/2) \times C_2 \times \text{VE}$. c) $n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,5 \times 2,00 \times 10^{-2} \times 17,6 \times 10^{-3} = 8,80 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Solution diluée : $C = 8,80 \times 10^{-4} / 0,0100 = 8,80 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Solution commerciale (facteur 10) : $C_0 = 0,880 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. d) $C_m = 0,880 \times 34,0 = 29,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

8. a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$.

b) $n_0(\text{Fe}^{2+}) / 6 = n\text{E}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) / 1$. c) $n_0(\text{Fe}^{2+}) = 0,060 \times 0,0200 = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$, donc $n\text{E}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,2 \times 10^{-3} / 6 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ et $\text{VE} = 2,0 \times 10^{-4} / 0,010 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ L} = 20 \text{ mL}$. **La burette de 25 mL convient**, avec une marge suffisante. d) Avant l'équivalence, le dichromate orange versé est réduit en Cr^{3+} vert : la solution devient progressivement verte. Après l'équivalence, le dichromate orange s'accumule : **la teinte vire du vert vers un vert brunâtre puis orangé** ; le changement est peu net, c'est pourquoi on utilise en pratique un indicateur rédox avec le dichromate.

9. a) Réduction : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$; oxydation : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$. $\text{Zn(s)} + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$.

b) $n_0(\text{Zn}) = 0,327 / 65,4 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $n_0(\text{H}^+) = 0,10 \times 0,0500 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Hypothèses : $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ pour Zn, $5,0 \times 10^{-3} / 2 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ pour H^+ . **Les ions H^+ sont limitants, $x_{\text{max}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$** . c) $V(\text{H}_2) = 2,5 \times 10^{-3} \times 24,0 = 6,0 \times 10^{-2} \text{ L} = 60 \text{ mL}$. **Test : une flamme approchée du gaz recueilli dans un tube produit une légère détonation**, caractéristique du dihydrogène. d) **Le cuivre est un métal peu réducteur : il n'est pas oxydé par les ions H^+** , la réaction entre Cu et H^+ n'est pas spontanée.

10. a) Éléments : Cl 1 = 1 ; O 1 = 1 ; I 2 = 2 ; H 2 = 2. Charges : $-1 - 2 + 2 = -1$ à gauche, -1 à droite.

L'équation est ajustée.

b) Première réaction : $n(\text{I}_2) \text{ formé} = n(\text{ClO}^-)$. Titration : $n(\text{I}_2) = n\text{E}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2$. Donc $n(\text{ClO}^-) = n\text{E}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2 = C_2 \times \text{VE} / 2$. c) $n(\text{ClO}^-) = 0,100 \times 11,2 \times 10^{-3} / 2 = 5,60 \times 10^{-4} \text{ mol}$ dans 10,0 mL de solution diluée, soit $5,60 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Eau de Javel commerciale : $C_0 = 10 \times 5,60 \times 10^{-2} = 0,560 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. d) **Il faut que tout l'ion hypochlorite soit transformé en diiode** : l'iodure doit être en excès pour que ClO^- soit le réactif limitant de la première réaction, sinon $n(\text{I}_2)$ serait inférieur à $n(\text{ClO}^-)$.

11. a) Réduction : $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-$. Oxydation : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$. Somme : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$.

b) Avant l'équivalence, le diiode versé est consommé et la solution reste incolore. Après, le diiode s'accumule : **une couleur bleue persistante apparaît** grâce à l'empois d'amidon. c) Relation : $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$ dans 10,0 mL = $n(\text{I}_2) = 5,00 \times 10^{-3} \times 13,9 \times 10^{-3} = 6,95 \times 10^{-5}$ mol. Dans 200,0 mL (20 fois plus) : $n = 20 \times 6,95 \times 10^{-5} = 1,39 \times 10^{-3}$ mol. $M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 6 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 6 \times 16,0 = 176,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. $m = 1,39 \times 10^{-3} \times 176,0 = 0,245 \text{ g}$, soit **245 mg**. d) Écart relatif : $(250 - 245) / 250 = 0,02$, soit **2 %**.

12. a) Carbone : $2 \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; oxygène équilibré ($4 = 4$) ; hydrogène : 2H^+ à gauche ; charges : $+2$ à gauche, 0 à droite, donc 2e^- . $2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

b) Réduction : $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ($\times 2$). Oxydation : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ ($\times 5$). Somme simplifiée ($16 \text{H}^+ - 10 \text{H}^+ = 6 \text{H}^+$) : $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$.

Vérification : O : $8 + 20 = 28$ et $20 + 8 = 28$; H : $10 + 6 = 16$ et 16 ; charges : $+4$ de chaque côté. c) $n(\text{acide oxalique}) = 0,126 / 126,0 = 1,00 \times 10^{-3}$ mol (une mole de solide dihydraté apporte une mole de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Relation : $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) / 5 = n(\text{MnO}_4^-) / 2$, donc $n(\text{MnO}_4^-) = (2/5) \times 1,00 \times 10^{-3} = 4,00 \times 10^{-4}$ mol. $C = 4,00 \times 10^{-4} / 20,0 \times 10^{-3} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

13. a) $n(\text{Fe})$ par comprimé = $0,080 / 55,8 = 1,43 \times 10^{-3}$ mol ; dans 20,0 mL (cinquième de la solution) : $2,87 \times 10^{-4}$ mol. Relation : $n(\text{Fe}^{2+}) / 5 = n(\text{MnO}_4^-)$, donc $n(\text{MnO}_4^-) = 5,73 \times 10^{-5}$ mol et $V_E = 5,73 \times 10^{-5} / 4,00 \times 10^{-3} = 1,43 \times 10^{-2} \text{ L}$, soit **14,3 mL**.

b) $n(\text{MnO}_4^-) = 4,00 \times 10^{-3} \times 13,8 \times 10^{-3} = 5,52 \times 10^{-5}$ mol ; $n(\text{Fe}^{2+})$ dans 20,0 mL = $5 \times 5,52 \times 10^{-5} = 2,76 \times 10^{-4}$ mol ; dans le comprimé : $5 \times 2,76 \times 10^{-4} = 1,38 \times 10^{-3}$ mol ; $m = 1,38 \times 10^{-3} \times 55,8 = 77,0 \text{ mg}$. Écart relatif : $(80 - 77,0) / 80 = 0,038$, soit **environ 4 %**. c) Les ions chlorure sont oxydés par le permanganate : une partie du titrant est consommée par Cl^- en plus de Fe^{2+} . **Il faut verser davantage de permanganate : le volume équivalent mesuré est plus grand**, ce qui surestime la masse de fer. La réaction support n'est plus unique.

Dosages par étalonnage : spectrophotométrie et conductimétrie

COURS • C04 • PREMIÈRE

Spécialité de première, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	2
Exemples résolus	8
Méthodes et pièges	9
Vers le PASS	10
Exercices	10
Corrigés	12

Ce que tu dois savoir faire

- Expliquer la couleur perçue d'une solution à partir de son spectre d'absorption et du cercle chromatique.
- Définir l'absorbance et la relier à l'intensité lumineuse transmise par la solution.
- Choisir la longueur d'onde de travail d'un dosage spectrophotométrique à partir d'un spectre.
- Énoncer la loi de Beer-Lambert, préciser l'unité de chaque grandeur et ses conditions de validité.
- Définir la conductance et la conductivité d'une solution, et les relier aux grandeurs mesurées (tension, intensité, géométrie de la cellule).
- Expliquer qualitativement la loi de Kohlrausch par analogie avec la loi de Beer-Lambert, et l'utiliser avec les conductivités ioniques molaires.
- Préparer une gamme de solutions étalons par dilution d'une solution mère.
- Tracer et exploiter une droite d'étalonnage pour déterminer une concentration inconnue.
- Convertir une concentration en quantité de matière en concentration en masse, et tenir compte d'une dilution préalable de l'échantillon.
- Discuter la validité d'un dosage par étalonnage (domaine de linéarité, mesure dans la gamme, température, solution limpide).

Cours

1. Doser une espèce : pourquoi l'étalonnage ?

Doser une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa concentration (en quantité de matière, notée c , en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ou en masse, notée C_m , en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Deux grandes familles de méthodes existent :

- les **dosages par étalonnage**, objets de ce chapitre, qui ne transforment pas l'espèce dosée : on mesure une grandeur physique qui dépend de la concentration (absorbance, conductivité) et on la compare à celle de solutions de concentrations connues ;
- les **titrages**, qui reposent sur une réaction chimique consommant l'espèce titrée (chapitre suivant).

Un dosage par étalonnage est **non destructif** : l'échantillon mesuré peut être récupéré. Il est rapide, se prête aux mesures en série (contrôle qualité, laboratoire d'analyses) et fonctionne même pour de très faibles concentrations.

Le principe est toujours le même : on dispose d'une grandeur physique Y (absorbance A ou conductivité σ) qui est **proportionnelle** à la concentration c de l'espèce dosée dans un certain domaine. On prépare des **solutions étalons**, de concentrations connues, on mesure Y pour chacune, on trace Y en fonction de c (la **courbe d'étalonnage**, ici une droite passant par l'origine), puis on mesure Y pour l'échantillon et on en déduit sa concentration.

Dosage par étalonnage

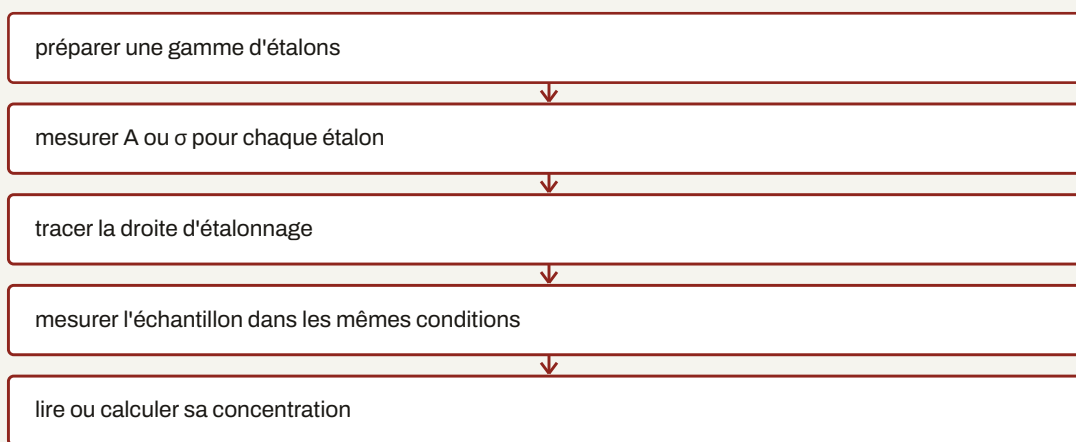


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

2. Couleur d'une solution et spectre d'absorption

La lumière blanche est constituée de radiations de longueurs d'onde comprises environ entre 400 nm et 800 nm (domaine visible). Un ordre de grandeur des couleurs associées :

Domaine (nm)	Couleur de la radiation
400 à 450	violet
450 à 500	bleu

Domaine (nm)	Couleur de la radiation
500 à 570	vert
570 à 590	jaune
590 à 620	orange
620 à 800	rouge

Une solution est **colorée** lorsqu'une espèce qu'elle contient **absorbe** une partie des radiations visibles. L'œil perçoit alors la superposition des radiations **non absorbées** (transmises). Si la solution absorbe principalement dans un domaine de couleur, elle prend la **couleur complémentaire** de ce domaine, lue sur le **cercle chromatique** : deux couleurs diamétralement opposées sont complémentaires.

Couples de couleurs complémentaires

rouge et cyan

vert et magenta

bleu et jaune

orange et bleu-vert

violet et jaune-vert

Repères complémentaires, sans séquence causale

Exemples : une solution de permanganate de potassium absorbe surtout dans le vert (vers 525 nm), elle paraît magenta (violet-rose). Une solution de sulfate de cuivre(II) absorbe dans le rouge et l'orange, elle paraît bleue (cyan). Une solution de diiode absorbe dans le bleu et le violet, elle paraît jaune-brun.

Le **spectre d'absorption** d'une espèce est la courbe donnant l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ . Il présente en général une ou plusieurs bandes. La longueur d'onde du maximum d'absorption est notée $\lambda_{\max}$. Le spectre est caractéristique de l'espèce (et de son solvant) : il sert à l'identifier et à choisir la longueur d'onde de travail.

Pour un dosage, on règle le spectrophotomètre à $\lambda_{\max}$: l'absorbance y est la plus grande, donc la mesure la plus sensible, et, au sommet d'une bande, une petite erreur sur le réglage de λ change peu la valeur de A .

3. Absorbance et spectrophotomètre

Un **spectrophotomètre** comporte une source de lumière blanche, un **monochromateur** (réseau ou prisme) qui sélectionne une radiation de longueur d'onde λ choisie, une **cuve** transparente contenant la solution, d'épaisseur ℓ (souvent 1,00 cm), et un **détecteur** qui mesure l'intensité lumineuse.

On note I_0 l'intensité lumineuse reçue par le détecteur à travers la cuve contenant le solvant seul, et I celle qui est reçue à travers la cuve contenant la solution. On définit :

- la **transmittance** $T = I / I_0$, nombre compris entre 0 et 1 (souvent donné en pourcentage) ;
- l'**absorbance** $A = \log(I_0 / I) = -\log T$.

L'absorbance est une grandeur **sans unité**, positive. $A = 0$ signifie que rien n'est absorbé ($I = I_0$) ; $A = 1$ signifie que 10 % de la lumière seulement est transmise ($T = 0,10$) ; $A = 2$, 1 % seulement. Comme l'échelle est logarithmique, au-delà de $A \approx 2$ le détecteur ne reçoit presque plus rien et la mesure devient imprécise. Le domaine de mesure fiable va environ de 0,1 à 1,5.

Avant toute série de mesures, on **fait le blanc** (ou « zéro ») : on place dans l'appareil une cuve remplie de solvant (ou d'une solution contenant tout sauf l'espèce dosée) et on règle $A = 0$ à la longueur d'onde choisie. On élimine ainsi l'absorption due à la cuve et au solvant.

4. La loi de Beer-Lambert

Énoncé. Pour une solution diluée d'une espèce colorée, éclairée par une lumière monochromatique de longueur d'onde λ , l'absorbance est proportionnelle à la concentration c de l'espèce et à l'épaisseur ℓ de solution traversée :

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$$

- A : absorbance, sans unité ;
- ℓ : épaisseur de solution traversée (longueur de la cuve), en cm ;
- c : concentration en quantité de matière de l'espèce absorbante, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- ε : **coefficient d'absorption molaire**, en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Il dépend de l'espèce, de la longueur d'onde, du solvant et de la température.

À longueur d'onde et cuve fixées, la loi s'écrit simplement $A = k \cdot c$, avec $k = \varepsilon \cdot \ell$ (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$). C'est cette proportionnalité qui fonde le dosage par étalonnage.

Pourquoi une proportionnalité ? Chaque entité absorbante a une certaine probabilité d'absorber un photon qui la croise. Si l'on double le nombre d'entités rencontrées par le faisceau, que ce soit en doublant la concentration ou l'épaisseur, on double la « quantité d'absorption » mesurée par A . Le logarithme dans la définition de A est précisément ce qui rend A additive et proportionnelle, alors que l'intensité transmise, elle, décroît de façon exponentielle avec c et ℓ .

Conditions de validité.

- La solution doit être **diluée** (en pratique c inférieure à environ $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; au-delà, les entités interagissent et la droite s'incurve vers le bas).
- La lumière doit être **monochromatique**.
- La solution doit être **limpide** (pas de trouble ni de précipité qui diffuse la lumière).
- L'espèce ne doit pas réagir ni se transformer pendant la mesure (photodégradation, réaction avec le solvant).
- L'absorbance doit rester dans le domaine de mesure fiable de l'appareil.

Additivité. Si plusieurs espèces absorbent à la même longueur d'onde et n'interagissent pas, les absorbances s'ajoutent : $A = \varepsilon_1 \cdot \ell \cdot c_1 + \varepsilon_2 \cdot \ell \cdot c_2$. Ainsi, une boisson verte contenant un colorant jaune et un colorant bleu peut être analysée en mesurant à deux longueurs d'onde bien choisies.

Ordres de grandeur de ϵ à $\lambda_{\max}$: environ $10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour l'ion cuivre(II) hydraté, environ $2 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour l'ion permanganate, plus de $10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour certains colorants alimentaires. Plus ϵ est grand, plus on peut doser des concentrations faibles.

5. Conductance et conductivité d'une solution

Une solution contenant des **ions** conduit le courant électrique : sous l'effet d'une tension, les cations se déplacent dans un sens et les anions dans l'autre. Une solution de sucre (molécules) ne conduit pratiquement pas ; l'eau pure conduit très peu.

On mesure la conduction à l'aide d'une **cellule conductimétrique** : deux plaques parallèles de surface S , séparées d'une distance L , plongées dans la solution et soumises à une tension alternative U (l'alternatif évite l'électrolyse). On mesure l'intensité I du courant.

Conductance. La conductance G de la portion de solution comprise entre les plaques est l'inverse de sa résistance :

$$G = I / U = 1 / R$$

G s'exprime en **siemens** (S), avec $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$. On utilise souvent le mS (10^{-3} S).

Conductivité. G dépend de la géométrie de la cellule : elle augmente avec la surface S des plaques et diminue avec leur écartement L . Pour obtenir une grandeur qui ne dépend que de la solution, on définit la **conductivité** σ par :

$$G = \sigma \cdot S / L, \text{ soit } \sigma = G \cdot L / S$$

Avec S en m^2 et L en m , σ s'exprime en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. Le rapport L / S , propre à chaque cellule, est appelé constante de cellule (en m^{-1}). Un conductimètre affiche directement σ après avoir été **étalonné** avec une solution de conductivité connue (souvent une solution de chlorure de potassium).

La conductivité d'une solution dépend :

- de la **nature des ions** (leur charge, leur taille, leur mobilité dans l'eau) ;
- de leurs **concentrations** ;
- de la **température** (σ augmente d'environ 2 % par degré) : on mesure étalons et échantillon à la même température.

Unités usuelles à manier avec soin : $1 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} = 10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1} = 10^4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, et $1 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1} = 10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

6. La loi de Kohlrausch

Approche qualitative. Chaque ion présent participe au transport du courant. Si l'on double la concentration d'un soluté ionique, on double le nombre de porteurs de charge, et la conductivité double. C'est le même raisonnement que pour l'absorbance : chaque entité absorbante « contribue » à A , chaque ion « contribue » à σ . Pour une solution diluée d'un seul soluté ionique, on a donc :

$$\sigma = k \cdot c$$

où k est une constante qui dépend du soluté et de la température. C'est l'analogie conductimétrique de $A = k \cdot c$.

Forme quantitative. Chaque ion $X^\pm$ contribue à la conductivité proportionnellement à sa concentration $[X^\pm]$, avec un coefficient $\lambda^\pm$ appelé **conductivité ionique molaire** :

$$\sigma = \sum \lambda^\pm \cdot [X^\pm]$$

- σ en $S \cdot m^{-1}$;
- λ en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ (souvent donnée en $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) ;
- $[X]$ en $mol \cdot m^{-3}$, et non en $mol \cdot L^{-1}$. Comme $1 L = 10^{-3} m^3$, on a $1 mol \cdot L^{-1} = 10^3 mol \cdot m^{-3}$ et $1 mmol \cdot L^{-1} = 1 mol \cdot m^{-3}$.

Pour une solution de chlorure de sodium de concentration c : $[Na^+] = [Cl^-] = c$, donc $\sigma = (\lambda(Na^+) + \lambda(Cl^-)) \cdot c$, ce qui retrouve $\sigma = k \cdot c$ avec $k = \lambda(Na^+) + \lambda(Cl^-)$.

Quelques valeurs à 25 °C :

Ion	λ ($mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)
H_3O^+	35,0
HO^-	19,9
K^+	7,35
Cl^-	7,63
NO_3^-	7,14
Na^+	5,01
Ca^{2+}	11,9
SO_4^{2-}	16,0

Les ions H_3O^+ et HO^- ont des conductivités ioniques molaires bien plus grandes que les autres : la charge s'y transmet par sauts de protons d'une molécule d'eau à la voisine, sans que l'ion lui-même ait à traverser toute la solution. Une solution acide ou basique conduit donc beaucoup mieux qu'une solution saline de même concentration.

Conditions de validité. La loi de Kohlrausch n'est valable que pour des **solutions diluées** (en pratique c inférieure à environ $10^{-2} mol \cdot L^{-1}$). Au-delà, les ions s'entourent d'ions de signe opposé qui freinent leur mouvement, et σ croît moins vite que c . C'est pourquoi on dilue fortement les solutions concentrées (comme le sérum physiologique) avant de les doser.

7. Préparer une gamme d'étalons par dilution

Les étalons s'obtiennent en général par **dilution** d'une **solution mère** de concentration c_0 connue. Lors d'une dilution, la quantité de matière de soluté prélevée se conserve :

$$c_0 \cdot V_0 = c_1 \cdot V_1$$

où V_0 est le volume de solution mère prélevé et V_1 le volume de la solution fille. Le **facteur de dilution** est $F = c_0 / c_1 = V_1 / V_0$ (toujours supérieur à 1).

Protocole : prélever V_0 avec une **pipette jaugée** (précise), l'introduire dans une **fiolle jaugée** de volume V_1 , compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher et homogénéiser. Les éprouvettes graduées et les béchers ne sont pas assez précis pour cela.

On choisit les concentrations de la gamme de façon à **encadrer** la concentration attendue de l'échantillon, en restant dans le domaine de validité de la loi (droite). Si l'échantillon est trop concentré, on le **dilue** d'un facteur connu F avant la mesure, puis on multiplie la concentration trouvée par F .

8. Exploiter une droite d'étalonnage

On reporte les points (c_i ; Y_i) des étalons sur un graphique. Si la loi est vérifiée, les points sont alignés sur une **droite passant par l'origine** (aux erreurs de mesure près). On trace la droite qui passe au plus près des points (à la règle, ou par régression linéaire avec un tableur ou une calculatrice) et on détermine son coefficient directeur k .

Deux façons d'obtenir la concentration de l'échantillon dont on a mesuré Y_e :

- **graphiquement** : on place Y_e sur l'axe des ordonnées, on rejoint la droite horizontalement, puis on lit l'abscisse c_e ;
- **par le calcul** : $c_e = Y_e / k$.

Règles de bonne exploitation :

- l'échantillon doit être mesuré **dans les mêmes conditions** que les étalons (même λ , même cuve, même température, même cellule) ;
- Y_e doit se trouver à l'**intérieur** de la gamme : on n'extrapole pas au-delà du dernier étalon, car rien ne garantit que la proportionnalité y soit encore vraie ;
- un point aberrant (erreur de dilution) s'écarte nettement de la droite : on l'écarte ou on refait l'étalon ;
- si la courbe s'incurve aux fortes concentrations, on ne garde que la partie linéaire.

Enfin, on exprime le résultat sous la forme demandée : concentration en quantité de matière c ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), ou concentration en masse $C_m = c \cdot M$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), où M est la masse molaire de l'espèce, en n'oubliant pas le facteur de dilution éventuel.

	Spectrophotométrie	Conductimétrie
Grandeur mesurée	absorbance A (sans unité)	conductivité σ ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)
Espèces dosables	espèces colorées (ou absorbant en UV)	espèces ioniques
Loi	$A = \epsilon \cdot \ell \cdot c$	$\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$
Forme simple	$A = k \cdot c$	$\sigma = k \cdot c$
Réglage préalable	blanc avec le solvant, choix de λ_{max}	étalonnage de la cellule, température
Validité	solution diluée, limpide, lumière monochromatique	solution diluée, température fixée

Exemples résolus

Exemple 1 : choisir la longueur d'onde et appliquer la loi de Beer-Lambert

Énoncé. Le spectre d'absorption d'une solution de permanganate de potassium présente un maximum à $\lambda_{\max} = 525 \text{ nm}$. À cette longueur d'onde, le coefficient d'absorption molaire de l'ion permanganate MnO_4^- vaut $\epsilon = 2,4 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. a) Justifier la couleur de la solution. b) Dans une cuve de 1,00 cm, une solution donne $A = 0,60$. Calculer sa concentration. c) Quelle fraction de la lumière est transmise ?

Résolution. a) 525 nm appartient au domaine du vert. La solution absorbe le vert et transmet le reste : elle prend la couleur complémentaire du vert, le **magenta** (violet-rose).

b) D'après la loi de Beer-Lambert, $A = \epsilon \cdot \ell \cdot c$, donc : $c = A / (\epsilon \cdot \ell) = 0,60 / (2,4 \times 10^3 \times 1,00) = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette concentration est inférieure à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: la loi est applicable. $c = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

c) $T = 10^{-A} = 10^{-0,60} \approx 0,25$. Environ 25 % de la lumière à 525 nm est transmise.

Exemple 2 : dosage du permanganate dans une solution antiseptique

Énoncé. Une solution antiseptique contient du permanganate de potassium KMnO_4 ($M = 158,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), annoncé à $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. On dispose d'une solution mère de KMnO_4 à $c_0 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On prépare cinq étalons de 50,0 mL et on mesure leur absorbance à 525 nm dans une cuve de 1,00 cm.

$c (10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
A	0,048	0,096	0,144	0,192	0,240

La solution antiseptique, mesurée telle quelle, donne $A = 0,152$. a) Quel volume de solution mère faut-il prélever pour préparer l'étalon à $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? b) Montrer que les mesures vérifient la loi de Beer-Lambert et déterminer k . c) Calculer la concentration en masse de l'antiseptique et la comparer à l'indication.

Résolution. a) Conservation de la quantité de matière lors de la dilution : $c_0 \cdot V_0 = c_1 \cdot V_1$, donc $V_0 = c_1 \cdot V_1 / c_0 = (2,0 \times 10^{-5} \times 50,0) / (2,0 \times 10^{-4}) = 5,0 \text{ mL}$. On prélève **5,0 mL** de solution mère à la pipette jaugée, on les verse dans une fiole jaugée de 50,0 mL et on complète à l'eau distillée.

b) Calculons A / c pour chaque étalon : $0,048 / (2,0 \times 10^{-5}) = 2,4 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, et de même pour les autres points ($0,096 / 4,0 \times 10^{-5} = 2,4 \times 10^3$, etc.). Le rapport est constant : A est proportionnelle à c , les points sont alignés sur une droite passant par l'origine. La loi de Beer-Lambert est vérifiée, avec $k = 2,4 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ce qui correspond à $\epsilon = 2,4 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $\ell = 1,00 \text{ cm}$).

c) $A = 0,152$ est comprise entre 0,144 et 0,192 : la mesure est dans la gamme. $c = A / k = 0,152 / (2,4 \times 10^3) = 6,33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. $C_m = c \cdot M = 6,33 \times 10^{-5} \times 158,0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. $C_m = 1,00 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 10,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, en accord avec l'indication du fabricant.

Exemple 3 : dosage conductimétrique du sérum physiologique

Énoncé. Le sérum physiologique est une solution de chlorure de sodium ($M = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) annoncée à $9,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. On le dilue 20 fois, puis on mesure la conductivité de la solution diluée : $\sigma = 97,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$. On dispose des étalons suivants, à 25 °C :

c (mmol·L ⁻¹)	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
σ (mS·m ⁻¹)	12,6	25,3	50,6	75,8	101

Données : $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Pourquoi diluer le sérum avant la mesure ? b) Retrouver la pente de la droite d'étalonnage à partir de la loi de Kohlrausch. c) Déterminer la concentration en masse du sérum.

Résolution. a) Le sérum non dilué a une concentration voisine de $9,0 / 58,5 \approx 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, bien au-dessus de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: la loi de Kohlrausch n'y est plus valable, et sa conductivité sortirait largement de la gamme d'étalonnage. Dilué 20 fois, il est à environ $7,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, à l'intérieur de la gamme.

b) Pour NaCl, $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = c$, donc $\sigma = (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)) \cdot c = 12,64 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \times c$. Avec c en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = 1 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$), la pente vaut **12,64 mS·m⁻¹ par mmol·L⁻¹** : pour $c = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ on prévoit $\sigma = 12,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$, ce que confirme le tableau.

c) Concentration de la solution diluée : $c_1 = \sigma / k = 97,0 / 12,64 = 7,67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (valeur dans la gamme). Concentration du sérum : $c = 20 \times c_1 = 153 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,153 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Concentration en masse : $C_m = c \cdot M = 0,153 \times 58,5 = 8,98 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. $C_m \approx \mathbf{9,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}}$, conforme à l'indication (soit 0,9 % en masse, la masse volumique étant voisine de $1,0 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Méthodes et pièges

- **Méthode type** : préparer la gamme par dilution (pipette jaugée, fiole jaugée), faire le blanc ou étalonner le conductimètre, mesurer les étalons, vérifier l'alignement des points, déterminer k, mesurer l'échantillon dans les mêmes conditions, calculer $c = Y / k$, puis appliquer le facteur de dilution et la masse molaire.
- Ne confonds pas couleur absorbée et couleur perçue : une solution qui paraît bleue absorbe dans l'orange et le rouge, c'est donc là qu'il faut régler le spectrophotomètre.
- Règle la longueur d'onde sur λ_{max} , pas sur une longueur d'onde où la solution est transparente : tu mesurerai des absorbances quasi nulles, inexploitable.
- Dans la loi de Kohlrausch, les concentrations sont en **mol·m⁻³** : $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1000 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$. Oublier cette conversion donne une conductivité 1000 fois trop petite.
- N'extrapole jamais au-delà du dernier étalon : si la mesure de l'échantillon dépasse la gamme, dilue-le d'un facteur connu et recommence.
- N'oublie pas de multiplier par le facteur de dilution à la fin : c'est l'erreur la plus fréquente dans les corrigés de bac.
- L'absorbance n'a pas d'unité, la transmittance non plus ; ϵ a une unité ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), et $k = \epsilon \cdot \ell$ aussi ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- Une droite d'étalonnage doit passer par l'origine : si ce n'est pas le cas, soupçonne un blanc mal fait ou une espèce parasite qui absorbe ou conduit.
- En conductimétrie, mesure tous les points à la même température : sinon les écarts dus à la température se confondent avec ceux dus à la concentration.

Vers le PASS

En PASS, la spectrophotométrie est partout en biochimie et en physiologie : dosage des protéines, suivi d'une réaction enzymatique par l'apparition ou la disparition du NADH (qui absorbe à 340 nm, avec $\epsilon = 6,22 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), mesures de concentration au laboratoire d'analyses médicales. Les questions portent souvent sur les conditions de validité de Beer-Lambert, l'additivité des absorbances, les conversions d'unités et l'exploitation d'une gamme étalon, parfois sous forme de calculs rapides sans calculatrice. La conductimétrie, elle, prépare la notion d'ions en solution, d'osmolarité et de propriétés des solutions électrolytiques, étudiées avec la solubilité et l'osmose.

Suite en PASS : Solubilité, osmose et mesures optiques

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

- Une solution laisse passer 25 % de la lumière incidente à une longueur d'onde donnée. a) Calculer son absorbance. b) Quelle transmittance correspond à $A = 1,0$? à $A = 2,0$?
- a) Une solution absorbe principalement entre 500 et 560 nm. Quelle est sa couleur ? b) Une solution de diode paraît jaune. Dans quel domaine absorbe-t-elle et à quelle longueur d'onde approximative faut-il régler le spectrophotomètre pour la doser ?
- Une espèce a un coefficient d'absorption molaire $\epsilon = 1,1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à λ_{max} . a) Calculer l'absorbance d'une solution à $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans une cuve de 1,00 cm. b) Que devient-elle dans une cuve de 2,00 cm ? c) Quelle concentration donnerait $A = 1,0$ dans la cuve de 1,00 cm ?
- Une cellule conductimétrique a des plaques de surface $S = 1,0 \text{ cm}^2$ séparées de $L = 1,0 \text{ cm}$. Sous une tension $U = 1,20 \text{ V}$, l'intensité vaut $I = 3,6 \text{ mA}$. a) Calculer la conductance G et la résistance R de la portion de solution. b) En déduire la conductivité σ de la solution en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.
- On donne $\lambda(\text{K}^+) = 7,35 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. a) Calculer la conductivité d'une solution de chlorure de potassium à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. b) Même question à $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. c) Quelle erreur commet-on si l'on garde c en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

Niveau 2 : type bac

- Le bleu brillant (E133, $M = 792,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) colore une boisson. Son spectre présente un maximum à 630 nm. On prépare des étalons et on mesure à 630 nm, cuve de 1,00 cm :

$c (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
A	0,13	0,26	0,39	0,52	0,65

La boisson, diluée 10 fois, donne $A = 0,47$. a) Justifier le choix de 630 nm et la couleur de la boisson (le bleu brillant est le seul colorant). b) Pourquoi a-t-on dilué la boisson ? c) Déterminer la concentration en bleu brillant de la boisson. d) En déduire sa concentration en masse, en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

- On veut doser une solution de sulfate de cuivre(II) par spectrophotométrie à 800 nm (cuve de 1,00 cm).

a) Quelle masse de sulfate de cuivre pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M = 249,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) faut-il dissoudre pour préparer 100,0 mL de solution mère à $c_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? b) Quels volumes de solution mère

faut-il prélever pour préparer 50,0 mL d'étalons à 1,0 ; 2,0 ; 3,0 et $4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$? Nommer la verrerie. c) Les étalons donnent $A = 0,12 ; 0,24 ; 0,36 ; 0,48$. Calculer ϵ . d) L'échantillon donne $A = 0,30$. Déterminer sa concentration.

8. On dose une solution concentrée de chlorure de potassium par conductimétrie, à 25 °C.

c (mmol·L ⁻¹)	0,50	1,0	1,5	2,0
σ (mS·m ⁻¹)	7,5	15,0	22,5	30,0

On dilue la solution inconnue 50 fois ; la solution diluée a une conductivité $\sigma = 18,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$. a) Déterminer le coefficient k de la relation $\sigma = k \cdot c$ et le comparer à $\lambda(\text{K}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)$ (données de l'exercice 5). b) Calculer la concentration de la solution inconnue. c) Pourquoi n'a-t-on pas mesuré directement la solution inconnue ?

9. On étalonne un spectrophotomètre avec une espèce colorée (cuve de 1,00 cm) :

c (mmol·L ⁻¹)	0,10	0,20	0,30	0,40	0,60	0,80
A	0,21	0,42	0,63	0,84	1,15	1,35

a) Délimiter le domaine où la loi de Beer-Lambert est vérifiée et donner k. b) Un échantillon donne $A = 1,30$. Peut-on utiliser cette mesure ? Proposer une solution. c) Dilué 4 fois, l'échantillon donne $A = 0,37$. Calculer sa concentration. d) Calculer ϵ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Niveau 3 : vers le PASS

10. Une boisson verte contient de la tartrazine (jaune, notée T) et du bleu brillant (noté B). On mesure, dans une cuve de 1,00 cm : $A(630 \text{ nm}) = 0,52$ et $A(427 \text{ nm}) = 0,55$. Données : à 630 nm, $\epsilon(\text{B}) = 1,30 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et T n'absorbe pas ; à 427 nm, $\epsilon(\text{T}) = 2,6 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $\epsilon(\text{B}) = 2,0 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

a) Pourquoi la boisson paraît-elle verte ? b) Déterminer la concentration de B. c) En utilisant l'additivité des absorbances, déterminer la concentration de T. d) Quelle erreur relative ferait-on sur la concentration de T en négligeant l'absorption de B à 427 nm ?

11. Données à 25 °C, en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$: $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0$; $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01$; $\lambda(\text{K}^+) = 7,35$; $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63$.

a) Calculer la conductivité d'une solution contenant 2,0 mmol·L⁻¹ de chlorure de sodium et 1,0 mmol·L⁻¹ de chlorure de potassium. b) Comparer les conductivités de solutions d'acide chlorhydrique (H_3O^+ ; Cl^-) et de chlorure de sodium de même concentration 1,0 mmol·L⁻¹. Expliquer la différence. c) Une solution d'acide chlorhydrique a une conductivité de 85,3 mS·m⁻¹. Calculer sa concentration.

12. On étalonne une cellule conductimétrique avec une solution de chlorure de potassium à $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, de conductivité tabulée $\sigma = 0,1413 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ à 25 °C. La cellule mesure alors $G = 1,50 \text{ mS}$.

a) Calculer la constante de cellule L / S. b) Plongée dans une autre solution, la cellule mesure $G = 0,80 \text{ mS}$. Calculer la conductivité de cette solution. c) Calculer la conductivité de la solution étalon prévue par la loi de Kohlrausch (données de l'exercice 5) et l'écart relatif avec la valeur tabulée. Interpréter.

Corrigés

1. a) $T = I / I_0 = 0,25$. $A = -\log T = -\log 0,25 = \log 4 = 0,602$.

$A \approx 0,60$ b) $T = 10^{-A}$. Pour $A = 1,0$: $T = 10^{-1} = 0,10$, soit **10 %** de lumière transmise. Pour $A = 2,0$: $T = 10^{-2} = 0,010$, soit **1 %**. Une augmentation d'une unité d'absorbance divise la lumière transmise par 10.

2. a) Le domaine 500 à 560 nm correspond au vert. La solution absorbe le vert et transmet le reste ; elle prend la couleur complémentaire du vert : **magenta**.

b) La solution paraît jaune : elle absorbe la couleur complémentaire du jaune, c'est-à-dire le **bleu** (et le violet). On règle donc le spectrophotomètre vers le maximum d'absorption, dans le domaine bleu, vers **450 nm environ** (la valeur exacte se lit sur le spectre).

3. a) $A = \epsilon \cdot \ell \cdot c = 1,1 \times 10^4 \times 1,00 \times 3,0 \times 10^{-5} = 0,33$.

$A = 0,33$ b) A est proportionnelle à ℓ : en doublant l'épaisseur, on double l'absorbance. $A = 0,66$. c) $c = A / (\epsilon \cdot \ell) = 1,0 / (1,1 \times 10^4 \times 1,00) = 9,1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. $c \approx 9,1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4. a) $G = I / U = 3,6 \times 10^{-3} / 1,20 = 3,0 \times 10^{-3} \text{ S}$. $R = 1 / G = 1 / (3,0 \times 10^{-3}) = 3,3 \times 10^2 \Omega$.

$G = 3,0 \text{ mS}$; $R \approx 333 \Omega$ b) Conversion en unités SI : $S = 1,0 \text{ cm}^2 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$; $L = 1,0 \text{ cm} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ m}$. $\sigma = G \cdot L / S = 3,0 \times 10^{-3} \times (1,0 \times 10^{-2} / 1,0 \times 10^{-4}) = 3,0 \times 10^{-3} \times 100 = 0,30 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. $\sigma = 0,30 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

5. a) Conversion : $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. $[K^+] = [Cl^-] = c$.

$\sigma = (\lambda(K^+) + \lambda(Cl^-)) \cdot c = (7,35 + 7,63) \times 10^{-3} \times 1,0 = 14,98 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. $\sigma \approx 1,50 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 15,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ b) $c = 2,5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$: $\sigma = 14,98 \times 10^{-3} \times 2,5 = 3,7 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. $\sigma \approx 37 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ (la conductivité est proportionnelle à c : 2,5 fois plus grande). c) En gardant $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ « mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ »}$ dans la formule, on obtiendrait $\sigma = 1,5 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, soit une valeur **1000 fois trop petite**, car $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

6. a) 630 nm est la longueur d'onde du maximum d'absorption : la mesure y est la plus sensible et la moins affectée par une petite erreur de réglage. 630 nm se situe dans le rouge-orange ; la boisson absorbe le rouge-orange et paraît de la couleur complémentaire : **bleue** (cyan).

b) La boisson non diluée aurait une absorbance d'environ 4,7, hors de la gamme d'étalonnage et hors du domaine de mesure fiable de l'appareil (au-delà de $A \approx 2$ presque plus de lumière n'est transmise). On la dilue pour **ramener la mesure dans la gamme**. c) Les rapports A / c valent tous $0,13 \text{ L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$: la loi de Beer-Lambert est vérifiée, $k = 0,13 \text{ L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$. $A = 0,47$ est dans la gamme (entre 0,39 et 0,52).

Solution diluée : $c_1 = A / k = 0,47 / 0,13 = 3,6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Boisson : $c = 10 \times c_1 = 36 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. $c \approx 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d) $C_m = c \cdot M = 3,62 \times 10^{-5} \times 792,8 = 2,87 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. $C_m \approx 29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

7. a) $n = c_0 \cdot V = 5,0 \times 10^{-2} \times 0,1000 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $m = n \cdot M = 5,0 \times 10^{-3} \times 249,7 = 1,25 \text{ g}$.

$m \approx 1,25 \text{ g}$ (chaque mole de sel hydraté apporte une mole d'ions Cu^{2+}). b) $V_0 = c_1 \cdot V_1 / c_0$ avec $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ et $c_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: pour $1,0 \times 10^{-2}$: $V_0 = 1,0 \times 10^{-2} \times 50,0 / 5,0 \times 10^{-2} = 10,0 \text{ mL}$; de même 20,0 mL, 30,0 mL et 40,0 mL. $V_0 = 10,0$; **20,0** ; **30,0** ; **40,0 mL**, prélevés à la pipette jaugée (ou à la burette graduée pour plus de souplesse) et complétés dans une fiole jaugée de 50,0 mL. c) $A / c = 0,12 / 1,0 \times 10^{-2} = 12 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour tous les points. Avec $\ell = 1,00 \text{ cm}$: $\epsilon = k / \ell$. $\epsilon = 12 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (valeur faible, typique de l'ion cuivre(II), d'où les concentrations élevées utilisées). d) $c = A / k = 0,30 / 12 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur comprise dans la gamme. $c = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

8. a) $\sigma / c = 7,5 / 0,50 = 15,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ par $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, identique pour tous les points : **$k = 15,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$** . Avec la loi de Kohlrausch, et $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$: $k = \lambda(K^+) + \lambda(Cl^-) = 14,98 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, soit **14,98 mS·m⁻¹ par mmol·L⁻¹**. Les deux valeurs concordent.

b) Solution diluée : $c_1 = \sigma / k = 18,6 / 15,0 = 1,24 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (dans la gamme). Solution inconnue : $c = 50 \times 1,24 = 62,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. $c = 6,20 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ c) Non diluée, la solution est à $6,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: la loi de Kohlrausch n'y est plus valable (solution trop concentrée) et sa conductivité, voisine de $0,9 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ d'après la droite, serait très loin au-delà du dernier étalon. **On n'extrapole pas : on dilue.**

9. a) Pour les quatre premiers points, $A / c = 2,1 \text{ L}\cdot\text{mmol}^{-1}$ ($0,21 / 0,10 = 0,84 / 0,40 = 2,1$). Pour $c = 0,60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, on attendrait 1,26 et on mesure 1,15 ; pour 0,80, on attendrait 1,68 et on mesure 1,35 : la courbe s'incurve. **Domaine linéaire : $c \leq 0,40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $k = 2,1 \text{ L}\cdot\text{mmol}^{-1}$.**

b) $A = 1,30$ est en dehors du domaine linéaire (au-delà de 0,84) : **on ne peut pas utiliser** la relation $A = k \cdot c$. On dilue l'échantillon d'un facteur connu pour ramener A dans la zone linéaire. c) Solution diluée : $c_1 = 0,37 / 2,1 = 0,176 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Échantillon : $c = 4 \times 0,176 = 0,705 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. $c \approx 0,70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = 7,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d) $k = 2,1 \text{ L}\cdot\text{mmol}^{-1} = 2,1 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. $\varepsilon = k / \ell = 2,1 \times 10^3 / 1,00$. $\varepsilon = 2,1 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

10. a) La tartrazine absorbe dans le bleu (427 nm) et transmet le jaune ; le bleu brillant absorbe le rouge-orange (630 nm) et transmet le bleu. Le mélange absorbe à la fois le bleu-violet et le rouge-orange : la lumière transmise est surtout **verte**.

b) À 630 nm, seul B absorbe : $A = \varepsilon(B) \cdot \ell \cdot c(B)$, donc $c(B) = 0,52 / (1,30 \times 10^5 \times 1,00) = 4,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $c(B) = 4,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ c) À 427 nm, les absorbances s'ajoutent : $A = \varepsilon(T) \cdot \ell \cdot c(T) + \varepsilon(B) \cdot \ell \cdot c(B)$. Contribution de B : $2,0 \times 10^3 \times 1,00 \times 4,0 \times 10^{-6} = 0,008$. Contribution de T : $0,55 - 0,008 = 0,542$. $c(T) = 0,542 / (2,6 \times 10^4 \times 1,00) = 2,08 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $c(T) \approx 2,1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d) En négligeant B : $c'(T) = 0,55 / 2,6 \times 10^4 = 2,12 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Écart relatif : $(2,12 - 2,08) / 2,08 \approx 0,015$. **Erreur d'environ 1,5 %**, faible ici car B absorbe peu à 427 nm ; elle serait importante si les bandes se recouvraient davantage.

11. a) Concentrations en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$: $[\text{Na}^+] = 2,0$; $[\text{K}^+] = 1,0$; $[\text{Cl}^-] = 2,0 + 1,0 = 3,0$.

$\sigma = 5,01 \times 2,0 + 7,35 \times 1,0 + 7,63 \times 3,0 = 10,02 + 7,35 + 22,89 = 40,26 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$. $\sigma \approx 40,3 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ b) Acide chlorhydrique : $\sigma = (35,0 + 7,63) \times 1,0 = 42,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$. Chlorure de sodium : $\sigma = (5,01 + 7,63) \times 1,0 = 12,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$. **L'acide conduit environ 3,4 fois mieux**, car l'ion H_3O^+ a une conductivité ionique molaire très élevée : la charge se transmet par sauts de protons entre molécules d'eau. c) $\sigma = (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)) \cdot c$, donc $c = 85,3 / 42,63 = 2,00 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$. $c = 2,00 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

12. a) $G = \sigma \cdot S / L$, donc $L / S = \sigma / G = 0,1413 / (1,50 \times 10^{-3}) = 94,2 \text{ m}^{-1}$.

$L / S \approx 94,2 \text{ m}^{-1}$ b) $\sigma = G \cdot (L / S) = 0,80 \times 10^{-3} \times 94,2 = 7,5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. $\sigma \approx 7,5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} = 75 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ c) $c = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 10,0 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$. $\sigma(\text{Kohlrausch}) = 14,98 \times 10^{-3} \times 10,0 = 0,1498 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Écart relatif : $(0,1498 - 0,1413) / 0,1413 = 0,060$. **Écart d'environ 6 %** : la valeur réelle est plus faible que la prévision. À $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on atteint la limite de validité de la loi de Kohlrausch : les interactions entre ions freinent leur déplacement. C'est pourquoi les dosages conductimétriques se font sur des solutions plus diluées.

Titrages avec suivi colorimétrique

COURS • C05 • PREMIÈRE

Spécialité de première, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	6
Méthodes et pièges	7
Vers le PASS	8
Exercices	8
Corrigés	10

Ce que tu dois savoir faire

- Distinguer un titrage d'un dosage par étalonnage et nommer les solutions titrée et titrante.
- Citer les qualités attendues d'une réaction support de titrage et écrire son équation à partir des demi-équations électroniques.
- Décrire et justifier le montage et le protocole d'un titrage (verrerie, titrage rapide puis précis).
- Définir l'équivalence et la relier au changement de réactif limitant et aux proportions stœchiométriques.
- Établir la relation entre les quantités de matière de réactifs à l'équivalence, quels que soient les nombres stœchiométriques.
- Établir la composition du système avant et après l'équivalence à l'aide d'un tableau d'avancement.
- Expliquer ou prévoir le changement de couleur observé à l'équivalence (espèce colorée ou indicateur de fin de réaction).
- Exploiter un titrage pour déterminer une quantité de matière, une concentration, une masse ou un pourcentage massique.
- Tenir compte d'une dilution préalable et discuter la précision du résultat.

Cours

1. Qu'est-ce qu'un titrage ?

Titrer une espèce chimique A en solution, c'est déterminer sa quantité de matière (ou sa concentration) en la faisant réagir avec une espèce B dont on connaît précisément la concentration. On ajoute B progressivement jusqu'à ce que A soit entièrement consommée, et l'on mesure le volume de B qu'il a fallu verser.

Vocabulaire :

- la **solution titrée** contient l'espèce à titrer A ; on en prélève un volume précis, la **prise d'essai** V_A , placée dans un bécher ou un erlenmeyer ;
- la **solution titrante** contient le réactif titrant B, de concentration c_B connue ; elle est placée dans une **burette graduée** ;
- la **réaction support du titrage** est la réaction entre A et B.

À la différence d'un dosage par étalonnage, un titrage est **destructif** : l'espèce titrée est consommée. En échange, il ne nécessite pas de gamme d'étalons et peut être très précis, puisqu'il repose sur une mesure de volume.

2. La réaction support du titrage

La réaction choisie doit être :

- **totale** : le réactif limitant disparaît entièrement, sinon il resterait de l'espèce titrée à l'équivalence ;
- **rapide** : chaque goutte versée doit réagir aussitôt, sinon on dépasserait l'équivalence sans le voir ;
- **unique** (ou sélective) : le titrant ne doit réagir qu'avec l'espèce titrée, sinon on consommerait du titrant pour autre chose.

En Première, les réactions support sont le plus souvent des **réactions d'oxydoréduction**. Rappels :

- un **oxydant** est une espèce capable de capter un ou plusieurs électrons ; un **réducteur** est une espèce capable d'en céder ;
- un **couple oxydant / réducteur** se décrit par une **demi-équation électronique** : $\text{oxydant} + n e^- = \text{réducteur}$;
- une réaction d'oxydoréduction est un transfert d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant d'un autre couple. Pour écrire son équation, on multiplie les demi-équations de façon à **égaliser le nombre d'électrons échangés**, puis on les additionne (les électrons disparaissent du bilan).

Exemple : titrage des ions fer(II) par les ions permanganate en milieu acide.

- Couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- Couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$: $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$ (à multiplier par 5)

Bilan : $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Vérification : éléments conservés (1 Mn, 5 Fe, 4 O, 8 H de chaque côté) et charges conservées ($-1 + 10 + 8 = 17$ à gauche ; $2 + 15 = 17$ à droite).

Autres réactions support classiques :

- diiode et ions thiosulfate : $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- eau oxygénée et ions permanganate : $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$
- acide ascorbique (vitamine C) et diiode : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$

On rencontre aussi des titrages acido-basiques (étudiés en détail en Terminale), par exemple celui d'un acide par les ions hydroxyde : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$.

Les ions H^+ (ou l'acide sulfurique qui les apporte) sont introduits **en excès** dans les titrages par le permanganate : ils ne limitent jamais la réaction et n'interviennent pas dans la relation à l'équivalence.

3. Montage et protocole

Déroulement d'un titrage colorimétrique

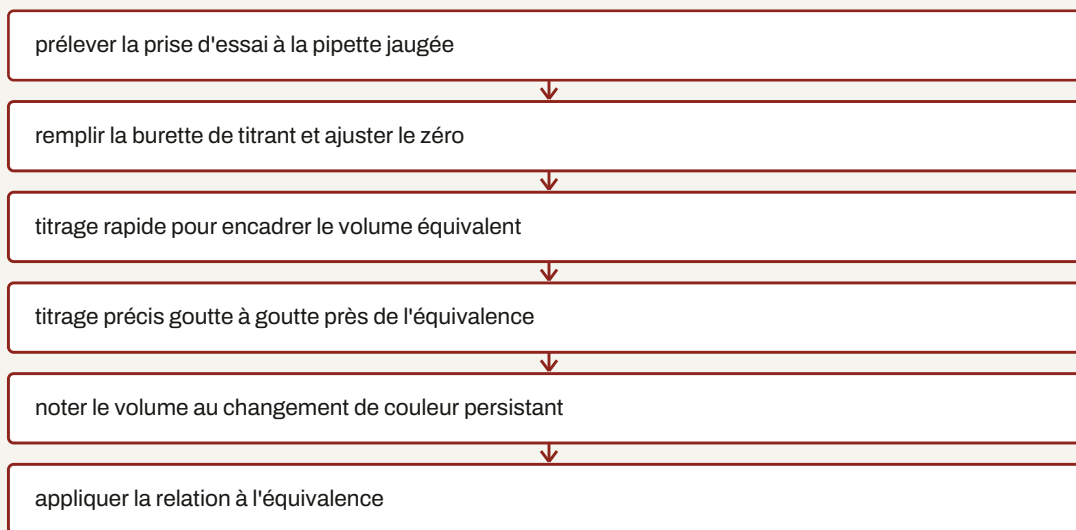


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Le montage comprend : une burette graduée (souvent 25 mL, graduée au 0,05 mL ou au 0,1 mL) fixée sur un support, un bécher ou un erlenmeyer contenant la prise d'essai, un agitateur magnétique avec son barreau aimanté, et un fond blanc (feuille de papier) pour bien voir les changements de couleur.

Points de protocole et leur justification :

- la prise d'essai est prélevée à la **pipette jaugée**, car sa valeur entre directement dans le calcul ;
- la burette est **rincée avec la solution titrante** (et non à l'eau, qui la diluerait), remplie, débarrassée de toute bulle d'air sous le robinet, puis ajustée au zéro, la lecture se faisant le regard au niveau du bas du ménisque ;
- on peut ajouter de l'eau distillée dans le bécher pour immerger une sonde ou mieux agiter : cela ne change pas la **quantité de matière** d'espèce titrée, donc pas le volume équivalent ;
- un premier **titrage rapide** (ajouts de 1 mL) permet d'encadrer le volume équivalent ; un second **titrage précis**, mené goutte à goutte à l'approche de ce volume, permet de le déterminer à une goutte près (environ 0,05 mL).

4. L'équivalence

On considère la réaction support $A + b B \rightarrow \text{produits}$, où A est l'espèce titrée et B l'espèce titrante.

Définition. L'**équivalence** est atteinte lorsque les réactifs A et B ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques** de la réaction support. Le volume de solution titrante versé à ce moment est le **volume équivalent**, noté V_E .

À l'équivalence, les deux réactifs sont entièrement consommés : il n'en reste ni l'un ni l'autre. L'équivalence correspond à un **changement de réactif limitant** :

- **avant l'équivalence**, chaque goutte de titrant B est entièrement consommée : **B est le réactif limitant**, il reste de l'espèce titrée A dans le bécher ;

- après l'équivalence, A a entièrement disparu : A est le réactif limitant, le titrant B ajouté ne réagit plus et s'accumule dans le bécher.

État du bécher après un ajout de titrant

volume versé inférieur à V_E : titrant limitant, il reste de l'espèce titrée

volume versé supérieur à V_E : espèce titrée limitante, le titrant s'accumule

Repères complémentaires, sans séquence causale

Évolution qualitative des quantités de matière en fonction du volume V de titrant versé :

- la quantité d'espèce titrée A décroît linéairement avec V jusqu'à s'annuler à V_E , puis reste nulle ;
- la quantité de titrant B dans le bécher reste nulle jusqu'à V_E , puis croît linéairement ;
- la quantité de chaque produit croît linéairement jusqu'à V_E , puis reste constante.

C'est ce changement brutal de comportement à V_E qui permet de repérer l'équivalence : une espèce disparaît, ou une autre apparaît, et si elle est colorée, la couleur du milieu change.

5. La relation à l'équivalence

Établissement. Notons n_A la quantité d'espèce titrée initialement présente dans la prise d'essai et $n_{B,E} = c_B \cdot V_E$ la quantité de titrant versée à l'équivalence. Faisons un tableau d'avancement à l'équivalence :

État	Avancement	a A	b B
initial	0	n_A	$n_{B,E}$
final	$x_{\max}$	$n_A - a \cdot x_{\max}$	$n_{B,E} - b \cdot x_{\max}$

À l'équivalence, les deux réactifs sont épuisés en même temps : $n_A - a \cdot x_{\max} = 0$ et $n_{B,E} - b \cdot x_{\max} = 0$, donc $x_{\max} = n_A / a = n_{B,E} / b$.

Relation à l'équivalence : $n_A / a = n_{B,E} / b$, soit $c_A \cdot V_A / a = c_B \cdot V_E / b$.

On en déduit la concentration de l'espèce titrée :

$$c_A = (a / b) \cdot c_B \cdot V_E / V_A$$

Pour la réaction $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightarrow \dots$, avec Fe^{2+} titrée et MnO_4^- titrant : $n(\text{Fe}^{2+}) / 5 = n(\text{MnO}_4^-)_E / 1$, soit $n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot c(\text{MnO}_4^-) \cdot V_E$. Il faut 5 ions fer(II) pour consommer un ion permanganate.

Le piège des coefficients. Les nombres stœchiométriques divisent la quantité de matière de leur propre espèce. Une vérification simple : l'espèce dont le coefficient est le plus grand est celle dont il faut la plus grande quantité. Dans l'exemple, il faut plus de Fe^{2+} que de MnO_4^- , ce qui est bien le cas avec $n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot n(\text{MnO}_4^-)$.

6. Repérer l'équivalence par un changement de couleur

Dans un titrage **colorimétrique**, on repère l'équivalence à l'œil, grâce à un changement de couleur du milieu réactionnel. Trois situations se présentent.

- a) **Le titrant est la seule espèce colorée.** C'est le cas du permanganate (violet) qui titre des ions fer(II), de l'eau oxygénée ou de l'acide oxalique (tous incolores ou presque, comme les produits Mn^{2+} et, à faible concentration, Fe^{3+}). Avant l'équivalence, chaque goutte violette se décolore aussitôt, car MnO_4^- est consommé. Juste après l'équivalence, MnO_4^- n'est plus consommé : **la première goutte en excès donne une teinte rose-violet persistante.** L'équivalence est repérée par l'apparition d'une coloration.
- b) **L'espèce titrée est la seule espèce colorée.** C'est le cas du diiode (jaune à brun) titré par les ions thiosulfate (incolores), les produits I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ étant incolores. La couleur s'atténue au fil des ajouts et **disparaît à l'équivalence**, quand le dernier diiode est consommé. L'équivalence est repérée par la **disparition** d'une coloration.
- c) **Aucune espèce n'est assez colorée : on ajoute un indicateur.** Un **indicateur de fin de réaction** est une espèce introduite en très petite quantité, dont la couleur change quand l'un des réactifs disparaît ou apparaît. Deux exemples :
- **l'empois d'amidon** (ou le thiodène) forme avec le diiode un complexe **bleu foncé** très intense, visible à des concentrations où le diiode seul serait presque incolore. Dans le titrage du diiode par le thiosulfate, on l'ajoute près de l'équivalence, quand la solution est jaune pâle : le bleu disparaît net à l'équivalence. Dans le titrage de la vitamine C par le diiode, le bleu apparaît à la première goutte de diiode en excès ;
 - un **indicateur coloré acido-basique** (phénolphthaléine, bleu de bromothymol) change de couleur dans une zone de pH appelée zone de virage. On le choisit de façon que ce changement se produise au voisinage de l'équivalence. La phénolphthaléine, par exemple, est incolore en milieu acide et rose en milieu nettement basique : dans le titrage d'un acide par les ions hydroxyde, la solution devient rose dès que HO^- est en excès.

La couleur doit **persister** quelques secondes sous agitation : une teinte qui apparaît puis disparaît signale seulement un excès local de titrant à l'endroit où tombe la goutte.

Un indicateur est introduit en quantité très faible (quelques gouttes) : la quantité de titrant qu'il consomme est négligeable devant celle qui réagit avec l'espèce titrée.

7. Exploiter un titrage

Les étapes de l'exploitation sont toujours les mêmes :

- étape 1 : écrire l'équation de la réaction support (à partir des demi-équations si nécessaire) ;
- étape 2 : calculer la quantité de titrant versée à l'équivalence : $n_{B,E} = c_B \cdot V_E$;
- étape 3 : appliquer la relation à l'équivalence pour obtenir n_A dans la prise d'essai ;
- étape 4 : en déduire la concentration $c_A = n_A / V_A$;
- étape 5 : remonter, si besoin, à la solution d'origine (facteur de dilution, rapport entre le volume total et la prise d'essai) ;
- étape 6 : convertir en masse ($m = n \cdot M$), en concentration en masse ($C_m = c \cdot M$) ou en pourcentage massique, selon la question.

Dilution préalable. Si la solution d'origine est trop concentrée, le volume équivalent dépasserait celui de la burette. On la dilue d'un facteur F connu avant de titrer, puis on multiplie la concentration trouvée par F .

Prise d'essai et volume total. Si un solide (comprimé, poudre) est dissous dans une fiole jaugée de volume V_{tot} et qu'on titre une prise d'essai V_A , la quantité totale vaut $n_{\text{tot}} = n_A \cdot V_{\text{tot}} / V_A$.

Précision. Le volume équivalent est connu à une goutte près, soit environ 0,05 mL. L'incertitude relative sur V_E vaut donc environ $0,05 / V_E : 0,5 \%$ pour $V_E = 10$ mL, mais 5% pour $V_E = 1$ mL. On choisit donc les concentrations et la prise d'essai de façon que V_E soit compris environ entre 10 mL et 20 mL (pour une burette de 25 mL). On compare enfin le résultat à une valeur de référence par un écart relatif : $| \text{valeur mesurée} - \text{valeur de référence} | / \text{valeur de référence}$.

Composition du système à un instant quelconque. Pour un volume V de titrant versé, on calcule $n_B = c_B \cdot V$, on identifie le réactif limitant (B si $V < V_E$, A si $V > V_E$), on calcule x_{max} , puis les quantités finales de chaque espèce. Les espèces spectatrices (ions qui ne réagissent pas, H^+ en excès) ne sont pas prises en compte dans la relation, mais elles sont présentes dans le bécher.

Exemples résolus

Exemple 1 : titrage des ions fer(II) par le permanganate

Énoncé. On titre $V_A = 20,0$ mL d'une solution d'ions fer(II), acidifiée par de l'acide sulfurique, par une solution de permanganate de potassium de concentration $c = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume équivalent vaut $V_E = 12,5$ mL. a) Comment repère-t-on l'équivalence ? b) Déterminer la concentration en ions fer(II) de la solution titrée.

Résolution. a) MnO_4^- est la seule espèce colorée (violette). Avant l'équivalence, il est le réactif limitant et se décolore dès qu'il tombe dans le bécher. Après l'équivalence, Fe^{2+} a disparu, MnO_4^- n'est plus consommé : l'équivalence est repérée par l'apparition d'une teinte rose-violet persistante.

b) Réaction support : $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Quantité de titrant versée à l'équivalence : $n(\text{MnO}_4^-)_E = c \cdot V_E = 2,00 \times 10^{-2} \times 12,5 \times 10^{-3} = 2,50 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Relation à l'équivalence : $n(\text{Fe}^{2+}) / 5 = n(\text{MnO}_4^-)_E / 1$, donc $n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \times 2,50 \times 10^{-4} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Concentration : $c(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{Fe}^{2+}) / V_A = 1,25 \times 10^{-3} / 20,0 \times 10^{-3} = 6,25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. $c(\text{Fe}^{2+}) = 6,25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Exemple 2 : masse de vitamine C dans un comprimé

Énoncé. Un comprimé de vitamine C est annoncé à 500 mg d'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ($M = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). On le dissout dans une fiole jaugée de 200,0 mL. On prélève $V_A = 10,0$ mL de cette solution, on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon et on titre par une solution de diiode à $c = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La solution devient bleue de façon persistante pour $V_E = 14,0$ mL. Réaction support : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$. a) Expliquer l'apparition de la couleur bleue. b) Calculer la masse d'acide ascorbique dans le comprimé et la comparer à l'indication.

Résolution. a) Avant l'équivalence, le diiode versé est le réactif limitant : il est entièrement consommé, le milieu reste incolore. Après l'équivalence, l'acide ascorbique a disparu ; le diiode en excès forme avec l'amidon un complexe bleu foncé. **La première goutte de diiode en excès fait apparaître la couleur bleue.**

b) $n(\text{I}_2)_E = c \cdot V_E = 1,00 \times 10^{-2} \times 14,0 \times 10^{-3} = 1,40 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Coefficients 1 et 1 : $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$ dans la prise d'essai = $1,40 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Dans la fiole de 200,0 mL (20 fois le volume de la prise d'essai) : $n_{\text{tot}} = 1,40 \times 10^{-4} \times 200,0 / 10,0 = 2,80 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Masse : $m = n_{\text{tot}} \cdot M = 2,80 \times 10^{-3} \times 176 = 0,493 \text{ g}$. **$m \approx 493$**

mg. Écart relatif : $|493 - 500| / 500 = 1,4 \%$, compatible avec l'indication du fabricant.

Exemple 3 : composition du système avant et après l'équivalence

Énoncé. Un bécher contient $n_0 = 5,0 \times 10^{-4}$ mol de diiode. On le titre par une solution de thiosulfate de sodium à $c = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Réaction support : $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. a) Calculer le volume équivalent. b) Établir la composition du système (I_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) après ajout de 6,0 mL puis de 12,0 mL de titrant, et préciser la couleur du milieu.

Résolution. a) Relation à l'équivalence : $n(\text{I}_2) / 1 = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{E}} / 2$, donc $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{E}} = 2 \times 5,0 \times 10^{-4} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $V_{\text{E}} = n / c = 1,0 \times 10^{-3} / 0,100 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ L}$. $V_{\text{E}} = 10,0 \text{ mL}$

b) Pour $V = 6,0 \text{ mL}$ (avant l'équivalence) : $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{versée}} = 0,100 \times 6,0 \times 10^{-3} = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Le thiosulfate est limitant : $x_{\text{max}} = 6,0 \times 10^{-4} / 2 = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

Espèce	I_2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	I^-	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
quantité finale (mol)	$5,0 \times 10^{-4} - 3,0 \times 10^{-4} = 2,0 \times 10^{-4}$	0	$2 \times 3,0 \times 10^{-4} = 6,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$

Il reste du diiode : **le milieu est encore jaune-brun.**

Pour $V = 12,0 \text{ mL}$ (après l'équivalence) : $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{versée}} = 1,20 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Le diiode est limitant : $x_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

Espèce	I_2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	I^-	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
quantité finale (mol)	0	$1,20 \times 10^{-3} - 2 \times 5,0 \times 10^{-4} = 2,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-4}$

Le diiode a disparu, les autres espèces sont incolores : **le milieu est incolore.** On vérifie que les quantités de produits n'augmentent plus après l'équivalence (x_{max} est fixé par le diiode).

Méthodes et pièges

- **Méthode type** : équation de la réaction support, $n_{\text{titrant}} = c \cdot V_{\text{E}}$, relation à l'équivalence $n_{\text{A}} / a = n_{\text{B,E}} / b$, concentration dans la prise d'essai, puis retour à la solution d'origine (dilution, volume de la fiole) et conversion en masse.
- Écris la relation à l'équivalence avec les quantités de matière divisées par **leur propre** coefficient, et vérifie-la par le bon sens : l'espèce au plus grand coefficient est celle dont il faut le plus.
- N'oublie pas de convertir les volumes en litres quand c est en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $12,5 \text{ mL} = 12,5 \times 10^{-3} \text{ L}$.
- L'eau ajoutée dans le bécher ne change pas V_{E} ; en revanche, rincer la burette à l'eau dilue le titrant et fausse le résultat.
- Ne confonds pas « équivalence » et « fin du titrage » : à l'équivalence, il ne reste aucun des deux réactifs, pas un excès de titrant. Le changement de couleur se voit à la goutte qui suit.
- Dans un titrage par le permanganate, la couleur doit persister : une décoloration lente au début peut tromper si l'on verse trop vite.
- Les ions H^+ sont en excès : ils n'apparaissent pas dans la relation à l'équivalence.

- Si l'énoncé fait dissoudre un comprimé dans une fiole puis titrer une prise d'essai, multiplie par le rapport $V_{\text{fiole}} / V_{\text{prise}}$ pour revenir au comprimé entier.
- Choisis des concentrations qui donnent V_E entre 10 et 20 mL environ : un volume équivalent de 1 ou 2 mL donne une incertitude relative trop grande.

Vers le PASS

En PASS, les titrages reviennent en chimie générale avec les **titrages acido-basiques** suivis par pH-métrie (courbes de titrage, demi-équivalence, solutions tampons, acides polyfonctionnels comme l'acide phosphorique ou les acides aminés), et dans les méthodes de biochimie. Le raisonnement de ce chapitre reste le socle : relation à l'équivalence avec les bons coefficients, changement de réactif limitant, conversions rapides entre volumes, concentrations et masses. Les QCM de PASS testent souvent un titrage indirect (en retour), une dilution oubliée ou un coefficient stœchiométrique mal placé, avec des valeurs numériques choisies pour un calcul mental.

Suite en PASS : Tampons, polyacides et dosages

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

- Pour chaque réaction support, écrire la relation à l'équivalence (A titrée, B titrant) :
 a) I_2 (titrée) + $2 S_2O_3^{2-}$ (titrant) $\rightarrow 2 I^- + S_4O_6^{2-}$ b) MnO_4^- (titrant) + $5 Fe^{2+}$ (titrée) + $8 H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5 Fe^{3+} + 4 H_2O$ c) $2 MnO_4^-$ (titrant) + $5 H_2O_2$ (titrée) + $6 H^+ \rightarrow 2 Mn^{2+} + 5 O_2 + 8 H_2O$ d) $Cr_2O_7^{2-}$ (titrant) + $6 Fe^{2+}$ (titrée) + $14 H^+ \rightarrow 2 Cr^{3+} + 6 Fe^{3+} + 7 H_2O$
- On titre $V_A = 10,0$ mL d'une solution d'ions fer(II) par une solution de permanganate à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Le volume équivalent vaut 8,0 mL. Calculer la concentration en ions fer(II).
- On titre $V_A = 20,0$ mL d'une solution de diiode par une solution de thiosulfate de sodium à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Le volume équivalent vaut 16,0 mL. Calculer la concentration en diiode.
- Prévoir la couleur du milieu avant et après l'équivalence dans chacun des titrages suivants, et dire comment on repère l'équivalence :
 a) ions fer(II) titrés par le permanganate ; b) diiode titré par le thiosulfate, sans indicateur ; c) vitamine C titrée par le diiode, en présence d'empois d'amidon.
- Les couples MnO_4^- / Mn^{2+} et O_2 / H_2O_2 interviennent dans le titrage de l'eau oxygénée par le permanganate en milieu acide.
 a) Écrire les deux demi-équations électroniques. b) En déduire l'équation de la réaction support et vérifier la conservation des charges.

Niveau 2 : type bac

- On veut vérifier la concentration d'une eau oxygénée commerciale. On la dilue 10 fois, puis on titre $V_A = 10,0$ mL de solution diluée, acidifiée, par une solution de permanganate de potassium à $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Le volume équivalent vaut $V_E = 17,6$ mL. Réaction support : celle de l'exercice 5.
 a) Comment repère-t-on l'équivalence ? b) Calculer la concentration en H_2O_2 de la solution diluée, puis de l'eau oxygénée commerciale. c) En déduire sa concentration en masse ($M(H_2O_2) = 34,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

7. Une solution antiseptique contient du diiode. On en titre $V_A = 10,0$ mL par une solution de thiosulfate de sodium à $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume équivalent vaut 12,4 mL.

a) Écrire l'équation de la réaction support à partir des couples I_2 / I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. b) Pourquoi ajoute-t-on de l'empois d'amidon lorsque la solution devient jaune pâle ? Quel changement de couleur observe-t-on alors à l'équivalence ? c) Calculer la concentration en diiode et la concentration en masse ($M(\text{I}_2) = 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

8. On titre, à chaud, une solution contenant $n_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ par une solution de permanganate à $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Réaction support : $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ (H^+ en excès). a) Calculer le volume équivalent. b) Établir la quantité de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, MnO_4^- , Mn^{2+} et CO_2 après ajout de 10,0 mL de titrant. Quelle est la couleur du milieu ? c) Même question après ajout de 25,0 mL.

9. On titre l'acide éthanoïque d'un vinaigre. Le vinaigre est dilué 10 fois ; on titre $V_A = 10,0$ mL de solution diluée par une solution d'hydroxyde de sodium à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en présence de phénolphthaléine. La solution devient rose de façon persistante pour $V_E = 12,0$ mL.

Réaction support : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$. a) Pourquoi a-t-on dilué le vinaigre (burette de 25 mL) ? b) Calculer la concentration en acide éthanoïque du vinaigre. c) En déduire sa concentration en masse ($M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et la masse d'acide contenue dans 100 mL de vinaigre.

Niveau 3 : vers le PASS

10. Titration en retour. On dissout un échantillon contenant de l'acide ascorbique ($M = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), puis on ajoute 20,0 mL de solution de diiode à $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (en excès). Le diiode restant est ensuite titré par une solution de thiosulfate à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $V_E = 8,6$ mL.

Réactions : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$; $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. a) Calculer la quantité de diiode introduite. b) Calculer la quantité de diiode restant après la réaction avec l'acide ascorbique. c) En déduire la masse d'acide ascorbique dans l'échantillon. d) Donner un intérêt d'un titrage en retour.

11. Un élève veut titrer 10,0 mL d'une solution d'ions fer(II) de concentration voisine de $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution de permanganate à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (burette de 25 mL graduée au 0,05 mL).

a) Prévoir le volume équivalent. b) Estimer l'incertitude relative sur V_E si on le lit à une goutte près (0,05 mL). Conclure. c) Proposer une modification du protocole et évaluer la nouvelle incertitude relative. d) Pourrait-on plutôt augmenter la prise d'essai ? Quelle limite rencontrerait-on ?

12. Un comprimé contenant du sulfate de fer(II) est annoncé à 80 mg de fer. On le dissout en milieu acide dans une fiole jaugée de 100,0 mL. On titre 20,0 mL de cette solution par du permanganate à $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $V_E = 5,7$ mL. Donnée : $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Calculer la masse de fer dans le comprimé. b) Dire si chaque affirmation est vraie ou fausse, en justifiant : (1) Avec une prise d'essai de 10,0 mL, le volume équivalent aurait été de 2,85 mL. (2) L'acide sulfurique est le réactif titrant. (3) Si une partie des ions fer(II) s'est oxydée à l'air en ions fer(III) avant le titrage, la masse de fer trouvée est sous-estimée. (4) À l'équivalence, le bécher contient des ions permanganate en excès.

Corrigés

1. On applique $n_A / a = n_{B,E} / b$.

a) $n(I_2) = n(S_2O_3^{2-})_E / 2$ b) $n(Fe^{2+}) / 5 = n(MnO_4^-)_E$, soit $n(Fe^{2+}) = 5 \cdot n(MnO_4^-)_E$ c) $n(H_2O_2) / 5 = n(MnO_4^-)_E / 2$, soit $n(H_2O_2) = (5/2) \cdot n(MnO_4^-)_E$ d) $n(Fe^{2+}) / 6 = n(Cr_2O_7^{2-})_E$, soit $n(Fe^{2+}) = 6 \cdot n(Cr_2O_7^{2-})_E$

2. $n(MnO_4^-)_E = 1,0 \times 10^{-2} \times 8,0 \times 10^{-3} = 8,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

$n(Fe^{2+}) = 5 \times 8,0 \times 10^{-5} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$. $c(Fe^{2+}) = 4,0 \times 10^{-4} / 10,0 \times 10^{-3} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. $c(Fe^{2+}) = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

3. $n(S_2O_3^{2-})_E = 5,0 \times 10^{-2} \times 16,0 \times 10^{-3} = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

$n(I_2) = n(S_2O_3^{2-})_E / 2 = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$. $c(I_2) = 4,0 \times 10^{-4} / 20,0 \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. $c(I_2) = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

4. a) Avant l'équivalence, le permanganate versé est consommé : milieu quasi incolore (légèrement jaune à cause des ions Fe^{3+}). Après, MnO_4^- s'accumule : milieu rose-violet. **Équivalence : apparition d'une teinte rose-violet persistante.**

b) Avant l'équivalence, il reste du diiode : milieu jaune-brun qui pâlit. Après, tout le diiode est consommé et les autres espèces sont incolores. **Équivalence : disparition de la couleur jaune.** c) Avant l'équivalence, le diiode versé est consommé par la vitamine C : milieu incolore. Après, le diiode en excès forme avec l'amidon un complexe bleu. **Équivalence : apparition d'une couleur bleue persistante.**

5. a) $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- = Mn^{2+} + 4 H_2O$ (réduction de l'oxydant MnO_4^-) ;

$H_2O_2 = O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$ (oxydation du réducteur H_2O_2). b) Pour échanger 10 électrons, on multiplie la première par 2 et la seconde par 5 : $2 MnO_4^- + 16 H^+ + 10 e^- + 5 H_2O_2 \rightarrow 2 Mn^{2+} + 8 H_2O + 5 O_2 + 10 H^+ + 10 e^-$. On simplifie les électrons et 10 H^+ de chaque côté : $2 MnO_4^- + 5 H_2O_2 + 6 H^+ \rightarrow 2 Mn^{2+} + 5 O_2 + 8 H_2O$ Charges : à gauche $2 \times (-1) + 6 \times (+1) = +4$; à droite $2 \times (+2) = +4$. Conservées. (Éléments : 2 Mn ; O : $8 + 10 = 18$ et $10 + 8 = 18$; H : $10 + 6 = 16$ et 16.)

6. a) MnO_4^- est la seule espèce colorée : l'équivalence est repérée par l'apparition d'une teinte rose-violet persistante.

b) $n(MnO_4^-)_E = 2,00 \times 10^{-2} \times 17,6 \times 10^{-3} = 3,52 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Relation : $n(H_2O_2) / 5 = n(MnO_4^-)_E / 2$, donc $n(H_2O_2) = (5/2) \times 3,52 \times 10^{-4} = 8,80 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Solution diluée : $c_1 = 8,80 \times 10^{-4} / 10,0 \times 10^{-3} = 8,80 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Solution commerciale : $c = 10 \times c_1 = 0,880 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. $c = 0,880 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ c) $C_m = c \cdot M = 0,880 \times 34,0 = 29,9 \text{ g} \cdot L^{-1}$. $C_m \approx 29,9 \text{ g} \cdot L^{-1}$ (soit environ 3 % en masse).

7. a) $I_2 + 2 e^- = 2 I^-$; $2 S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2 e^-$. Les électrons échangés sont déjà égaux (2) :

$I_2 + 2 S_2O_3^{2-} \rightarrow 2 I^- + S_4O_6^{2-}$ b) Près de l'équivalence, la teinte jaune pâle du diiode devient trop faible pour repérer précisément sa disparition. L'amidon forme avec le diiode restant un complexe **bleu foncé**, très visible : à l'équivalence, la solution passe du bleu à l'incolore. On ne l'ajoute pas dès le début car le complexe, formé avec beaucoup de diiode, se détruit plus lentement. c) $n(S_2O_3^{2-})_E = 2,00 \times 10^{-2} \times 12,4 \times 10^{-3} = 2,48 \times 10^{-4} \text{ mol}$. $n(I_2) = 2,48 \times 10^{-4} / 2 = 1,24 \times 10^{-4} \text{ mol}$. $c(I_2) = 1,24 \times 10^{-4} / 10,0 \times 10^{-3} = 1,24 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. $C_m = 1,24 \times 10^{-2} \times 253,8 = 3,15 \text{ g} \cdot L^{-1}$. $c(I_2) = 1,24 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$; $C_m \approx 3,15 \text{ g} \cdot L^{-1}$

8. a) Relation : $n(H_2C_2O_4) / 5 = n(MnO_4^-)_E / 2$, donc $n(MnO_4^-)_E = (2/5) \times 1,00 \times 10^{-3} = 4,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

$V_E = 4,00 \times 10^{-4} / 2,00 \times 10^{-2} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ L}$. $V_E = 20,0 \text{ mL}$ b) $V = 10,0 \text{ mL} < V_E$: $n(\text{MnO}_4^-)$ versée = $2,00 \times 10^{-2} \times 10,0 \times 10^{-3} = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$, MnO_4^- est limitant. $x_{\text{max}} = 2,00 \times 10^{-4} / 2 = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$. $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1,00 \times 10^{-3} - 5 \times 1,00 \times 10^{-4} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{MnO}_4^-) = 0$; $n(\text{Mn}^{2+}) = 2 \times 1,00 \times 10^{-4} = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{CO}_2) = 10 \times 1,00 \times 10^{-4} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$. **Milieu incolore** (le permanganate a disparu). c) $V = 25,0 \text{ mL} > V_E$: $n(\text{MnO}_4^-)$ versée = $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$; l'acide oxalique est limitant : $x_{\text{max}} = 1,00 \times 10^{-3} / 5 = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$. $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0$; $n(\text{MnO}_4^-) = 5,00 \times 10^{-4} - 2 \times 2,00 \times 10^{-4} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{Mn}^{2+}) = 4,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{CO}_2) = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$. **Milieu rose-violet** (permanganate en excès).

9. a) Sans dilution, le volume équivalent serait 10 fois plus grand, soit 120 mL : **il dépasserait la capacité de la burette** (25 mL).

b) $n(\text{HO}^-)_E = 0,100 \times 12,0 \times 10^{-3} = 1,20 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Coefficients 1 et 1 : $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,20 \times 10^{-3} \text{ mol}$ dans 10,0 mL. Solution diluée : $c_1 = 1,20 \times 10^{-3} / 10,0 \times 10^{-3} = 0,120 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Vinaigre : $c = 10 \times 0,120 = 1,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. $c = 1,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ c) $C_m = 1,20 \times 60,0 = 72,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans 100 mL = 0,100 L : $m = 72,0 \times 0,100 = 7,20 \text{ g}$. $C_m = 72,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; **7,20 g d'acide pour 100 mL de vinaigre**

10. a) $n(\text{I}_2)_{\text{introduit}} = 5,00 \times 10^{-2} \times 20,0 \times 10^{-3} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

$n(\text{I}_2)_{\text{introduit}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ b) Le diiode restant est titré : $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_E = 0,100 \times 8,6 \times 10^{-3} = 8,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$, donc $n(\text{I}_2)_{\text{restant}} = 8,6 \times 10^{-4} / 2 = 4,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$. **$n(\text{I}_2)_{\text{restant}} = 4,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$** c) Le diiode consommé par l'acide ascorbique (coefficients 1 et 1) : $n = 1,00 \times 10^{-3} - 4,3 \times 10^{-4} = 5,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$. $m = 5,7 \times 10^{-4} \times 176 = 0,100 \text{ g}$. **$m \approx 100 \text{ mg}$** d) Le titrage en retour est utile quand la réaction directe est lente, quand l'équivalence directe est difficile à voir, ou quand l'espèce titrée est instable (l'acide ascorbique s'oxyde à l'air) : on la fait réagir **rapidement et totalement avec un excès connu**, puis on titre cet excès par une réaction rapide et bien repérable.

11. a) $n(\text{Fe}^{2+}) \approx 5 \times 10^{-2} \times 10,0 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{MnO}_4^-)_E = n(\text{Fe}^{2+}) / 5 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $V_E = 1 \times 10^{-4} / 0,100 = 1 \times 10^{-3} \text{ L}$.

$V_E \approx 1,0 \text{ mL}$ b) Incertitude relative $\approx 0,05 / 1,0 = 0,05$, soit **5 %** : c'est beaucoup trop pour un titrage, une seule goutte représente 5 % du volume. c) On dilue la solution titrante 10 fois ($c = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) : $V_E \approx 10 \text{ mL}$, incertitude relative $\approx 0,05 / 10 = 0,005$, soit **0,5 %**, dix fois plus faible. d) Pour obtenir $V_E \approx 10 \text{ mL}$ avec le titrant à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il faudrait une prise d'essai de 100 mL : c'est possible en principe, mais cela demande beaucoup de solution, un grand récipient et une homogénéisation plus lente. **Diluer le titrant est la solution la plus simple.**

12. a) $n(\text{MnO}_4^-)_E = 1,00 \times 10^{-2} \times 5,7 \times 10^{-3} = 5,7 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

$n(\text{Fe}^{2+})$ dans 20,0 mL = $5 \times 5,7 \times 10^{-5} = 2,85 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Dans la fiole de 100,0 mL : $n_{\text{tot}} = 2,85 \times 10^{-4} \times 100,0 / 20,0 = 1,425 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $m(\text{Fe}) = 1,425 \times 10^{-3} \times 55,8 = 7,95 \times 10^{-2} \text{ g}$. **$m(\text{Fe}) \approx 80 \text{ mg}$** , conforme à l'indication. b) (1) **Vrai** : la quantité de Fe^{2+} est divisée par 2, donc V_E aussi : $5,7 / 2 = 2,85 \text{ mL}$ (même si ce volume serait mesuré avec une moins bonne précision). (2) **Faux** : le titrant est l'ion permanganate, placé dans la burette ; l'acide sulfurique apporte les ions H^+ en excès. (3) **Vrai** : seuls les ions Fe^{2+} réagissent avec MnO_4^- ; les ions Fe^{3+} formés à l'air ne sont pas titrés, donc la quantité de fer trouvée est inférieure à la quantité réelle. (4) **Faux** : à l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, il ne reste ni Fe^{2+} ni MnO_4^- . L'excès de MnO_4^- n'apparaît qu'avec la goutte suivante, c'est elle qui colore la solution.

Structure des atomes et schéma de Lewis

COURS • C06 • PREMIÈRE

Spécialité de première, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	8
Méthodes et pièges	9
Vers le PASS	10
Exercices	10
Corrigés	11

Ce que tu dois savoir faire

- Décrire la composition d'un atome et d'un ion à partir de sa notation symbolique.
- Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion monoatomique dans son état fondamental ($Z \leq 18$).
- Identifier les électrons de valence et relier leur nombre à la position de l'élément dans le tableau périodique (période, colonne, famille).
- Énoncer les règles du duet et de l'octet et les utiliser pour prévoir la charge des ions monoatomiques stables.
- Prévoir le nombre de liaisons covalentes et de doublets non liants d'un atome dans une molécule.
- Établir le schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique simple, avec liaisons simples, doubles ou triples.
- Distinguer doublets liants et doublets non liants et les dénombrer.
- Repérer une lacune électronique et expliquer qu'elle peut accueillir un doublet.
- Calculer la charge formelle d'un atome dans un schéma de Lewis et vérifier que la somme des charges est égale à la charge de l'entité.

Cours

1. Constitution de l'atome

Un **atome** est constitué d'un **noyau** très petit, chargé positivement, autour duquel se trouvent des **électrons**, chargés négativement. Le noyau contient des **nucléons** : des **protons** (charge $+e$) et des **neutrons** (charge nulle), avec $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C, la charge élémentaire.

On note un noyau en écrivant A en exposant et Z en indice à gauche du symbole de l'élément, par exemple $^{12}_6\text{C}$ pour le carbone 12 :

- Z, le **numéro atomique**, est le nombre de protons ; il caractérise l'**élément chimique** ;
- A, le **nombre de masse**, est le nombre de nucléons ; le nombre de neutrons vaut $N = A - Z$.

Un atome est **électriquement neutre** : il possède autant d'électrons que de protons, soit Z électrons. Des **isotopes** sont des atomes de même Z mais de A différents ($^{12}_6\text{C}$ et $^{14}_6\text{C}$) : ils ont les mêmes propriétés chimiques, car celles-ci dépendent des électrons, et non des neutrons.

Un **ion monoatomique** résulte du gain ou de la perte d'un ou plusieurs électrons par un atome : un **cation** a perdu des électrons (Na^+ possède 10 électrons pour 11 protons), un **anion** en a gagné (Cl^- possède 18 électrons pour 17 protons). Le noyau, lui, n'est pas modifié.

La masse de l'atome est concentrée dans le noyau (la masse d'un nucléon est environ 1 800 fois celle d'un électron), mais ce sont les **électrons**, et surtout les plus externes, qui déterminent le comportement chimique.

2. La configuration électronique

Les électrons d'un atome se répartissent en **couches**, numérotées $n = 1, 2, 3, \dots$, de plus en plus éloignées du noyau et d'énergie croissante. Chaque couche est divisée en **sous-couches**, notées s, p (puis d, f, hors programme ici) :

- la couche $n = 1$ ne contient que la sous-couche 1s ;
- la couche $n = 2$ contient 2s et 2p ;
- la couche $n = 3$ contient 3s, 3p (et 3d).

Une sous-couche s peut accueillir **au plus 2 électrons** ; une sous-couche p, **au plus 6 électrons**.

Dans l'**état fondamental** (état de plus basse énergie), les électrons occupent les sous-couches dans l'ordre :

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, puis 4s

en remplissant complètement une sous-couche avant de passer à la suivante. La **configuration électronique** s'écrit en indiquant en exposant le nombre d'électrons de chaque sous-couche occupée.

Exemples :

- hydrogène ($Z = 1$) : $1s^1$
- carbone ($Z = 6$) : $1s^2 2s^2 2p^2$
- oxygène ($Z = 8$) : $1s^2 2s^2 2p^4$
- sodium ($Z = 11$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
- chlore ($Z = 17$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
- argon ($Z = 18$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
- pour aller un peu plus loin, potassium ($Z = 19$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

Vérification systématique : la somme des exposants doit être égale au nombre d'électrons (Z pour un atome).

Pour un **ion monoatomique**, on part de la configuration de l'atome et on retire (cation) ou ajoute (anion) des électrons sur la couche la plus externe. Ainsi Na^+ : $1s^2 2s^2 2p^6$ (10 électrons) ; Cl^- : $1s^2 2s^2 2p^6$

$3s^2 3p^6$ (18 électrons).

3. Électrons de valence et tableau périodique

La **couche de valence** est la dernière couche occupée (celle de plus grand n). Ses électrons sont les **électrons de valence** : ce sont eux qui interviennent dans les liaisons et les réactions. Les autres sont des **électrons de cœur**. Pour les éléments de $Z \leq 18$, les électrons de valence sont ceux des sous-couches ns et np de la dernière couche.

Le **tableau périodique** classe les éléments par Z croissant, en lignes et en colonnes, et cette organisation reflète directement la configuration électronique :

- le numéro de la **période** (ligne) est le numéro n de la couche de valence ;
- les éléments d'une même **colonne** ont le même nombre d'électrons de valence, d'où des propriétés chimiques voisines : ils forment une **famille**.

Élément	Z	Configuration	Période	Colonne	Électrons de valence
H	1	$1s^1$	1	1	1
He	2	$1s^2$	1	18	2
Li	3	$1s^2 2s^1$	2	1	1
C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	14	4
N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$	2	15	5
O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	16	6
F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$	2	17	7
Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$	2	18	8
Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	3	1	1
Mg	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	3	2	2
Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	3	13	3
P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	3	15	5
S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	3	16	6
Cl	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	3	17	7
Ar	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	3	18	8

Règle pratique ($Z \leq 18$) : dans les colonnes 1 et 2, le nombre d'électrons de valence est le numéro de colonne ; dans les colonnes 13 à 18, c'est le numéro de colonne moins 10 (sauf l'hélium, qui en a 2). Les

colonnes 1 et 2 forment le **bloc s** (dernier électron dans une sous-couche s), les colonnes 13 à 18 le **bloc p**.

Familles à connaître

alcalins (colonne 1, sauf H) : 1 électron de valence

alcalino-terreux (colonne 2) : 2 électrons de valence

halogènes (colonne 17) : 7 électrons de valence

gaz nobles (colonne 18) : couche de valence pleine

Repères complémentaires, sans séquence causale

4. Stabilité des gaz nobles : règles du duet et de l'octet

Les **gaz nobles** (hélium, néon, argon) sont chimiquement très peu réactifs : ils existent à l'état d'atomes isolés et ne forment pratiquement pas de composés. Leur couche de valence est **saturée** : $1s^2$ pour l'hélium, $ns^2 np^6$ (8 électrons) pour les suivants. On en déduit deux règles empiriques :

Règle du duet : les atomes de numéro atomique proche de celui de l'hélium (H, Li, Be) tendent à acquérir la configuration $1s^2$ de l'hélium, avec 2 électrons sur leur couche externe.

Règle de l'octet : les autres atomes ($Z \leq 18$) tendent à acquérir la configuration du gaz noble le plus proche, avec 8 électrons sur leur couche externe.

Deux façons d'y parvenir :

- **former un ion** en perdant ou gagnant des électrons. Les atomes des colonnes 1, 2 et 13 perdent leurs électrons de valence (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) ; ceux des colonnes 15, 16 et 17 en gagnent (N^{3-} , O^{2-} , S^{2-} , F^- , Cl^-). Exemple : Mg ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) perd 2 électrons et devient Mg^{2+} ($1s^2 2s^2 2p^6$), de même configuration que le néon ;
- **mettre en commun des électrons** avec d'autres atomes, en formant des liaisons covalentes : c'est le cas dans les molécules.

Ces règles ont des **limites** : certains atomes restent stables avec moins de 8 électrons (le bore dans BF_3 , voir la partie 7), d'autres, à partir de la période 3, peuvent en porter plus de 8 (le soufre dans l'acide sulfurique), ce qui sera étudié plus tard.

5. La liaison covalente : doublets liants et non liants

Une **liaison covalente** entre deux atomes est la mise en commun d'une paire d'électrons, appelée **doublet liant**, chaque atome apportant en général un électron. Les deux électrons du doublet sont comptés **pour chacun** des deux atomes liés : c'est ce qui permet à chacun de compléter sa couche externe.

Exemple : dans H_2 , chaque hydrogène apporte son électron ; le doublet liant H-H donne à chaque atome 2 électrons, comme l'hélium (duet).

Un atome peut aussi conserver des électrons de valence non engagés dans des liaisons : ils sont regroupés par paires en **doublets non liants** (ou paires libres).

Combien de liaisons un atome forme-t-il ? Il forme en général autant de liaisons qu'il lui manque d'électrons pour satisfaire la règle du duet ou de l'octet ; ses électrons de valence restants forment ses doublets non liants.

Atome	Électrons de valence	Électrons manquants	Liaisons formées	Doublets non liants
H	1	1 (duet)	1	0
C	4	4	4	0
N	5	3	3	1
O	6	2	2	2
F, Cl	7	1	1	3

Vérification pour l'oxygène : 2 liaisons apportent $2 \times 2 = 4$ électrons, 2 doublets non liants en apportent 4, total 8 : l'octet est satisfait. Le décompte se fait toujours ainsi : **chaque liaison compte pour 2 électrons, chaque doublet non liant pour 2 électrons.**

Deux atomes peuvent partager plusieurs doublets : une **liaison double** (2 doublets liants, notée =) ou une **liaison triple** (3 doublets liants, notée $\equiv$). Le carbone forme toujours 4 liaisons au total, par exemple 4 simples (CH_4), 2 simples et 1 double (C_2H_4), ou 2 doubles (CO_2), ou 1 simple et 1 triple (HCN).

6. Le schéma de Lewis

Le **schéma de Lewis** d'une molécule ou d'un ion représente tous les électrons de valence : les doublets liants par des traits entre les symboles des atomes, les doublets non liants par des traits placés autour de l'atome qui les porte. Dans ce document, on écrit les liaisons -, = ou $\equiv$ entre les symboles et l'on précise en toutes lettres les doublets non liants portés par chaque atome.

Méthode pour établir un schéma de Lewis :



Établir un schéma de Lewis

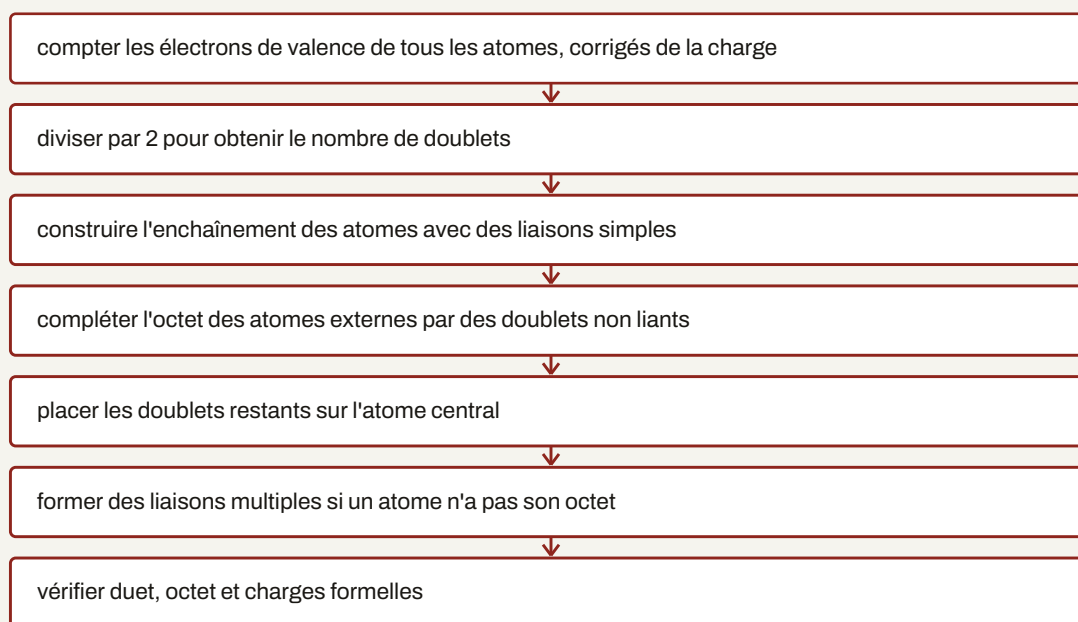


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Précisions :

- pour un **anion**, on ajoute autant d'électrons que de charges négatives ; pour un **cation**, on en retire autant que de charges positives ;
- les atomes d'hydrogène et d'halogène, qui ne forment qu'une liaison, sont toujours en **bout de chaîne** ; l'atome central est en général celui qui forme le plus de liaisons (C, puis N, puis O) ;
- à la fin, le nombre total de doublets (liants et non liants) doit être égal au nombre calculé à l'étape 2.

Exemples de schémas de Lewis :

Entité	Électrons de valence	Doublets	Enchaînement	Doublets non liants
H ₂ O	$2 \times 1 + 6 = 8$	4	H-O-H	2 sur O
NH ₃	$5 + 3 \times 1 = 8$	4	N lié à 3 H	1 sur N
CH ₄	$4 + 4 \times 1 = 8$	4	C lié à 4 H	aucun
HCl	$1 + 7 = 8$	4	H-Cl	3 sur Cl
CO ₂	$4 + 2 \times 6 = 16$	8	O=C=O	2 sur chaque O
N ₂	$2 \times 5 = 10$	5	N≡N	1 sur chaque N
O ₂	$2 \times 6 = 12$	6	O=O	2 sur chaque O
C ₂ H ₄	$2 \times 4 + 4 \times 1 = 12$	6	H ₂ C=CH ₂	aucun

Entité	Électrons de valence	Doublets	Enchaînement	Doublets non liants
HCN	$1 + 4 + 5 = 10$	5	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	1 sur N
CH_2O (méthanal)	$4 + 2 \times 1 + 6 = 12$	6	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	2 sur O

Déroulons la méthode sur le méthanal CH_2O : 12 électrons, donc 6 doublets. Le carbone est central, lié aux deux H et à O par trois liaisons simples (3 doublets). L'oxygène externe reçoit 3 doublets non liants pour compléter son octet : les 6 doublets sont placés. Mais le carbone n'a que $3 \times 2 = 6$ électrons. On transforme alors un doublet non liant de l'oxygène en doublet liant C-O : on obtient la double liaison $\text{C}=\text{O}$; le carbone a maintenant 8 électrons (2 simples et 1 double), l'oxygène aussi (1 double et 2 doublets non liants).

Le schéma de Lewis ne dit rien, à lui seul, de la forme géométrique de la molécule : celle-ci se déduit de la répartition des doublets autour de chaque atome, ce qui fait l'objet du chapitre suivant.

7. La lacune électronique

Certains atomes, liés ou non, ne satisfont pas la règle du duet ou de l'octet : il leur **manque un doublet**. On dit qu'ils présentent une **lacune électronique**, que l'on représente par un petit rectangle vide ($\square$) à côté du symbole de l'atome.

Exemples :

- dans BF_3 (ou BH_3), le bore, de la colonne 13, a 3 électrons de valence et forme 3 liaisons : il n'est entouré que de 6 électrons. Il présente une lacune ;
- dans AlCl_3 , l'aluminium est dans la même situation ;
- l'ion H^+ n'a aucun électron : il présente une lacune (il lui manque un doublet pour le duet) ;
- dans un **carbocation** comme CH_3^+ , le carbone ne forme que 3 liaisons et n'a que 6 électrons : il présente une lacune.

Intérêt. Une lacune peut accueillir un **doublet non liant** apporté par une autre entité : il se forme alors une liaison covalente dont les deux électrons proviennent du même atome. C'est ainsi que se forment :

- l'ion oxonium : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ (un doublet non liant de l'oxygène vient combler la lacune de H^+) ;
- l'ion ammonium : $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$;
- le composé $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$, formé à partir de BF_3 et de NH_3 .

Les entités à lacune sont des **accepteurs de doublets** ; celles qui possèdent un doublet non liant disponible sont des **donneurs de doublets**. Cette idée est au cœur de la réactivité en chimie organique.

8. Les charges formelles

Dans un ion polyatomique, ou même dans certaines molécules neutres, la charge n'est pas « répartie au hasard » : le schéma de Lewis permet de l'attribuer à un atome précis, grâce à la **charge formelle**.

Définition. La charge formelle d'un atome dans un schéma de Lewis est :

$q = (\text{électrons de valence de l'atome isolé}) - (\text{électrons des doublets non liants qu'il porte}) - (\text{nombre de liaisons qu'il forme})$

Autrement dit, on compare les électrons « possédés » par l'atome dans l'entité (tous ses électrons non liants, plus un électron par liaison, puisqu'un doublet liant est partagé) aux électrons de valence de l'atome isolé. S'il en possède un de moins, $q = +1$; un de plus, $q = -1$. La charge formelle est notée + ou - entourée d'un cercle, à côté de l'atome ; on n'écrit pas les charges nulles.

La somme des charges formelles de tous les atomes est égale à la charge globale de l'entité (0 pour une molécule).

Exemples :

- H_3O^+ : O forme 3 liaisons et porte 1 doublet non liant : $q(\text{O}) = 6 - 2 - 3 = +1$. Chaque H : $1 - 0 - 1 = 0$. Somme : +1, charge de l'ion. La charge positive est portée par l'oxygène ;
- HO^- : O forme 1 liaison et porte 3 doublets non liants : $q(\text{O}) = 6 - 6 - 1 = -1$;
- NH_4^+ : N forme 4 liaisons, sans doublet non liant : $q(\text{N}) = 5 - 0 - 4 = +1$;
- dans H_2O , $q(\text{O}) = 6 - 4 - 2 = 0$: un atome qui a son nombre « habituel » de liaisons (tableau de la partie 5) a une charge formelle nulle.

Moyen mnémotechnique : un oxygène à 3 liaisons porte une charge +, à 1 liaison une charge - ; un azote à 4 liaisons porte une charge +, à 2 liaisons une charge - ; un carbone à 3 liaisons avec lacune porte une charge +.

Choisir entre plusieurs schémas. Quand plusieurs schémas de Lewis respectant l'octet sont possibles, on préfère celui où les charges formelles sont les moins nombreuses et les plus petites, et où une éventuelle charge négative est portée par l'atome le plus électronégatif.

Exemples résolus

Exemple 1 : de la configuration électronique au comportement chimique du soufre

Énoncé. Le soufre a pour numéro atomique $Z = 16$. a) Établir sa configuration électronique. b) En déduire sa position dans le tableau périodique et son nombre d'électrons de valence. c) Quel ion monoatomique stable forme-t-il ? d) Combien de liaisons covalentes et de doublets non liants porte-t-il dans une molécule où il respecte l'octet ? Donner le schéma de Lewis de H_2S .

Résolution. a) 16 électrons, répartis dans l'ordre 1s, 2s, 2p, 3s, 3p : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Vérification : $2 + 2 + 6 + 2 + 4 = 16$.

b) La couche de valence est $n = 3$: **période 3**. Elle contient $3s^2 3p^4$, soit **6 électrons de valence** : colonne 16, celle de l'oxygène (même famille).

c) Pour acquérir la configuration de l'argon (gaz noble le plus proche), il gagne 2 électrons : **ion sulfure** S^{2-} , de configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

d) Il lui manque 2 électrons pour l'octet : il forme **2 liaisons** ; ses $6 - 2 = 4$ électrons restants forment **2 doublets non liants**. H_2S : $2 \times 1 + 6 = 8$ électrons de valence, soit 4 doublets. Schéma : **H-S-H, le soufre portant 2 doublets non liants** (2 doublets liants + 2 non liants = 4 doublets). Le soufre est entouré de 8 électrons, chaque hydrogène de 2.

Exemple 2 : schémas de Lewis du dioxyde de carbone et du cyanure d'hydrogène

Énoncé. Établir les schémas de Lewis de CO_2 et de HCN , en détaillant la méthode.

Résolution. CO_2 . Électrons de valence : $4 (\text{C}) + 2 \times 6 (\text{O}) = 16$, soit **8 doublets**. Le carbone, qui forme le plus de liaisons, est central : $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ (2 doublets liants). Chaque oxygène externe reçoit 3 doublets non liants pour compléter son octet : $2 + 6 = 8$ doublets, tout est placé. Mais le carbone n'a que 4 électrons. On transforme un doublet non liant de chaque oxygène en doublet liant : $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, chaque oxygène portant **2 doublets non liants**. Vérification : C a 2 doubles liaisons, soit 8 électrons ; chaque O a 1 double liaison et 2 doublets non liants, soit 8 électrons ; total 4 doublets liants + 4 non liants = 8 doublets. Charges formelles : $q(\text{C}) = 4 - 0 - 4 = 0$; $q(\text{O}) = 6 - 4 - 2 = 0$.

HCN . Électrons de valence : $1 + 4 + 5 = 10$, soit **5 doublets**. Enchaînement $\text{H}-\text{C}-\text{N}$ (H en bout, C central) : 2 doublets liants. L'azote reçoit 3 doublets non liants : 5 doublets placés. Le carbone n'a que 4 électrons : on transforme deux doublets non liants de l'azote en doublets liants. $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, l'azote portant **1 doublet non liant**. Vérification : C : 1 simple + 1 triple = 4 liaisons, 8 électrons ; N : 3 liaisons + 1 doublet non liant, 8 électrons ; H : 2 électrons. Charges formelles nulles : $q(\text{C}) = 4 - 0 - 4 = 0$; $q(\text{N}) = 5 - 2 - 3 = 0$.

Exemple 3 : l'ion oxonium, lacune et charge formelle

Énoncé. a) Établir le schéma de Lewis de la molécule d'eau. b) L'ion H^+ présente-t-il une lacune ? Justifier. c) Expliquer la formation de l'ion oxonium H_3O^+ et établir son schéma de Lewis. d) Calculer les charges formelles et vérifier la charge de l'ion.

Résolution. a) H_2O : $2 \times 1 + 6 = 8$ électrons, 4 doublets. $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, l'oxygène portant **2 doublets non liants**.

b) H^+ est un atome d'hydrogène qui a perdu son unique électron : il ne possède **aucun électron**, alors que la règle du duet en demande 2. Il lui manque un doublet : H^+ **présente une lacune**.

c) Un des doublets non liants de l'oxygène vient combler la lacune de H^+ en formant une troisième liaison $\text{O}-\text{H}$: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$. Vérification par la méthode : $3 \times 1 + 6 - 1 = 8$ électrons (on retire 1 électron pour la charge +), soit 4 doublets : 3 doublets liants $\text{O}-\text{H}$ et **1 doublet non liant sur l'oxygène**.

d) $q(\text{O}) = 6 - 2 - 3 = +1$; $q(\text{H}) = 1 - 0 - 1 = 0$ pour chaque hydrogène. Somme : $+1 + 0 + 0 + 0 = +1$, **égale à la charge de l'ion**. La charge positive est localisée sur l'oxygène, et non sur l'hydrogène qui a été ajouté.

Méthodes et pièges

- **Méthode type pour un schéma de Lewis** : compter les électrons de valence (en corrigeant de la charge), diviser par 2, placer les liaisons simples, compléter les atomes externes, reporter le reste sur l'atome central, créer des liaisons multiples si besoin, vérifier octet, duet et charges formelles.
- Compte uniquement les électrons de **valence**, pas tous les électrons : pour le chlore, 7 et non 17.
- N'oublie pas la charge d'un ion : un anion a des électrons en plus, un cation en moins. Pour H_3O^+ , c'est 8 électrons et non 9.
- Dans le décompte de l'octet, un doublet liant compte pour les **deux** atomes ; dans le calcul de la charge formelle, une liaison ne compte que pour **un** électron de l'atome. Ne mélange pas les deux décomptes.
- L'hydrogène ne forme jamais plus d'une liaison et ne porte jamais de doublet non liant : il est toujours en bout de chaîne.
- L'hélium est dans la colonne 18 mais n'a que 2 électrons de valence : la règle « colonne moins 10 » ne s'applique pas à lui.

- Pour un ion monoatomique, modifie seulement la couche externe : Mg^{2+} s'écrit $1s^2 2s^2 2p^6$ (on retire les deux électrons 3s), et non $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2$.
- Ne confonds pas lacune (il manque un doublet à l'atome) et charge formelle positive : le bore de BF_3 a une lacune mais une charge formelle nulle ($3 - 0 - 3 = 0$).
- Vérifie toujours que la somme des charges formelles est égale à la charge globale : c'est le meilleur détecteur d'erreur de décompte.

Vers le PASS

En PASS, la chimie générale reprend ces notions pour aller plus loin : modèle quantique de l'atome (nombres quantiques, orbitales, règles de Klechkowski, de Pauli et de Hund, éléments au-delà de $Z = 18$), électronégativité et polarité des liaisons, géométrie des molécules par la méthode VSEPR (qui s'appuie directement sur le nombre de doublets liants et non liants autour de l'atome central), hybridation, mésomérie. Les schémas de Lewis avec charges formelles servent ensuite constamment en chimie organique, pour suivre les flèches de mouvement d'électrons d'un donneur de doublet vers une lacune, et en biochimie, pour comprendre l'ionisation des acides aminés ou la liaison peptidique.

Suite en PASS : De l'atome aux liaisons et à la géométrie

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Établir la configuration électronique des atomes suivants et donner leur nombre d'électrons de valence : lithium ($Z = 3$), azote ($Z = 7$), sodium ($Z = 11$), chlore ($Z = 17$), argon ($Z = 18$).
2. Un atome a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. a) Donner son numéro atomique et l'identifier à l'aide du tableau du cours. b) Donner sa période, sa colonne et son nombre d'électrons de valence. c) Quel élément de la période 2 appartient à la même famille ?
3. Pour chaque atome, prévoir l'ion monoatomique stable, établir sa configuration électronique et nommer le gaz noble correspondant : magnésium ($Z = 12$), fluor ($Z = 9$), aluminium ($Z = 13$), soufre ($Z = 16$).
4. Dénombrer les électrons de valence, les doublets liants et les doublets non liants dans les molécules CH_4 , NH_3 , H_2O et HCl .
5. À l'aide du nombre de liaisons formées par chaque atome, prévoir la formule de la molécule la plus simple formée : a) de carbone et de chlore ; b) d'azote et d'hydrogène ; c) de silicium ($Z = 14$) et d'hydrogène ; d) de phosphore et de chlore ; e) de soufre et d'hydrogène.

Niveau 2 : type bac

6. On s'intéresse au méthanol CH_3OH , au méthanal CH_2O et à l'éthène C_2H_4 .
a) Calculer le nombre d'électrons de valence et de doublets de chaque molécule. b) Établir leurs schémas de Lewis. c) Vérifier la règle de l'octet pour les atomes de carbone et d'oxygène, et la règle du duet pour les hydrogènes.
7. Le diazote, le dioxygène et le dichlore sont des molécules diatomiques.
a) Établir leurs schémas de Lewis. b) Relier la multiplicité de la liaison au nombre d'électrons manquant à chaque atome pour satisfaire l'octet. c) Laquelle de ces trois liaisons met en commun le

plus d'électrons ?

8. On étudie les ions hydroxyde HO^- , oxonium H_3O^+ et ammonium NH_4^+ .

a) Calculer le nombre d'électrons de valence et de doublets de chaque ion. b) Établir leurs schémas de Lewis. c) Calculer la charge formelle de chaque atome et vérifier la charge globale.

9. Un élément X appartient à la période 3. Dans la molécule H_2X , l'atome X forme 2 liaisons et porte 2 doublets non liants.

a) Combien d'électrons de valence possède X ? En déduire sa colonne, son numéro atomique et son nom. b) Établir sa configuration électronique. c) Un élément Y de la période 2 forme 3 liaisons et porte un doublet non liant dans YH_3 . Identifier Y. d) X et Y respectent-ils l'octet dans ces molécules ?

Niveau 3 : vers le PASS

10. Le trifluorure de bore BF_3 (B : Z = 5 ; F : Z = 9) réagit avec l'ammoniac NH_3 pour former le composé $\text{F}_3\text{B-NH}_3$.

a) Établir le schéma de Lewis de BF_3 . Le bore respecte-t-il l'octet ? Que présente-t-il ? b) Quel doublet de l'ammoniac peut se lier au bore ? c) Établir le schéma de Lewis de $\text{F}_3\text{B-NH}_3$ et calculer les charges formelles du bore et de l'azote. Vérifier la charge globale. d) Quelle réaction étudiée dans le cours repose sur le même principe ?

11. L'ozone O_3 est une molécule dont l'enchaînement est O-O-O (non cyclique).

a) Calculer le nombre de doublets. b) Établir un schéma de Lewis dans lequel chaque oxygène respecte l'octet. c) Calculer la charge formelle de chaque atome et vérifier la charge globale. d) Montrer qu'on peut écrire un second schéma équivalent. Sachant que les deux liaisons oxygène-oxygène de l'ozone ont expérimentalement la même longueur, que peut-on en conclure sur la représentation de Lewis ?

12. a) Établir le schéma de Lewis du monoxyde de carbone CO , dans lequel les deux atomes respectent l'octet, et calculer les charges formelles. Commenter.

b) L'ion nitrate NO_3^- a un atome d'azote central lié aux trois oxygènes. Établir un schéma de Lewis respectant l'octet, calculer les charges formelles et vérifier la charge globale. c) Combien de schémas équivalents peut-on écrire pour l'ion nitrate ?

Corrigés

1. On remplit 1s, 2s, 2p, 3s, 3p dans l'ordre (s : 2 électrons au plus, p : 6 au plus).

Li (3 électrons) : $1s^2 2s^1$, 1 électron de valence. N (7) : $1s^2 2s^2 2p^3$, 5 électrons de valence ($2s^2 2p^3$). Na (11) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, 1 électron de valence. Cl (17) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, 7 électrons de valence. Ar (18) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, 8 électrons de valence (couche saturée).

2. a) Nombre d'électrons : $2 + 2 + 6 + 2 + 3 = 15$. Atome neutre, donc Z = 15 : **phosphore (P)**.

b) Couche de valence n = 3 : **période 3**. Électrons de valence $3s^2 3p^3$: 5, donc **colonne 15**. c) Même colonne dans la période 2 : l'**azote** ($1s^2 2s^2 2p^3$), qui a lui aussi 5 électrons de valence.

3. Mg : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$; il perd ses 2 électrons de valence : Mg^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6$, configuration du **néon**.

F : $1s^2 2s^2 2p^5$; il gagne 1 électron : F^- : $1s^2 2s^2 2p^6$, configuration du **néon**. Al : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; il perd 3 électrons : Al^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6$, configuration du **néon**. S : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; il gagne 2 électrons : S^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, configuration de l'**argon**.

4. CH_4 : $4 + 4 \times 1 = 8$ électrons, 4 doublets : **4 liants (C-H), 0 non liant**.

NH_3 : $5 + 3 = 8$ électrons, 4 doublets : **3 liants (N-H), 1 non liant sur N**. H_2O : $6 + 2 = 8$ électrons, 4 doublets : **2 liants (O-H), 2 non liants sur O**. HCl : $1 + 7 = 8$ électrons, 4 doublets : **1 liant (H-Cl), 3 non liants sur Cl**. Dans les quatre cas, l'atome autre que H est entouré de 8 électrons et chaque H de 2.

5. Liaisons formées : C et Si 4 (colonne 14), N et P 3 (colonne 15), S 2 (colonne 16), H et Cl 1.

a) Le carbone forme 4 liaisons, chaque chlore une : CCl_4 . b) NH_3 . c) Le silicium ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, 4 électrons de valence) forme 4 liaisons : SiH_4 . d) Le phosphore forme 3 liaisons : PCl_3 . e) Le soufre forme 2 liaisons : H_2S .

6. a) - CH_3OH : $4 + 4 \times 1 + 6 = 14$ électrons, **7 doublets**.

CH_2O : $4 + 2 \times 1 + 6 = 12$ électrons, **6 doublets**. C_2H_4 : $2 \times 4 + 4 \times 1 = 12$ électrons, **6 doublets**. b) - CH_3OH : le carbone est lié à 3 H et à O, l'oxygène est lié à C et à H : 5 doublets liants (3 C-H, 1 C-O, 1 O-H). Les 2 doublets restants sont non liants sur O. $\text{H}_3\text{C-O-H}$, l'oxygène portant **2 doublets non liants**. CH_2O : $\text{H}_2\text{C=O}$, l'oxygène portant **2 doublets non liants** (4 doublets liants : 2 C-H et 2 dans la double liaison ; 2 non liants), voir la méthode détaillée dans le cours. C_2H_4 : enchaînement $\text{H}_2\text{C-CH}_2$ avec 5 liaisons simples (5 doublets) ; il reste 1 doublet. Chaque carbone n'a que 6 électrons ; on place le dernier doublet entre les deux carbones : $\text{H}_2\text{C=CH}_2$, **sans doublet non liant** (6 doublets liants). c) - Méthanol : C a 4 liaisons simples (8 électrons) ; O a 2 liaisons et 2 doublets non liants (8 électrons). Méthanal : C a 2 simples et 1 double (8 électrons) ; O a 1 double et 2 doublets non liants (8 électrons). Éthène : chaque C a 2 simples et 1 double (8 électrons). Chaque H forme une liaison : 2 électrons. **Octet et duet sont respectés partout.**

7. a) - N_2 : $2 \times 5 = 10$ électrons, 5 doublets : $\text{N}\equiv\text{N}$, **chaque azote portant 1 doublet non liant** (3 liants + 2 non liants = 5).

O_2 : $2 \times 6 = 12$ électrons, 6 doublets : $\text{O}=\text{O}$, **chaque oxygène portant 2 doublets non liants** ($2 + 4 = 6$). Cl_2 : $2 \times 7 = 14$ électrons, 7 doublets : Cl-Cl , **chaque chlore portant 3 doublets non liants** ($1 + 6 = 7$). b) Il manque 3 électrons à N, 2 à O et 1 à Cl pour l'octet : chaque atome met en commun autant d'électrons qu'il lui en manque, d'où une **liaison triple, double et simple** respectivement. c) La **triple liaison de N_2** met en commun 3 doublets, soit 6 électrons.

8. a) - HO^- : $1 + 6 + 1 = 8$ électrons (un électron ajouté pour la charge -), **4 doublets**.

H_3O^+ : $3 + 6 - 1 = 8$ électrons, **4 doublets**. NH_4^+ : $5 + 4 - 1 = 8$ électrons, **4 doublets**. b) - HO^- : O-H, l'oxygène portant **3 doublets non liants**. H_3O^+ : O lié à 3 H, portant **1 doublet non liant**. NH_4^+ : N lié à 4 H, **sans doublet non liant**. c) - HO^- : $q(\text{O}) = 6 - 6 - 1 = -1$; $q(\text{H}) = 1 - 0 - 1 = 0$. Somme -1 : correct. H_3O^+ : $q(\text{O}) = 6 - 2 - 3 = +1$; $q(\text{H}) = 0$. Somme +1 : correct. NH_4^+ : $q(\text{N}) = 5 - 0 - 4 = +1$; $q(\text{H}) = 0$. Somme +1 : correct.

9. a) Chaque liaison mobilise 1 électron de valence de X et chaque doublet non liant 2 : X a donc $2 \times 1 + 2 \times 2 = 6$ électrons de valence : colonne 16. En période 3, c'est le **soufre**, $Z = 16$ ($2 + 8 + 6$).

b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. c) Y : 3 liaisons + 1 doublet non liant, soit $3 + 2 = 5$ électrons de valence : colonne 15. En période 2 : l'**azote** ($Z = 7$), $\text{YH}_3 = \text{NH}_3$. d) S : 2 liaisons + 2 doublets non liants = 4 doublets = 8 électrons ; N : 3 liaisons + 1 doublet non liant = 8 électrons. **Les deux respectent l'octet.**

10. a) Électrons de valence : B ($1s^2 2s^2 2p^1$) en a 3, F ($1s^2 2s^2 2p^5$) en a 7. Total : $3 + 3 \times 7 = 24$, soit 12 doublets. Bore central lié aux 3 F (3 doublets liants), chaque F portant 3 doublets non liants (9 doublets) : 12 doublets placés. Le bore n'est entouré que de $3 \times 2 = 6$ électrons : **il ne respecte pas l'octet et présente une lacune électronique**. (Une double liaison B=F donnerait des charges formelles +1 sur F et -1 sur B, défavorables : le schéma à lacune est retenu.)

b) **Le doublet non liant de l'azote de NH_3 peut venir occuper la lacune du bore.** c) $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$: B lié à 3 F et à N (4 liaisons, 0 doublet non liant) ; N lié à 3 H et à B (4 liaisons, 0 doublet non liant) ; chaque F porte 3 doublets non liants. $q(\text{B}) = 3 - 0 - 4 = -1$; $q(\text{N}) = 5 - 0 - 4 = +1$; $q(\text{F}) = 7 - 6 - 1 = 0$; $q(\text{H}) = 0$. Somme : $-1 + 1 = 0$, **la molécule est neutre**. Bore et azote ont maintenant tous deux 8 électrons. d) La formation de l'ion ammonium $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ (ou de l'ion oxonium) : **un doublet non liant comble une lacune**.

11. a) $3 \times 6 = 18$ électrons, **9 doublets**.

b) Enchaînement O-O-O : 2 doublets liants. Les deux oxygènes externes reçoivent 3 doublets non liants chacun (6 doublets) : total 8, il reste 1 doublet, placé sur l'oxygène central. Celui-ci n'a alors que $2 \times 2 + 2 = 6$ électrons : on transforme un doublet non liant d'un oxygène externe en doublet liant. Schéma : $\text{O}=\text{O}-\text{O}$, avec 2 doublets non liants sur l'oxygène doublement lié, 1 sur l'oxygène central, 3 sur l'oxygène simplement lié (3 liants + 6 non liants = 9 doublets). c) - O doublement lié (externe) : $q = 6 - 4 - 2 = 0$. O central (1 double + 1 simple = 3 liaisons, 1 doublet non liant) : $q = 6 - 2 - 3 = +1$. O simplement lié (externe) : $q = 6 - 6 - 1 = -1$. Somme : $0 + 1 - 1 = 0$, **molécule neutre**. d) On peut placer la double liaison de l'autre côté : $\text{O}-\text{O}=\text{O}$, avec les charges permutées. Les deux schémas sont équivalents. Comme les deux liaisons ont la même longueur, **aucun des deux schémas n'est à lui seul exact** : la structure réelle est intermédiaire entre les deux (chaque liaison est « entre simple et double »). C'est la notion de **mésomérie**, développée en PASS.

12. a) CO : $4 + 6 = 10$ électrons, 5 doublets. Pour que C et O aient chacun 8 électrons avec seulement 5 doublets : $\text{C} \equiv \text{O}$, **chaque atome portant 1 doublet non liant** (3 liants + 2 non liants).

$q(\text{C}) = 4 - 2 - 3 = -1$; $q(\text{O}) = 6 - 2 - 3 = +1$. Somme 0. Commentaire : le respect de l'octet impose ici des charges formelles non nulles, et la charge négative est portée par le carbone, l'atome le moins électronégatif. **Les charges formelles ne sont pas des charges réelles** : elles résultent d'une convention de décompte. b) NO_3^- : $5 + 3 \times 6 + 1 = 24$ électrons, 12 doublets. N central lié aux trois O par des liaisons simples (3 doublets) ; chaque O reçoit 3 doublets non liants (9 doublets) : 12 doublets placés, mais N n'a que 6 électrons. On forme une double liaison avec un oxygène : **N lié à un O par une double liaison et à deux O par des liaisons simples ; l'O doublement lié porte 2 doublets non liants, chaque O simplement lié en porte 3, l'azote aucun** (4 liants + 8 non liants = 12 doublets). $q(\text{N}) = 5 - 0 - 4 = +1$; $q(\text{O double}) = 6 - 4 - 2 = 0$; $q(\text{O simple}) = 6 - 6 - 1 = -1$ (deux fois). Somme : $+1 + 0 - 1 - 1 = -1$, égale à la charge de l'ion. c) La double liaison peut être placée sur chacun des trois oxygènes : **3 schémas équivalents**. Comme pour l'ozone, la structure réelle est intermédiaire : les trois liaisons N-O ont la même longueur.

Géométrie et polarité des entités

COURS • C07 • PREMIÈRE

Spécialité de première, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	7
Méthodes et pièges	8
Vers le PASS	9
Exercices	9
Corrigés	10

Ce que tu dois savoir faire

- Rappeler les règles du duet et de l'octet et dénombrer les doublets liants et non liants d'un schéma de Lewis.
- Déterminer le nombre de directions de doublets autour d'un atome central à partir de son schéma de Lewis.
- Prévoir la géométrie d'une entité (linéaire, triangulaire plane, tétraédrique, pyramidale, coudée) par la méthode de répulsion des doublets.
- Justifier l'ordre de grandeur des angles de liaison (180° , 120° , $109,5^\circ$, environ 107° , environ $104,5^\circ$).
- Définir l'électronégativité et décrire son évolution dans le tableau périodique.
- Déterminer si une liaison est polarisée et placer les charges partielles δ^+ et δ^- .
- Déterminer si une molécule est polaire ou apolaire à partir de sa géométrie et de la polarisation de ses liaisons.
- Exploiter le caractère polaire d'une molécule pour interpréter une observation (déviation d'un filet liquide, choix d'un solvant).

Cours

1. Rappels : schéma de Lewis et doublets

Un **schéma de Lewis** représente tous les électrons de valence d'une entité (molécule ou ion) sous forme de **doublets** : un doublet est une paire d'électrons. Un **doublet liant**, représenté par un trait entre deux symboles, est mis en commun par deux atomes et constitue une liaison covalente simple. Une liaison double correspond à deux doublets liants partagés par les deux mêmes atomes, une liaison triple à trois. Un **doublet non liant**, représenté par un trait posé à côté d'un seul symbole, appartient en propre à un atome.

Les atomes des périodes 1 et 2 tendent à acquérir la configuration électronique stable du gaz noble le plus proche :

- **règle du duet** pour l'hydrogène : il s'entoure de 2 électrons, donc d'un seul doublet liant ;
- **règle de l'octet** pour le carbone, l'azote, l'oxygène, le fluor et le chlore : ils s'entourent de 8 électrons, soit 4 doublets (liants et non liants confondus).

Le nombre de liaisons qu'un atome forme habituellement découle de son nombre d'électrons de valence. Le carbone (4 électrons de valence) forme 4 liaisons et n'a pas de doublet non liant ; l'azote (5) forme 3 liaisons et garde 1 doublet non liant ; l'oxygène (6) forme 2 liaisons et garde 2 doublets non liants ; l'hydrogène et les halogènes (fluor, chlore) forment 1 liaison, les halogènes gardant 3 doublets non liants.

Méthode de construction. On compte le nombre total d'électrons de valence de l'entité (en retirant un électron par charge positive, en en ajoutant un par charge négative), on divise par 2 pour obtenir le nombre de doublets, on place les liaisons entre l'atome central et ses voisins, puis on répartit les doublets restants pour satisfaire l'octet de chaque atome. Par exemple, pour l'eau H_2O : $2 \times 1 + 6 = 8$ électrons, soit 4 doublets ; 2 sont liants (O-H), 2 sont non liants, portés par l'oxygène.

Certaines entités font exception. Le bore dans le trifluorure de bore BF_3 n'est entouré que de 3 doublets liants : il possède une **lacune électronique** (une case vide, notée par un petit rectangle). Dans un ion, un atome peut porter une **charge formelle** : dans l'ion oxonium H_3O^+ , l'oxygène forme 3 liaisons et garde 1 doublet non liant, il « possède » 5 électrons au lieu de 6, d'où une charge formelle + sur l'oxygène.

2. La méthode de répulsion des doublets

Principe. Les doublets d'électrons qui entourent un atome sont tous chargés négativement : ils se repoussent. Ils s'orientent donc dans l'espace de façon à être **le plus éloignés possible les uns des autres**. C'est ce principe, appelé méthode de répulsion des doublets (souvent abrégée VSEPR dans les ouvrages en anglais), qui fixe la géométrie autour de chaque atome.

On raisonne sur les **directions de doublets** autour de l'atome central :

- chaque doublet non liant compte pour une direction ;
- chaque atome voisin compte pour une direction, **que la liaison soit simple, double ou triple** : les doublets d'une liaison multiple pointent tous vers le même atome voisin, ils occupent la même région de l'espace.

Le nombre de directions (2, 3 ou 4 au lycée) fixe la **figure de répartition** des doublets : 2 directions sont opposées (angle de 180°), 3 directions pointent vers les sommets d'un triangle équilatéral (120°), 4 directions pointent vers les sommets d'un tétraèdre régulier ($109,5^\circ$).



Prévoir une géométrie

Écrire le schéma de Lewis



Compter les directions autour de l'atome central



En déduire la figure de répartition



Ne garder que les atomes pour nommer la géométrie

Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Le dernier point est essentiel : **la géométrie d'une molécule décrit la position des noyaux des atomes**, pas celle des doublets non liants. Les doublets non liants participent à la répartition (ils repoussent les autres), mais ils sont « invisibles » quand on nomme la forme de la molécule.

3. Les cinq géométries au programme

Géométrie linéaire (2 directions, 0 doublet non liant). Les deux directions sont opposées : les trois atomes sont alignés, l'angle vaut 180° . Exemple : le dioxyde de carbone $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Le carbone forme deux liaisons doubles, donc n'a que 2 voisins et aucun doublet non liant : 2 directions. Autre exemple : le cyanure d'hydrogène $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, où le carbone a 2 voisins (H et N).

Géométrie triangulaire plane (3 directions, 0 doublet non liant). L'atome central et ses trois voisins sont dans un même plan, les angles valent 120° . Exemples : BF_3 (bore entouré de 3 doublets liants et d'une lacune) ; le méthanal $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, où le carbone a 3 voisins (deux H et un O) ; chaque carbone de l'éthène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$. Dans le méthanal, les angles ne valent pas exactement 120° parce que la liaison double, plus riche en électrons, repousse un peu plus fort que les liaisons simples : l'angle H-C-H vaut environ 116° .

Géométrie tétraédrique (4 directions, 0 doublet non liant). L'atome central est au centre d'un tétraèdre régulier, ses quatre voisins aux sommets. Les angles valent $109,5^\circ$. Exemple type : le méthane CH_4 . Tout atome de carbone engagé dans 4 liaisons simples est **tétraédrique** : c'est la raison pour laquelle une chaîne carbonée saturée n'est pas plane mais en zigzag dans l'espace. L'ion ammonium NH_4^+ (azote lié à 4 hydrogènes, charge formelle +) est lui aussi tétraédrique.

Géométrie pyramidale (4 directions, dont 1 doublet non liant). Les quatre doublets se répartissent en tétraèdre, mais l'un des sommets est occupé par un doublet non liant. Les atomes forment alors une pyramide à base triangulaire dont l'atome central est le sommet. Exemples : l'ammoniac NH_3 , l'ion oxonium H_3O^+ . L'angle H-N-H vaut environ 107° .

Géométrie coudée (4 directions, dont 2 doublets non liants). Deux sommets du tétraèdre sont occupés par des doublets non liants : les trois atomes forment un « V ». Exemple : l'eau H_2O , angle H-O-H d'environ $104,5^\circ$. Le sulfure d'hydrogène H_2S est lui aussi coudé.



Directions autour de l'atome central	Doublets non liants	Géométrie	Angle	Exemples
2	0	linéaire	180°	CO ₂ , HCN
3	0	triangulaire plane	120°	BF ₃ , H ₂ C=O
4	0	tétraédrique	109,5°	CH ₄ , NH ₄ ⁺
4	1	pyramidale	environ 107°	NH ₃ , H ₃ O ⁺
4	2	coudée	environ 104,5°	H ₂ O, H ₂ S

Pourquoi l'angle diminue de CH₄ à NH₃ puis à H₂O ? Un doublet non liant n'est attiré que par un seul noyau : il est plus « étalé » près de l'atome central qu'un doublet liant, tiré entre deux noyaux. Il repousse donc plus fortement les doublets voisins. Avec un doublet non liant, les liaisons N-H sont rapprochées les unes des autres (107° au lieu de 109,5°) ; avec deux doublets non liants, les liaisons O-H le sont encore plus (104,5°). L'ordre des répulsions est : non liant/non liant > non liant/liant > liant/liant.

Molécules à plusieurs atomes centraux. On applique la méthode atome par atome. Dans l'éthanol CH₃-CH₂-OH, les deux carbones sont tétraédriques (4 voisins chacun) et l'oxygène est coudé (2 voisins, 2 doublets non liants). Dans l'éthène H₂C=CH₂, chaque carbone est triangulaire plan et toute la molécule est plane. Dans l'éthyne HC≡CH, chaque carbone a 2 voisins : la molécule est linéaire.

La géométrie se lit sur le schéma de Lewis : on compte les directions (voisins + doublets non liants) autour de l'atome central, puis on nomme la forme d'après la position des seuls atomes.

4. L'électronégativité

L'**électronégativité** d'un élément, notée χ (lettre grecque « khi »), traduit l'aptitude de l'un de ses atomes à **attirer vers lui les électrons d'une liaison covalente** qui l'unit à un autre atome. C'est une grandeur sans unité. L'échelle la plus utilisée est celle de Pauling.

Élémen t	H	C	N	O	F	Cl	Br	S	Na	B
χ (Pauli ng)	2,20	2,55	3,04	3,44	3,98	3,16	2,96	2,58	0,93	2,04

Évolution dans le tableau périodique (hors gaz nobles).

- Dans une même **période** (ligne), l'électronégativité **augmente de la gauche vers la droite** : le nombre de protons du noyau augmente alors que les électrons de valence restent sur la même couche, ils sont donc plus fortement attirés.
- Dans une même **colonne**, l'électronégativité **diminue de haut en bas** : les électrons de valence sont sur une couche de plus en plus éloignée du noyau, et l'attraction qu'ils subissent diminue.
- Le **fluor** est l'élément le plus électronégatif ; les éléments les moins électronégatifs (métaux alcalins comme le sodium) sont en bas à gauche.

Repères d'électronégativité

$F > O > N \approx Cl > C \approx S > H$

augmente vers la droite d'une période

diminue vers le bas d'une colonne

métaux alcalins très peu électronégatifs

Repères complémentaires, sans séquence causale

5. La liaison polarisée

Dans une liaison entre deux atomes identiques (H-H, Cl-Cl, C-C), le doublet liant est partagé équitablement : la liaison est **non polarisée**. Entre deux atomes d'électronégativités différentes, le doublet liant est déplacé vers l'atome le plus électronégatif. Cet atome porte alors une **charge partielle négative** notée δ^- , l'autre une **charge partielle positive** notée δ^+ (δ se lit « delta »). On dit que la liaison est **polarisée**.

Les charges partielles sont des fractions de la charge élémentaire e : elles sont opposées, donc la liaison reste globalement neutre. Elles ne doivent pas être confondues avec les charges d'un ion ($+e$, $-e$, $+2e$...) ni avec une charge formelle.

Critère pratique utilisé au lycée. On calcule l'écart $\Delta\chi = |\chi(A) - \chi(B)|$:

- si $\Delta\chi < 0,4$: la liaison est considérée comme **non polarisée** (c'est le cas de C-H : $2,55 - 2,20 = 0,35$) ;
- si $\Delta\chi \geq 0,4$: la liaison est **polarisée** ;
- si $\Delta\chi$ est très grand (au-delà de 1,7 environ), le transfert d'électrons est presque total et l'on décrit plutôt une **liaison ionique** entre ions (cas de Na^+ et Cl^- dans le chlorure de sodium : $\Delta\chi = 2,23$).

Ce seuil de 0,4 est une convention : la polarisation croît continûment avec $\Delta\chi$. Il permet seulement de trier les liaisons de façon cohérente.

Exemples : O-H ($\Delta\chi = 1,24$) est fortement polarisée, l'oxygène porte δ^- , l'hydrogène δ^+ . C=O ($\Delta\chi = 0,89$) est polarisée, δ^- sur O, δ^+ sur C. C-Cl ($\Delta\chi = 0,61$) est polarisée, δ^- sur Cl. N-H ($\Delta\chi = 0,84$) est polarisée, δ^- sur N. C-H n'est pas considérée comme polarisée.

Interprétation physique. Une liaison polarisée se comporte comme un petit **dipôle électrique** : deux charges opposées δ^+ et δ^- séparées par la longueur de la liaison. On peut lui associer un moment dipolaire, représenté par une flèche (au lycée, on retient surtout l'idée ; le vecteur moment dipolaire sera utilisé en PASS).

6. Molécule polaire ou apolaire

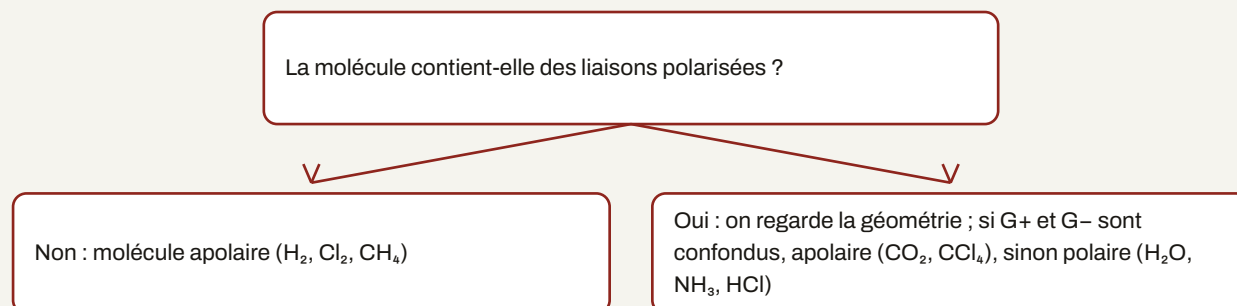
Une molécule peut contenir des liaisons polarisées sans être polaire elle-même. Tout dépend de la **disposition dans l'espace** des charges partielles.

On définit :

- G^+ : le barycentre (le « centre ») des charges partielles positives ;
- G^- : le barycentre des charges partielles négatives.

Une molécule est **polaire** si G^+ et G^- ne sont pas confondus. Elle est **apolaire** si G^+ et G^- sont confondus, ou si elle ne contient aucune liaison polarisée.

Polaire ou apolaire ?



Deux branches distinctes • ce schéma ne relie pas les deux issues entre elles

Exemples détaillés.

- **HCl** : une seule liaison, polarisée ($\Delta\chi = 0,96$) ; G^+ est sur H, G^- sur Cl, ils sont distincts : molécule **polaire**. Toute molécule diatomique formée de deux éléments différents assez éloignés en électronégativité est polaire.
- **CO₂** : deux liaisons C=O polarisées, δ^- sur chaque O et $2\delta^+$ sur C. La molécule est linéaire et symétrique : le barycentre des deux charges δ^- est au milieu des deux oxygènes, c'est-à-dire sur le carbone, où se trouve aussi G^+ . G^+ et G^- sont confondus : molécule **apolaire**.
- **H₂O** : deux liaisons O-H polarisées, $2\delta^-$ sur O, δ^+ sur chaque H. La molécule est coudée : G^+ est au milieu du segment joignant les deux H, G^- est sur l'oxygène. Ils sont distincts : molécule **polaire**. C'est la géométrie coudée qui rend l'eau polaire ; une eau hypothétique linéaire serait apolaire.
- **NH₃** : trois liaisons N-H polarisées, molécule pyramidale. G^+ est au centre du triangle des trois H, G^- sur N, au sommet de la pyramide : molécule **polaire**.
- **CH₄** : liaisons C-H non polarisées : molécule **apolaire**.
- **CCl₄** (tétrachlorométhane) : quatre liaisons C-Cl polarisées, disposées en tétraèdre régulier. G^- est au centre du tétraèdre formé par les quatre chlores, c'est-à-dire sur le carbone, où se trouve G^+ : molécule **apolaire**.
- **CH₂Cl₂** (dichlorométhane) : la géométrie est encore tétraédrique, mais seules deux liaisons sont polarisées (C-Cl). G^- est au milieu des deux chlores, distinct du carbone : molécule **polaire**.
- **BF₃** : trois liaisons B-F très polarisées en triangle équilatéral ; G^- est au centre du triangle, sur le bore : molécule **apolaire**.

Une molécule à liaisons polarisées est apolaire seulement si sa géométrie est assez symétrique pour que les effets des liaisons se compensent (linéaire symétrique, triangulaire plane ou tétraédrique avec des voisins identiques).

Conséquences observables.

- Un filet d'eau qui s'écoule d'une burette est **dévié** à l'approche d'une règle électrisée par frottement : les molécules d'eau, polaires, s'orientent dans le champ électrique et sont attirées. Un filet de cyclohexane (apolaire) n'est pas dévié.
- Les molécules polaires s'attirent davantage entre elles que des molécules apolaires de taille comparable : leur température d'ébullition est plus élevée. Ce point est développé dans le chapitre sur la cohésion de la matière.
- Le caractère polaire ou apolaire d'un solvant guide le choix d'un solvant pour dissoudre une espèce : une espèce polaire ou ionique se dissout mieux dans un solvant polaire, une espèce apolaire dans un solvant apolaire.

7. Synthèse : de la formule à la polarité

Pour une entité donnée, la démarche complète enchaîne quatre étapes, chacune s'appuyant sur la précédente :

1. établir le schéma de Lewis (électrons de valence, doublets, octet) ;
2. compter les directions autour de chaque atome central et en déduire la géométrie ;
3. comparer les électronégativités pour repérer les liaisons polarisées et placer δ^+ et δ^- ;
4. situer G^+ et G^- dans l'espace pour conclure : polaire ou apolaire.

Une erreur à l'étape 2 fausse la conclusion de l'étape 4 : c'est en particulier le cas si l'on oublie les doublets non liants (on croirait l'eau linéaire, donc apolaire) ou si l'on compte une liaison double comme deux directions (on croirait CO_2 coudé, donc polaire).

Exemples résolus

Exemple 1 : géométrie de l'ammoniac et de l'ion ammonium

Énoncé. a) Établir le schéma de Lewis de l'ammoniac NH_3 et de l'ion ammonium NH_4^+ . b) En déduire la géométrie de chaque entité et comparer les angles H-N-H. Données : N ($Z = 7$), H ($Z = 1$).

Résolution. a) L'azote a pour configuration $1s^2 2s^2 2p^3$: 5 électrons de valence ; l'hydrogène en a 1. Pour NH_3 : $5 + 3 \times 1 = 8$ électrons, soit 4 doublets. Trois doublets sont liants (trois liaisons N-H), le quatrième est un doublet non liant porté par l'azote. L'azote est entouré de 4 doublets : octet vérifié ; chaque H a un doublet : duet vérifié. Pour NH_4^+ : $5 + 4 \times 1 - 1 = 8$ électrons, soit 4 doublets, tous liants (quatre liaisons N-H). L'azote n'a plus de doublet non liant ; il « possède » 4 électrons (un par liaison) au lieu de 5 : il porte la charge formelle +. b) Dans NH_3 , l'azote est entouré de 4 directions (3 voisins et 1 doublet non liant) : figure de répartition tétraédrique, et comme un sommet est occupé par le doublet non liant, la molécule est **pyramidale**. Dans NH_4^+ , 4 directions, toutes vers des atomes H : l'ion est **tétraédrique**. L'angle H-N-H vaut $109,5^\circ$ dans NH_4^+ et environ 107° dans NH_3 : le doublet non liant de NH_3 repousse plus fortement les doublets liants et referme légèrement les angles.

Exemple 2 : polarité du dioxyde de carbone et de l'eau

Énoncé. a) Préciser la géométrie de CO_2 et de H_2O . b) À l'aide des électronégativités $\chi(\text{C}) = 2,55$, $\chi(\text{O}) = 3,44$, $\chi(\text{H}) = 2,20$, indiquer les liaisons polarisées et placer les charges partielles. c) Conclure sur la polarité de chaque molécule.

Résolution. a) CO_2 : schéma $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, chaque oxygène portant 2 doublets non liants, le carbone aucun. Autour du carbone : 2 voisins, 0 doublet non liant, donc 2 directions : molécule **linéaire** (180°). H_2O : l'oxygène est lié à 2 H et porte 2 doublets non liants, donc 4 directions : molécule **coudée** (environ $104,5^\circ$). b) Pour $\text{C}=\text{O}$: $\Delta\chi = 3,44 - 2,55 = 0,89 \geq 0,4$, liaison polarisée, δ^- sur O et δ^+ sur C ($2\delta^+$ au total sur C puisqu'il est engagé dans deux liaisons). Pour $\text{O}-\text{H}$: $\Delta\chi = 3,44 - 2,20 = 1,24 \geq 0,4$, liaison polarisée, δ^- sur O ($2\delta^-$ au total), δ^+ sur chaque H. c) Dans CO_2 , G^- est au milieu des deux oxygènes, donc sur le carbone, confondu avec G^+ : CO_2 est **apolaire**. Dans H_2O , G^+ est au milieu du segment $\text{H}...\text{H}$ et G^- sur l'oxygène, au sommet du V : ils sont distincts, H_2O est **polaire**. Les deux molécules ont des liaisons polarisées : seule la géométrie fait la différence.

Exemple 3 : choisir entre deux solvants chlorés

Énoncé. Le dichlorométhane CH_2Cl_2 et le tétrachlorométhane CCl_4 sont deux solvants. a) Donner la géométrie autour du carbone. b) Indiquer quelles liaisons sont polarisées ($\chi(\text{Cl}) = 3,16$). c) Lequel de ces deux solvants sera dévié par une règle électrisée ?

Résolution. a) Dans les deux cas, le carbone forme 4 liaisons simples et n'a aucun doublet non liant : 4 directions, géométrie **tétraédrique** autour du carbone. b) $\text{C}-\text{Cl}$: $\Delta\chi = 3,16 - 2,55 = 0,61 \geq 0,4$, liaison polarisée (δ^- sur Cl, δ^+ sur C). $\text{C}-\text{H}$: $\Delta\chi = 0,35 < 0,4$, liaison non polarisée. c) Dans CCl_4 , les quatre chlores occupent les quatre sommets d'un tétraèdre régulier : G^- est au centre, sur le carbone, où se trouve G^+ . La molécule est apolaire. Dans CH_2Cl_2 , seuls deux sommets portent des charges δ^- : G^- est au milieu des deux chlores, distinct du carbone. La molécule est polaire. **Seul le filet de dichlorométhane est dévié.**

Méthodes et pièges

- Méthode type : Lewis, puis directions, puis géométrie, puis $\Delta\chi$, puis G^+ et G^- . Ne saute aucune étape, surtout le schéma de Lewis complet avec ses doublets non liants.
- Une liaison double ou triple compte pour **une seule** direction : CO_2 est linéaire, pas coudé.
- N'oublie jamais les doublets non liants dans le décompte des directions : sans eux, tu trouverais l'eau linéaire et l'ammoniac triangulaire plan.
- Nomme la géométrie d'après la position des **atomes** seulement : NH_3 a une répartition tétraédrique des doublets mais une géométrie pyramidale.
- Ne confonds pas « liaison polarisée » et « molécule polaire » : CO_2 et CCl_4 ont des liaisons polarisées mais sont apolaires.
- Pour une charge partielle, écris δ^+ ou δ^- , jamais + ou - seuls, qui désigneraient la charge d'un ion.
- La liaison $\text{C}-\text{H}$ est considérée comme non polarisée ($\Delta\chi = 0,35$) : un hydrocarbure comme le méthane ou le cyclohexane est apolaire.
- Le δ^- va toujours sur l'atome **le plus électronégatif** : vérifie le sens avec le tableau, ne te fie pas à la taille de l'atome.
- Pour un ion, retire un électron par charge + et ajoute-en un par charge - avant de compter les doublets.

Vers le PASS

En PASS, la méthode de répulsion des doublets est reprise de façon plus systématique, avec la notation AX_nE_m (A atome central, n voisins X, m doublets non liants E) et des atomes qui dépassent l'octet comme le soufre ou le phosphore (géométries bipyramide trigonale et octaédrique). La polarité est quantifiée par le **moment dipolaire** $\mu = q \times d$, exprimé en coulomb-mètre ou en debye, et le moment d'une molécule s'obtient par somme vectorielle des moments de liaison. On y relie aussi la géométrie à l'hybridation des orbitales (sp , sp^2 , sp^3). Ces notions servent partout : solubilité des médicaments, repliement des protéines, reconnaissance entre une enzyme et son substrat, structure de la membrane cellulaire.

Suite en PASS : De l'atome aux liaisons et à la géométrie

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Pour chacune des molécules suivantes, donner le nombre de doublets liants et non liants autour de l'atome central, le nombre de directions et la géométrie : méthane CH_4 , ammoniac NH_3 , eau H_2O .
2. À l'aide du tableau d'électronégativités du cours, indiquer si chacune des liaisons suivantes est polarisée et, si oui, placer δ^+ et δ^- : C-H, O-H, C-Cl, C-C, N-H, C-O.
3. Donner la géométrie autour de l'atome de carbone dans : le dioxyde de carbone $O=C=O$, le cyanure d'hydrogène $H-C\equiv N$, le méthanal $H_2C=O$. Préciser l'angle attendu.
4. Le chlorure d'hydrogène HCl et le fluorure d'hydrogène HF sont des molécules diatomiques. a) Placer les charges partielles. b) Laquelle de ces deux liaisons est la plus polarisée ? Justifier.
5. Classer en molécules polaires et apolaires, en justifiant brièvement : Cl_2 , CO_2 , H_2O , CH_4 , CCl_4 .

Niveau 2 : type bac

6. L'ion oxonium H_3O^+ se forme quand un ion H^+ se fixe sur une molécule d'eau. a) Établir le schéma de Lewis de H_3O^+ (O : 6 électrons de valence). b) Justifier la charge formelle portée par l'oxygène. c) Prévoir la géométrie de l'ion et la comparer à celle de l'eau.
7. L'éthène C_2H_4 et l'éthyne C_2H_2 sont deux hydrocarbures. a) Établir leurs schémas de Lewis. b) Donner la géométrie autour de chaque atome de carbone et les angles. c) Préciser si chaque molécule est plane, linéaire ou ni l'une ni l'autre. d) Ces molécules sont-elles polaires ?
8. Le trichlorométhane (chloroforme) $CHCl_3$ et le tétrachlorométhane CCl_4 . a) Donner la géométrie autour du carbone. b) Placer les charges partielles. c) Montrer que l'une est polaire et l'autre apolaire. d) Prévoir le résultat de l'expérience de la règle électrisée pour chaque liquide.
9. Le méthanol CH_3-OH . a) Établir son schéma de Lewis. b) Donner la géométrie autour du carbone et autour de l'oxygène. c) Repérer les liaisons polarisées. d) La molécule est-elle polaire ? Justifier sans calcul.

Niveau 3 : vers le PASS

10. Pour chaque affirmation, dire si elle est vraie ou fausse en justifiant. a) Une molécule qui ne contient que des liaisons polarisées est forcément polaire. b) Le trifluorure de bore BF_3 est pyramidal. c) Dans H_2S , l'angle H-S-H est voisin de 180° . d) Le sulfure de carbone $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ est apolaire. e) Dans NH_3 , la liaison N-H est polarisée avec δ^+ sur l'azote.
11. Les angles de liaison valent $109,5^\circ$ dans CH_4 , environ 107° dans NH_3 et environ $104,5^\circ$ dans H_2O . a) Montrer que les trois molécules ont la même figure de répartition des doublets. b) Expliquer qualitativement la diminution de l'angle. c) Prévoir, en le justifiant, si l'angle H-N-H de l'ion NH_4^+ est plus grand ou plus petit que celui de NH_3 .
12. On modélise une liaison polarisée par un vecteur moment dipolaire de norme μ , dirigé de la charge δ^- vers la charge δ^+ (convention des physiciens). Le moment dipolaire d'une molécule est la somme vectorielle des moments de ses liaisons. Données : moment de la liaison O-H : $\mu(\text{OH}) = 1,51 \text{ D}$; angle H-O-H = $104,5^\circ$; $1 \text{ D} = 3,336 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$. a) Montrer que le moment de CO_2 est nul. b) Calculer le moment dipolaire de la molécule d'eau en debye. c) Le convertir en $\text{C}\cdot\text{m}$.
13. La molécule HCl a un moment dipolaire mesuré $\mu = 1,08 \text{ D}$ et une longueur de liaison $d = 127 \text{ pm}$. a) Calculer le moment dipolaire qu'aurait la molécule si la liaison était purement ionique (charges $+e$ et $-e$, avec $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$), en $\text{C}\cdot\text{m}$ puis en debye. b) En déduire le pourcentage de caractère ionique de la liaison H-Cl. c) Ce résultat est-il cohérent avec $\Delta\chi = 0,96$?

Corrigés

1. CH_4 : le carbone forme 4 liaisons simples C-H, 4 doublets liants, 0 doublet non liant, donc 4 directions : géométrie **tétraédrique**, angles de $109,5^\circ$.

NH_3 : l'azote forme 3 liaisons N-H et porte 1 doublet non liant (5 électrons de valence : 3 engagés, 2 restants), donc 4 directions : répartition tétraédrique, géométrie **pyramidale**, angle d'environ 107° .

H_2O : l'oxygène forme 2 liaisons O-H et porte 2 doublets non liants (6 électrons de valence : 2 engagés, 4 restants), donc 4 directions : géométrie **coudée**, angle d'environ $104,5^\circ$.

2. On calcule $\Delta\chi = |\chi(\text{A}) - \chi(\text{B})|$ et on compare à 0,4.

C-H : $2,55 - 2,20 = 0,35 < 0,4$: **non polarisée**. O-H : $3,44 - 2,20 = 1,24$: **polarisée**, δ^- sur O, δ^+ sur H.

C-Cl : $3,16 - 2,55 = 0,61$: **polarisée**, δ^- sur Cl, δ^+ sur C. C-C : $\Delta\chi = 0$: **non polarisée**. N-H : $3,04 - 2,20 = 0,84$: **polarisée**, δ^- sur N, δ^+ sur H. C-O : $3,44 - 2,55 = 0,89$: **polarisée**, δ^- sur O, δ^+ sur C.

3. CO_2 : le carbone a 2 voisins (deux liaisons doubles) et 0 doublet non liant : 2 directions, **linéaire**, 180° .

HCN : le carbone a 2 voisins (H par une liaison simple, N par une liaison triple) et 0 doublet non liant : 2 directions, **linéaire**, 180° . $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$: le carbone a 3 voisins (deux H, un O) et 0 doublet non liant : 3 directions, **triangulaire plane**, environ 120° (angle H-C-H un peu plus petit, voisin de 116° , à cause de la liaison double).

4. a) $\chi(\text{Cl}) = 3,16$ et $\chi(\text{F}) = 3,98$ sont toutes deux supérieures à $\chi(\text{H}) = 2,20$: dans les deux molécules, δ^+ sur H et δ^- sur l'halogène.

b) Pour H-Cl : $\Delta\chi = 3,16 - 2,20 = 0,96$. Pour H-F : $\Delta\chi = 3,98 - 2,20 = 1,78$. L'écart est plus grand pour HF : **la liaison H-F est la plus polarisée**. Cela rejoint l'évolution dans une colonne : le fluor, au-dessus du chlore, est plus électronégatif.

5. Cl_2 : liaison entre deux atomes identiques, non polarisée : **apolaire**.

CO_2 : liaisons C=O polarisées mais molécule linéaire symétrique, G^+ et G^- confondus sur le carbone : **apolaire**. H_2O : liaisons O-H polarisées, molécule coudée, G^+ (milieu des H) distinct de G^- (sur O) : **polaire**. CH_4 : liaisons C-H non polarisées : **apolaire**. CCl_4 : liaisons C-Cl polarisées mais disposées en tétraèdre régulier, G^- au centre, sur le carbone, confondu avec G^+ : **apolaire**.

6. a) Nombre d'électrons de valence : $6 (\text{O}) + 3 \times 1 (\text{H}) - 1 (\text{charge } +) = 8$ électrons, soit 4 doublets. Trois doublets sont liants (trois liaisons O-H), le quatrième est un doublet non liant sur l'oxygène. Octet de O et duet de chaque H vérifiés.

b) Dans le schéma, l'oxygène « possède » 1 électron par liaison (3) plus les 2 électrons du doublet non liant, soit 5 électrons, alors que l'atome neutre en a 6. Il lui manque un électron : il porte la **charge formelle +**, qui est bien la charge de l'ion. c) Autour de l'oxygène : 3 voisins et 1 doublet non liant, soit 4 directions avec un sommet occupé par un doublet non liant : **géométrie pyramidale** (comme NH_3), angle voisin de 107° . L'eau, avec 2 doublets non liants, est coudée : le passage de H_2O à H_3O^+ transforme un doublet non liant en doublet liant et la géométrie passe de **coudée** à **pyramidale**.

7. a) Éthène : $2 \times 4 + 4 \times 1 = 12$ électrons, 6 doublets : une liaison double C=C (2 doublets) et quatre liaisons C-H (4 doublets) ; schéma $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, aucun doublet non liant.

Éthyne : $2 \times 4 + 2 \times 1 = 10$ électrons, 5 doublets : une liaison triple $\text{C}\equiv\text{C}$ (3 doublets) et deux liaisons C-H (2 doublets) ; schéma $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. b) Dans l'éthène, chaque carbone a 3 voisins (deux H et l'autre C) et aucun doublet non liant : **triangulaire plane, angles d'environ 120°** . Dans l'éthyne, chaque carbone a 2 voisins : **linéaire, 180°** . c) Les deux carbones de l'éthène et leurs voisins sont dans un même plan : **l'éthène est plan**. Les quatre atomes de l'éthyne sont alignés : **l'éthyne est linéaire**. d) Les liaisons C-H et C-C ne sont pas polarisées ($\Delta\chi = 0,35$ et 0) : **les deux molécules sont apolaires**.

8. a) Dans CHCl_3 comme dans CCl_4 , le carbone forme 4 liaisons simples sans doublet non liant : **géométrie tétraédrique** autour du carbone.

b) C-Cl : $\Delta\chi = 0,61$, polarisée, δ^- sur chaque Cl, δ^+ sur C. C-H : $\Delta\chi = 0,35$, non polarisée, pas de charge partielle. c) Dans CCl_4 , les quatre charges δ^- sont aux sommets d'un tétraèdre régulier : leur barycentre G^- est au centre, sur le carbone, où se trouve G^+ . Molécule **apolaire**. Dans CHCl_3 , trois sommets seulement portent δ^- : G^- est au centre du triangle formé par les trois chlores, distinct du carbone. Molécule **polaire**. d) **Le filet de trichlorométhane est dévié par la règle électrisée, celui de tétrachlorométhane ne l'est pas.**

9. a) Électrons de valence : $4 (\text{C}) + 4 \times 1 (\text{H}) + 6 (\text{O}) = 14$ électrons, soit 7 doublets : trois liaisons C-H, une liaison C-O, une liaison O-H (5 doublets liants) et 2 doublets non liants sur l'oxygène.

b) Carbone : 4 voisins, 0 doublet non liant : **tétraédrique**. Oxygène : 2 voisins (C et H), 2 doublets non liants : **coudé** (angle C-O-H voisin de 109° , du même ordre que dans l'eau). c) C-O ($\Delta\chi = 0,89$) et O-H ($\Delta\chi = 1,24$) sont **polarisées**, avec δ^- sur O ; les liaisons C-H ne le sont pas. d) Les deux liaisons polarisées partent de l'oxygène et forment un angle (géométrie coudée) : G^- est sur l'oxygène, G^+ entre le carbone et l'hydrogène du groupe OH, hors de l'oxygène. Ils sont distincts : **le méthanol est polaire**.

10. a) **Faux** : CO_2 , CCl_4 ou BF_3 n'ont que des liaisons polarisées et sont apolaires, car leur géométrie symétrique fait coïncider G^+ et G^- .

b) **Faux** : le bore a 3 voisins et aucun doublet non liant (il a une lacune électronique) : 3 directions, géométrie **triangulaire plane**. Pyramidale supposerait un doublet non liant. c) **Faux** : le soufre, dans la même colonne que l'oxygène, a 6 électrons de valence ; dans H_2S il porte 2 doublets non liants : 4 directions, molécule **coudée**, angle loin de 180° (il vaut environ 92° dans la réalité, valeur que la méthode ne permet pas de prévoir précisément, mais la forme coudée, elle, est prévue). d) **Vrai** : $\chi(\text{S}) = 2,58$ et $\chi(\text{C}) = 2,55$, $\Delta\chi = 0,03$, les liaisons ne sont même pas polarisées ; de plus la molécule est linéaire

symétrique. Elle est **apolaire**. e) **Faux** : $\chi(\text{N}) = 3,04 > \chi(\text{H}) = 2,20$, donc δ^- sur l'azote et δ^+ sur l'hydrogène.

11. a) Dans CH_4 , le carbone a 4 voisins et 0 doublet non liant ; dans NH_3 , l'azote a 3 voisins et 1 doublet non liant ; dans H_2O , l'oxygène a 2 voisins et 2 doublets non liants. Dans les trois cas, l'atome central est entouré de **4 directions** : la figure de répartition est **tétraédrique** pour les trois.

b) Un doublet non liant n'est retenu que par un seul noyau ; il occupe plus d'espace près de l'atome central qu'un doublet liant et repousse plus fort les autres doublets. Les répulsions se classent : non liant/non liant > non liant/liant > liant/liant. Plus il y a de doublets non liants, plus les doublets liants sont resserrés : **$109,5^\circ$ (0 non liant) > environ 107° (1) > environ $104,5^\circ$ (2)**. c) Dans NH_4^+ , le doublet non liant de NH_3 est devenu un doublet liant (liaison avec H^+). Les quatre doublets sont équivalents et l'ion est un tétraèdre régulier : **l'angle vaut $109,5^\circ$, il est plus grand que dans NH_3 (environ 107°)**.

12. a) Dans CO_2 , les deux moments de liaison $\text{C}=\text{O}$ ont la même norme et sont portés par la même droite, en sens opposés (la molécule est linéaire et symétrique). Leur somme vectorielle est le vecteur nul : $\mu(\text{CO}_2) = 0$, la molécule est apolaire.

b) Dans H_2O , les deux moments $\text{O}-\text{H}$ ont la même norme $\mu(\text{OH}) = 1,51 \text{ D}$ et font entre eux l'angle de $104,5^\circ$. Leur somme est portée par la bissectrice de l'angle. Chacun fait avec la bissectrice un angle de $104,5^\circ / 2 = 52,25^\circ$, et sa projection sur la bissectrice vaut $\mu(\text{OH}) \times \cos(52,25^\circ)$. Les composantes perpendiculaires se compensent. Donc : $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times \mu(\text{OH}) \times \cos(52,25^\circ) = 2 \times 1,51 \times 0,6122 = 1,849 \text{ D}$, soit $\mu(\text{H}_2\text{O}) \approx 1,85 \text{ D}$ (la valeur mesurée est $1,85 \text{ D}$). c) $\mu = 1,85 \times 3,336 \times 10^{-30} = 6,17 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$, soit $\mu(\text{H}_2\text{O}) \approx 6,17 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$.

13. a) Si la liaison était purement ionique, les charges seraient $+e$ et $-e$ distantes de $d = 127 \text{ pm} = 127 \times 10^{-12} \text{ m} = 1,27 \times 10^{-10} \text{ m}$.

$\mu(\text{ionique}) = e \times d = 1,602 \times 10^{-19} \times 1,27 \times 10^{-10} = 2,035 \times 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$, soit **$2,03 \times 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$** . En debye : $2,035 \times 10^{-29} / 3,336 \times 10^{-30} = 6,10$, soit **$\mu(\text{ionique}) \approx 6,10 \text{ D}$** . b) Pourcentage de caractère ionique : $1,08 / 6,10 = 0,177$, soit **environ 18 %**. c) Oui : avec $\Delta\chi = 0,96$, la liaison est nettement polarisée (au-delà du seuil de 0,4) mais très loin du transfert total d'électron ($\Delta\chi$ supérieur à 1,7 environ). **Une liaison covalente polarisée à environ 18 % de caractère ionique est cohérente avec cette valeur intermédiaire.**

Cohésion de la matière, solubilité et extraction

COURS • C08 • PREMIÈRE

Spécialité de première, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	2
Exemples résolus	7
Méthodes et pièges	8
Vers le PASS	9
Exercices	9
Corrigés	11

Ce que tu dois savoir faire

- Expliquer la cohésion d'un solide ionique par les interactions électrostatiques entre ions et écrire sa formule statistique à partir des ions qui le constituent.
- Expliquer la cohésion d'un solide ou d'un liquide moléculaire par les interactions de Van der Waals et les liaisons hydrogène.
- Identifier les possibilités de liaison hydrogène entre deux entités (donneur et accepteur).
- Comparer des températures de changement d'état à partir de la nature et de l'intensité des interactions entre entités.
- Décrire les trois étapes de la dissolution d'un solide ionique dans l'eau (dissociation, solvation, dispersion) et écrire l'équation de dissolution.
- Calculer la concentration en quantité de matière des ions d'une solution préparée par dissolution d'un solide ionique.
- Définir et exploiter la solubilité d'une espèce dans un solvant ; interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux liquides.
- Choisir un solvant et mettre en œuvre une extraction liquide-liquide avec une ampoule à décanter ; identifier les phases à l'aide des densités.
- Expliquer le caractère amphiphile et les propriétés lavantes d'un savon à partir de la structure de ses entités.

Cours

1. Les interactions entre entités : vue d'ensemble

Un échantillon de matière à l'état solide ou liquide est formé d'entités (ions, molécules, atomes) qui restent proches les unes des autres : elles s'**attirent**. Ces attractions, toutes d'origine **électrostatique** (attraction entre charges de signes opposés, qu'elles soient entières ou partielles), assurent la **cohésion** de la matière. Il faut bien distinguer :

- les **liaisons covalentes**, à l'intérieur d'une molécule, qui relient les atomes entre eux ;
- les **interactions entre entités** (intermoléculaires ou entre ions), qui relient les molécules ou les ions les uns aux autres.

Les ordres de grandeur d'énergie (pour une mole de liaisons ou d'interactions) montrent la hiérarchie :

Type de liaison ou d'interaction	Énergie typique	Exemple
Liaison covalente	150 à 500 kJ·mol ⁻¹	C-H : environ 415 kJ·mol ⁻¹
Interaction entre ions dans un cristal	plusieurs centaines de kJ·mol ⁻¹	cristal de chlorure de sodium
Liaison hydrogène	10 à 40 kJ·mol ⁻¹	entre deux molécules d'eau
Interaction de Van der Waals	0,1 à 10 kJ·mol ⁻¹	entre deux molécules de méthane

Conséquence importante : quand un corps moléculaire fond ou bout, ce sont les interactions entre molécules qui sont rompues, **pas les liaisons covalentes**. L'eau qui bout donne de la vapeur d'eau formée de molécules H₂O intactes, pas du dihydrogène et du dioxygène.

2. Les interactions de Van der Waals

Les **interactions de Van der Waals** sont des attractions électrostatiques de faible intensité qui s'exercent entre **toutes** les molécules, polaires ou non, et même entre atomes de gaz nobles. Leur origine tient à la répartition des charges électriques dans les molécules :

- entre deux molécules **polaires**, les charges partielles δ^+ de l'une attirent les charges partielles δ^- de l'autre (attraction entre dipôles permanents) ;
- une molécule polaire déforme le nuage électronique d'une molécule voisine et y fait apparaître un dipôle (dipôle induit) qu'elle attire ;
- même entre molécules **apolaires**, le nuage électronique fluctue à chaque instant : il apparaît des dipôles instantanés qui s'attirent mutuellement. Ces interactions existent donc toujours.

Facteurs d'intensité. Les interactions de Van der Waals sont d'autant plus fortes que :

- les molécules sont **grosses** et possèdent beaucoup d'électrons (nuage électronique plus facile à déformer) ;
- les molécules ont une **grande surface de contact** (une chaîne linéaire est plus « collante » qu'une molécule ramifiée et compacte de même formule) ;
- les molécules sont **polaires**.

Exemple : les températures d'ébullition des alcanes linéaires augmentent avec la longueur de la chaîne : méthane CH_4 (-162°C), éthane C_2H_6 (-89°C), propane C_3H_8 (-42°C), butane C_4H_{10} ($-0,5^\circ\text{C}$), pentane C_5H_{12} (36°C), hexane C_6H_{14} (69°C). De même, le diiode I_2 (gros atomes, nombreux électrons) est solide à température ambiante, alors que le difluor F_2 est gazeux.

3. La liaison hydrogène

La **liaison hydrogène** est une interaction plus intense que l'interaction de Van der Waals. Elle s'établit entre :

- un atome d'**hydrogène lié par covalence à un atome très électronégatif** (azote N, oxygène O ou fluor F) : cet hydrogène porte une charge partielle δ^+ importante, c'est le **donneur** ;
- un **atome très électronégatif (N, O ou F) porteur d'au moins un doublet non liant**, appartenant à une autre molécule (ou à une autre partie de la même molécule) : c'est l'**accepteur**.

On la représente par des pointillés : $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$. Les trois atomes concernés sont généralement presque alignés.

Conditions d'une liaison hydrogène

H lié à N, O ou F (donneur)

doublet non liant sur N, O ou F d'une autre entité (accepteur)

atomes à peu près alignés

énergie de 10 à 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Repères complémentaires, sans séquence causale

Qui peut en former ? L'eau (deux H donneurs, deux doublets non liants accepteurs), les alcools (groupe O-H), les acides carboxyliques, l'ammoniac et les amines (N-H), le fluorure d'hydrogène. Un hydrogène lié à un carbone (C-H) n'est **jamais** donneur : la liaison C-H n'est pas assez polarisée. Une molécule comme la propanone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ n'a aucun H donneur, mais son oxygène peut être accepteur vis-à-vis des molécules d'eau.

Conséquences sur les températures de changement d'état.

- L'eau bout à 100°C alors que le sulfure d'hydrogène H_2S , de structure analogue et plus lourd, bout à -60°C : entre molécules d'eau s'établissent des liaisons hydrogène, pas entre molécules de H_2S .
- L'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ bout à 78°C , alors que le méthoxyméthane $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$, de même formule brute $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, bout à -24°C : seul l'éthanol a un hydrogène donneur.
- Dans la glace, chaque molécule d'eau est liée à quatre voisines par liaisons hydrogène selon une structure ouverte : la glace est **moins dense** que l'eau liquide et flotte.

Pour comparer des températures d'ébullition : vérifie d'abord la présence de liaisons hydrogène (effet dominant), puis compare la taille et la polarité des molécules (Van der Waals).

4. Cohésion des solides ioniques et des solides moléculaires

Solide ionique. Un solide ionique (ou cristal ionique) est un empilement régulier d'**anions** (ions négatifs) et de **cations** (ions positifs). Chaque ion est entouré d'ions de signe opposé qui l'attirent : ce sont des **interactions électrostatiques** intenses, décrites par la loi de Coulomb (la force est proportionnelle au produit des charges et inversement proportionnelle au carré de la distance). Le solide est **électriquement neutre**, ce qui fixe les proportions des ions. Sa **formule statistique** indique ces proportions, sans faire apparaître les charges : on écrit d'abord le cation, puis l'anion.

Exemples : Na^+ et Cl^- donnent NaCl ; Ca^{2+} et Cl^- donnent CaCl_2 (deux Cl^- pour compenser $2+$) ; Al^{3+} et O^{2-} donnent Al_2O_3 ($2 \times (+3) + 3 \times (-2) = 0$) ; Na^+ et SO_4^{2-} donnent Na_2SO_4 . Le nom se forme avec l'anion puis le cation : chlorure de calcium, oxyde d'aluminium, sulfate de sodium.

Ces interactions étant fortes, les solides ioniques ont des températures de fusion élevées (801°C pour le chlorure de sodium) et sont durs mais cassants.

Solide moléculaire. Un solide moléculaire (glace, diiode, saccharose) est un empilement ordonné de molécules liées par des **interactions de Van der Waals** et, quand c'est possible, des **liaisons hydrogène**. Ces interactions étant beaucoup plus faibles, les températures de fusion sont nettement plus basses : 0°C pour la glace, 114°C pour le diiode.

5. La dissolution d'un solide ionique dans l'eau

L'eau est un **solvant polaire** : elle peut dissoudre de nombreux solides ioniques. On décrit la dissolution en trois étapes :

1. **Dissociation** : les molécules d'eau, polaires, s'approchent du cristal et affaiblissent les interactions entre ions, qui se séparent.
2. **Solvatation** (appelée **hydratation** quand le solvant est l'eau) : chaque ion s'entoure de molécules d'eau orientées. Un cation attire les atomes d'oxygène (δ^-) des molécules d'eau, un anion attire leurs atomes d'hydrogène (δ^+). Les ions hydratés sont notés avec l'indice (aq).
3. **Dispersion** : les ions hydratés se répartissent dans toute la solution, sous l'effet de l'agitation thermique (et de l'agitation du mélange).

Dissolution d'un solide ionique

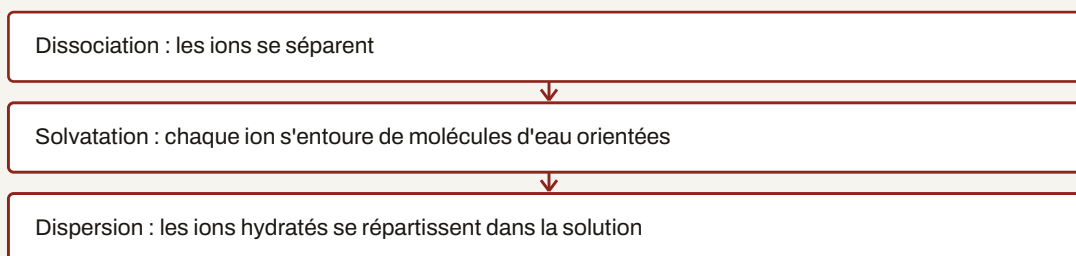


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Équation de dissolution. Elle traduit la conservation des éléments et de la charge. Exemples : $\text{NaCl(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$; $\text{CuCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

Concentrations des ions. Si l'on dissout une quantité n d'un solide dans un volume V de solution, la **concentration en soluté apporté** vaut $c = n / V$ (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Les coefficients de l'équation donnent les

concentrations des ions : pour CuCl_2 apporté à la concentration c , $[\text{Cu}^{2+}] = c$ et $[\text{Cl}^-] = 2c$. On note $[X]$ la concentration effective de l'espèce X en solution. La solution reste électriquement neutre : pour CuCl_2 , $2 \times [\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cl}^-]$.

Quand le soluté est moléculaire. Une espèce moléculaire polaire (glucose, éthanol, saccharose) se dissout dans l'eau sans se dissocier en ions : ses molécules sont solvatées par l'eau grâce à des interactions de Van der Waals et à des liaisons hydrogène, puis dispersées. Exemple : $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{aq})$ pour le saccharose.

6. Solubilité et miscibilité

La **solubilité** d'une espèce dans un solvant est la **masse maximale** (ou la quantité de matière maximale) de cette espèce que l'on peut dissoudre dans **un litre de solvant** (en pratique de solution, pour les solutions diluées), à une température donnée. Elle s'exprime en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Quand cette limite est atteinte, la solution est dite **saturée** : tout ajout supplémentaire reste à l'état solide au fond du récipient. La solubilité dépend du **solvant**, de la **température** (elle augmente le plus souvent avec la température pour un solide) et de l'espèce dissoute.

Exemples : la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau vaut environ $360 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20°C ; celle du diiode dans l'eau est très faible (environ $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), alors qu'elle est beaucoup plus grande dans le cyclohexane.

Règle qualitative : « qui se ressemble s'assemble ».

- Une espèce **ionique ou polaire** est en général **soluble dans un solvant polaire** (eau, éthanol) : les interactions entre soluté et solvant compensent celles qu'il faut rompre.
- Une espèce **apolaire** est en général **soluble dans un solvant apolaire** (cyclohexane, heptane) et peu soluble dans l'eau.
- La possibilité de liaisons hydrogène entre soluté et solvant augmente fortement la solubilité dans l'eau (cas du sucre, de l'éthanol).

Miscibilité. Deux liquides sont **miscibles** s'ils forment un mélange homogène (une seule phase) quelles que soient leurs proportions. Ils sont **non miscibles** s'ils forment deux phases distinctes, séparées par une interface nette. L'eau et l'éthanol sont miscibles (liaisons hydrogène entre leurs molécules) ; l'eau et le cyclohexane ne le sont pas (le cyclohexane, apolaire, ne peut pas s'insérer dans le réseau de liaisons hydrogène de l'eau). Dans un mélange de deux liquides non miscibles, la phase de plus faible **densité** (ou masse volumique) se place **au-dessus**.

Solvant	Polarité	Miscible à l'eau ?	Densité (par rapport à l'eau)
Eau	polaire	(référence)	1,00
Éthanol	polaire	oui	0,79
Cyclohexane	apolaire	non	0,78
Dichlorométhane	faiblement polaire	non	1,33
Éthanoate d'éthyle	faiblement polaire	très peu	0,90

7. L'extraction liquide-liquide

Extraire une espèce chimique, c'est la faire passer d'un milieu (solide ou liquide) dans un solvant où elle sera isolée. L'**extraction liquide-liquide** fait passer une espèce dissoute d'un premier solvant (souvent l'eau) dans un **solvant extracteur**.

Choix du solvant extracteur. Il doit :

1. être **non miscible** avec le solvant de départ (sinon on ne pourrait pas séparer les deux phases) ;
2. dissoudre l'espèce à extraire **beaucoup mieux** que le solvant de départ (solubilité plus grande) ;
3. si possible, ne pas dissoudre les autres espèces présentes, ne pas réagir avec elles, et présenter le moins de dangers possible (toxicité, inflammabilité) ; une température d'ébullition basse facilite son élimination ensuite.

Protocole d'extraction liquide-liquide

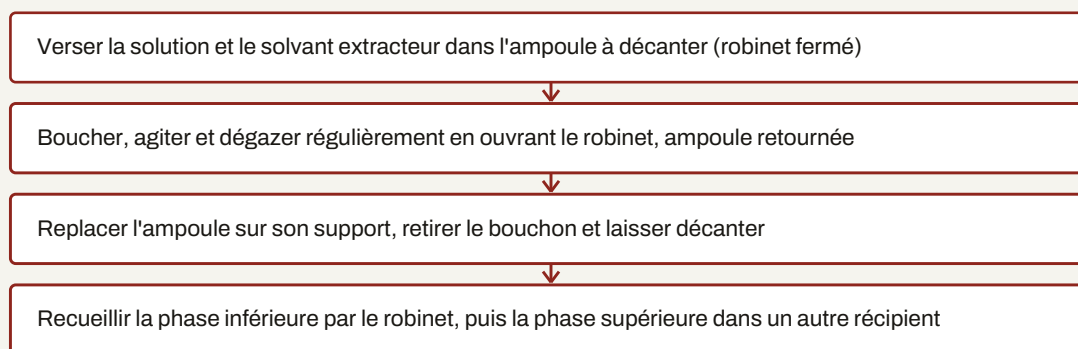


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Pour savoir où se trouve la phase organique, on compare les densités : avec le cyclohexane (0,78), la phase organique est **au-dessus** de la phase aqueuse ; avec le dichlorométhane (1,33), elle est **en dessous**. On peut répéter l'extraction : plusieurs extractions avec de petits volumes de solvant sont plus efficaces qu'une seule extraction avec le volume total. La phase organique est souvent ensuite séchée (par un sel anhydre comme le sulfate de magnésium) puis le solvant est évaporé.

Un solvant miscible à l'eau, comme l'éthanol, ne peut jamais servir à extraire une espèce d'une solution aqueuse, même s'il la dissout très bien.

8. Les espèces amphiphiles et les savons

Une entité **amphiphile** possède deux parties aux comportements opposés vis-à-vis de l'eau :

- une partie **hydrophile** (qui a de l'affinité pour l'eau), polaire ou chargée ;
- une partie **hydrophobe** (qui fuit l'eau), apolaire, qui est aussi **lipophile** (affinité pour les graisses).

Les savons. Un savon est un mélange de **carboxylates de sodium ou de potassium** à longue chaîne carbonée, de formule générale $R\text{-COO}^- + \text{Na}^+$ (ou K^+), où R est une chaîne de 11 à 17 atomes de carbone. Exemple : le stéarate de sodium $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COO}^- \text{Na}^+$. L'ion carboxylate est amphiphile : la **tête** -COO^- , chargée, est hydrophile ; la **queue** $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-$, chaîne hydrocarbonée apolaire, est hydrophobe et lipophile. On obtient les savons en faisant réagir des corps gras (triglycérides) avec une base forte comme la soude : c'est la saponification.

Comportement dans l'eau.

- À la surface de l'eau, les ions carboxylate se placent têtes dans l'eau et queues vers l'air.
- Dans l'eau, au-delà d'une certaine concentration, ils se regroupent en **micelles** : des agrégats sphériques où les queues hydrophobes sont tournées vers l'intérieur, à l'abri de l'eau, et les têtes hydrophiles vers l'extérieur, au contact de l'eau.

Action lavante. Une tache de graisse est apolaire et insoluble dans l'eau. Les queues lipophiles des ions carboxylate pénètrent dans la graisse, les têtes hydrophiles restent dans l'eau. Sous l'effet du frottement, la graisse est fragmentée en gouttelettes entourées d'ions carboxylate : ce sont des micelles qui contiennent la graisse en leur cœur. Leur surface étant chargée négativement, elles se repoussent, restent dispersées dans l'eau et sont emportées au rinçage.

Action lavante d'un savon

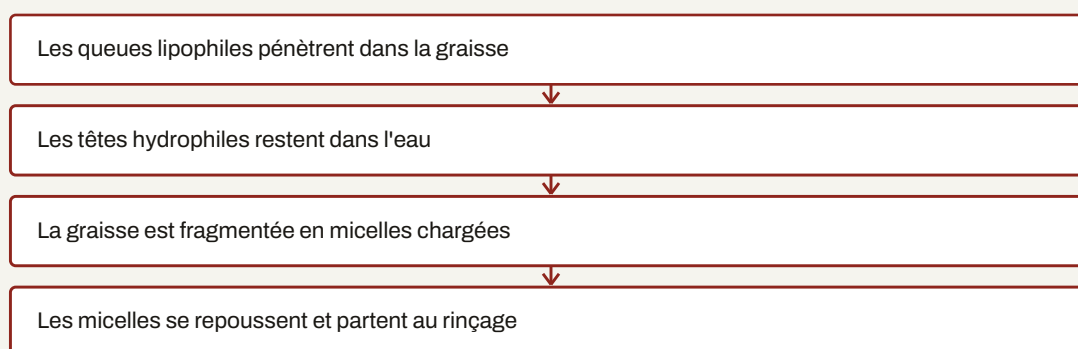


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Limites. Dans une eau dure, riche en ions calcium Ca^{2+} et magnésium Mg^{2+} , les ions carboxylate forment un précipité (le « dépôt » blanchâtre) et ne lavent plus : $2 \text{R-COO}^-(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow (\text{R-COO})_2\text{Ca}(\text{s})$. En milieu acide, ils se transforment en acides carboxyliques peu solubles. Les détergents de synthèse, eux aussi amphiphiles, ne présentent pas ces inconvénients. Les phospholipides des membranes cellulaires sont d'autres exemples d'espèces amphiphiles.

Exemples résolus

Exemple 1 : préparer une solution et calculer les concentrations des ions

Énoncé. On dissout $m = 2,22 \text{ g}$ de chlorure de calcium $\text{CaCl}_2(\text{s})$ dans de l'eau et l'on complète à $V = 200,0 \text{ mL}$ dans une fiole jaugée. Données : $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Écrire l'équation de dissolution. b) Calculer la concentration en soluté apporté c. c) En déduire les concentrations des ions et vérifier l'électroneutralité.

Résolution. a) $\text{CaCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$. b) $M(\text{CaCl}_2) = 40,1 + 2 \times 35,5 = 111,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $n = m / M = 2,22 / 111,1 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$. c) $c = n / V = 2,00 \times 10^{-2} / 0,2000 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) D'après les coefficients de l'équation, une mole de CaCl_2 donne une mole de Ca^{2+} et deux moles de Cl^- : $[\text{Ca}^{2+}] = c = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}^-] = 2c = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Électroneutralité : charges positives $2 \times [\text{Ca}^{2+}] = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; charges négatives $1 \times [\text{Cl}^-] = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Elles sont égales : la solution est bien neutre.

Exemple 2 : interpréter des températures d'ébullition

Énoncé. On donne les températures d'ébullition sous pression atmosphérique : propane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ($-42\text{ }^\circ\text{C}$), méthoxyméthane $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ ($-24\text{ }^\circ\text{C}$), éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ($78\text{ }^\circ\text{C}$). Ces trois molécules ont des masses molaires voisines ($44, 46$ et $46\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Interpréter le classement.

Résolution. Les masses molaires étant voisines, les tailles des molécules sont comparables : les différences viennent de la nature des interactions. Le **propane** est un hydrocarbure, apolaire (liaisons C-H et C-C non polarisées) : entre ses molécules ne s'exercent que des interactions de Van der Waals entre dipôles instantanés, les plus faibles. Il a la température d'ébullition la plus basse. Le **méthoxyméthane** contient deux liaisons C-O polarisées et un oxygène coudé : la molécule est **polaire**. Aux interactions précédentes s'ajoutent des interactions entre dipôles permanents. Mais il n'a aucun H lié à O : pas de liaison hydrogène entre ses molécules. Sa température d'ébullition est un peu plus élevée. L'**éthanol** est polaire et possède un groupe O-H : un hydrogène donneur lié à l'oxygène et un oxygène accepteur porteur de doublets non liants. Il s'établit des **liaisons hydrogène** entre ses molécules, interactions bien plus fortes. Il faut fournir beaucoup plus d'énergie pour séparer les molécules : l'**éthanol bout à la température la plus élevée, $78\text{ }^\circ\text{C}$** .

Exemple 3 : choisir un solvant d'extraction

Énoncé. On veut extraire le diiode I_2 d'une solution aqueuse. On dispose des données suivantes à $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Solvant	Eau	Éthanol	Cyclohexane
Solubilité du diiode ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,3	très grande	28
Miscibilité avec l'eau		totale	nulle
Densité	1,00	0,79	0,78

a) Choisir le solvant extracteur. b) Indiquer la position de la phase organique dans l'ampoule. c) Justifier la différence de solubilité du diiode dans l'eau et dans le cyclohexane.

Résolution. a) L'éthanol dissout très bien le diiode, mais il est **miscible à l'eau** : il ne formerait pas de phase séparée, il est donc exclu. Le cyclohexane est **non miscible** à l'eau et le diiode y est environ 90 fois plus soluble ($28 / 0,3 \approx 93$) : **on choisit le cyclohexane**. b) La densité du cyclohexane ($0,78$) est inférieure à celle de la solution aqueuse (environ $1,00$) : **la phase organique est la phase supérieure**. Elle se colore en violet, couleur du diiode dans le cyclohexane, tandis que la phase aqueuse se décolore progressivement. c) Le diiode est formé de deux atomes identiques : la liaison I-I n'est pas polarisée, la molécule est **apolaire**. Elle se dissout mieux dans un solvant apolaire comme le cyclohexane, où elle établit des interactions de Van der Waals comparables à celles du solvant, que dans l'eau, solvant polaire dont les molécules sont fortement liées entre elles par liaisons hydrogène.

Méthodes et pièges

- Méthode pour comparer des températures d'ébullition : repère les liaisons hydrogène possibles, puis, à interactions de même type, compare taille, surface de contact et polarité des molécules.
- Une liaison hydrogène exige un H lié à N, O ou F : un H lié à un carbone n'est jamais donneur, même dans une molécule polaire.

- Ne confonds pas liaison hydrogène (interaction entre molécules, 10 à 40 kJ·mol⁻¹) et liaison covalente O-H (à l'intérieur de la molécule, environ 460 kJ·mol⁻¹).
- Dans une équation de dissolution, vérifie la conservation des éléments et des charges, et reporte les coefficients dans les concentrations : $[Cl^-] = 2c$ pour $CuCl_2$, pas c .
- Le volume V de la relation $c = n / V$ est celui de la solution, en litres : convertis les millilitres.
- Pour une extraction, le premier critère est la non-miscibilité avec le solvant de départ ; la solubilité vient ensuite.
- La phase du dessus est la moins dense, pas forcément la phase aqueuse : avec le dichlorométhane, la phase organique est en bas.
- Dans l'ampoule à décanter, retire le bouchon avant d'ouvrir le robinet pour vidanger, et dégaze régulièrement pendant l'agitation.
- Dans une micelle de savon dans l'eau, les queues hydrophobes sont à l'intérieur, les têtes chargées à l'extérieur : ne les inverse pas.

Vers le PASS

En PASS, ces interactions sont au cœur de la chimie du vivant. La liaison hydrogène explique les propriétés singulières de l'eau, l'appariement des bases de l'ADN (deux liaisons hydrogène entre A et T, trois entre G et C) et la stabilité des hélices et feuillets des protéines ; l'effet hydrophobe explique le repliement des protéines et l'organisation des membranes en bicouche de phospholipides amphiphiles. La solubilité y est traitée de façon quantitative (produit de solubilité K_s , effet d'ion commun, influence du pH), avec des applications à la formulation et à l'absorption des médicaments ; le partage d'une molécule entre l'eau et un solvant gras (coefficient de partage) sert à prévoir son passage à travers les membranes.

Suite en PASS : Solubilité, dissolution et systèmes dispersés

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Pour chacun des couples suivants, dire si une liaison hydrogène peut s'établir entre les deux molécules et, si oui, préciser le donneur et l'accepteur : a) deux molécules d'eau ; b) deux molécules de méthane CH_4 ; c) une molécule d'eau et une molécule de propanone $CH_3-CO-CH_3$; d) deux molécules d'ammoniac NH_3 ; e) deux molécules de propanone.
2. Écrire l'équation de dissolution dans l'eau et donner la concentration de chaque ion pour : a) le sulfate de sodium Na_2SO_4 apporté à $c = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b) le chlorure de fer III $FeCl_3$ apporté à $c = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
3. Écrire la formule statistique et le nom du solide ionique formé par : a) Ca^{2+} et Cl^- ; b) Al^{3+} et O^{2-} ; c) K^+ et SO_4^{2-} ; d) Mg^{2+} et NO_3^- .
4. Classer par température d'ébullition croissante les alcanes linéaires suivants, en justifiant : butane C_4H_{10} , méthane CH_4 , propane C_3H_8 , éthane C_2H_6 .
5. On veut extraire une espèce A d'une solution aqueuse. Solubilité de A : $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'eau, $150 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'acétone (miscible à l'eau), $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'éther diéthylique (non miscible à l'eau, densité 0,71), $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'heptane (non miscible à l'eau, densité 0,68). Quel solvant choisir ? Où se trouvera la

phase organique ?

Niveau 2 : type bac

6. L'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ bout à 78°C et le méthoxyméthane $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ à -24°C . a) Montrer que ces deux espèces ont la même formule brute. b) Expliquer la différence de températures d'ébullition. c) L'éthanol est miscible à l'eau en toutes proportions : interpréter.
7. On prépare $V = 250,0\text{ mL}$ d'une solution de sulfate de cuivre II par dissolution de sulfate de cuivre anhydre $\text{CuSO}_4(\text{s})$, à la concentration $c = 0,100\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Données : $M(\text{Cu}) = 63,5$; $M(\text{S}) = 32,1$; $M(\text{O}) = 16,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Écrire l'équation de dissolution. b) Calculer la masse de solide à peser. c) Donner les concentrations des ions. d) Décrire l'hydratation de l'ion Cu^{2+} à l'échelle moléculaire.
8. Une solution aqueuse brune contient du diiode. On dispose de cyclohexane (densité 0,78, non miscible à l'eau, solubilité du diiode $28\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) et de dichlorométhane (densité 1,33, non miscible à l'eau, solubilité du diiode élevée, espèce dont la toxicité est suspectée). La solubilité du diiode dans l'eau vaut $0,3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. a) Les deux solvants conviennent-ils pour l'extraction ? b) Lequel préférer, et pourquoi ? c) Décrire l'aspect de l'ampoule après décantation avec le solvant choisi. d) Pourquoi faut-il dégazer pendant l'agitation ?
9. Le stéarate de sodium, de formule $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COO}^- \text{Na}^+$, est un constituant de savon. a) Repérer la partie hydrophile et la partie hydrophobe de l'ion stéarate et justifier ces qualificatifs. b) Schématiser en quelques mots une micelle dans l'eau. c) Expliquer comment le savon élimine une tache de graisse. d) Dans une eau dure, riche en ions Ca^{2+} , le savon mousse mal et un dépôt se forme : écrire l'équation de la réaction.

Niveau 3 : vers le PASS

10. La solubilité du chlorure de sodium dans l'eau vaut $s = 360\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20°C . Données : $M(\text{Na}) = 23,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Exprimer cette solubilité en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. b) On introduit $20,0\text{ g}$ de chlorure de sodium dans $50,0\text{ mL}$ d'eau à 20°C (on admet que le volume de la solution reste $50,0\text{ mL}$). Quelle masse reste non dissoute ? c) Calculer alors $[\text{Na}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$ dans la solution.
11. Pour une espèce A répartie entre une phase organique et une phase aqueuse non miscibles, le rapport des concentrations à l'équilibre est constant : $K = [\text{A}]_{\text{org}} / [\text{A}]_{\text{aq}}$. Pour le diiode entre le cyclohexane et l'eau, on prend $K = 85$. On dispose de 100 mL de solution aqueuse de diiode. a) Montrer que la fraction de diiode restant dans l'eau après une extraction par un volume V_{org} de solvant vaut $f = V_{\text{aq}} / (V_{\text{aq}} + K \times V_{\text{org}})$. b) Calculer le pourcentage de diiode extrait par une seule extraction avec 20 mL de cyclohexane. c) Même question avec deux extractions successives de 10 mL chacune. d) Conclure.
12. Pour chaque affirmation, dire si elle est vraie ou fausse en justifiant. a) Quand l'eau bout, des liaisons O-H sont rompues. b) Les interactions de Van der Waals n'existent qu'entre molécules polaires. c) Le chlorure de sodium solide conduit le courant électrique. d) Dans la glace, les liaisons hydrogène expliquent que le solide soit moins dense que le liquide. e) Le dichlorométhane peut extraire une espèce d'une solution aqueuse, la phase organique étant au-dessus.
13. Températures d'ébullition des composés hydrogénés des éléments de la colonne de l'oxygène : H_2O (100°C), H_2S (-60°C), H_2Se (-41°C), H_2Te (-2°C). a) Comment évolue la taille des molécules de H_2S à H_2Te ? Interpréter l'évolution de leur température d'ébullition. b) Quelle température d'ébullition aurait-on attendue pour H_2O en prolongeant cette tendance ? c) Expliquer l'écart observé. d) En quoi ce résultat est-il essentiel pour la vie sur Terre ?

Corrigés

1. a) **Oui** : un H d'une molécule d'eau (lié à O, donneur) et un doublet non liant de l'oxygène de l'autre molécule (accepteur) : $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$.
- b) **Non** : les H du méthane sont liés à un carbone, ils ne sont pas donneurs, et le carbone n'a pas de doublet non liant. c) **Oui** : le donneur est un H de l'eau (lié à O), l'accepteur est l'oxygène de la propanone, porteur de doublets non liants : $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$. d) **Oui** : un H lié à N (donneur) et le doublet non liant de l'azote de l'autre molécule (accepteur) : $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$. e) **Non** : la propanone n'a aucun H lié à O, N ou F ; ses oxygènes sont accepteurs mais il n'y a aucun donneur.
2. a) $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$. $[\text{Na}^+] = 2c = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = c = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Vérification : $1 \times 0,20 = 2 \times 0,10$.
- b) $\text{FeCl}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Cl}^-(\text{aq})$. $[\text{Fe}^{3+}] = c = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = 3c = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Vérification : $3 \times 0,050 = 1 \times 0,15$.
3. On écrit le cation puis l'anion, en proportions assurant la neutralité.
 - a) $1 \times (+2) + 2 \times (-1) = 0$: CaCl_2 , **chlorure de calcium**. b) $2 \times (+3) + 3 \times (-2) = 0$: Al_2O_3 , **oxyde d'aluminium**.
 - c) $2 \times (+1) + 1 \times (-2) = 0$: K_2SO_4 , **sulfate de potassium**. d) $1 \times (+2) + 2 \times (-1) = 0$: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, **nitrate de magnésium**.
4. Ces molécules sont toutes apolaires et ne forment pas de liaisons hydrogène : seules s'exercent des interactions de Van der Waals, d'autant plus intenses que la chaîne est longue (plus d'électrons, plus grande surface de contact). La température d'ébullition augmente donc avec le nombre d'atomes de carbone : **méthane** (-162°C) < **éthane** (-89°C) < **propane** (-42°C) < **butane** ($-0,5^\circ\text{C}$).
5. L'acétone est exclue car miscible à l'eau. L'heptane est exclu car A y est moins soluble que dans l'eau ($0,5 < 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). L'éther diéthylique est non miscible à l'eau et A y est 40 fois plus soluble que dans l'eau : **on choisit l'éther diéthylique**. Sa densité (0,71) étant inférieure à celle de l'eau, **la phase organique est au-dessus**.
6. a) Éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$: 2 C, 6 H, 1 O. Méthoxyméthane $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$: 2 C, 6 H, 1 O. **Même formule brute $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$: ce sont des isomères**.
 - b) Les deux molécules ont la même taille et sont polaires (liaisons C-O et, pour l'éthanol, O-H polarisées ; oxygène coudé). Seul l'éthanol possède un H lié à un oxygène : entre ses molécules s'établissent des **liaisons hydrogène**, beaucoup plus intenses que les interactions de Van der Waals, seules présentes entre molécules de méthoxyméthane. Il faut plus d'énergie pour séparer les molécules d'éthanol : **l'éthanol bout à plus haute température (78°C contre -24°C)**. c) L'éthanol et l'eau sont deux espèces polaires capables de former des **liaisons hydrogène entre elles** (le H de l'un vers l'oxygène de l'autre, dans les deux sens). Les molécules d'éthanol s'insèrent dans le réseau de liaisons hydrogène de l'eau : **les deux liquides sont miscibles**.
7. a) $\text{CuSO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$.
 - b) $M(\text{CuSO}_4) = 63,5 + 32,1 + 4 \times 16,0 = 159,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $n = c \times V = 0,100 \times 0,2500 = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol}$. $m = n \times M = 2,50 \times 10^{-2} \times 159,6 = 3,99 \text{ g}$. c) Une mole de solide donne une mole de chaque ion : $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. d) L'ion Cu^{2+} est chargé positivement : il attire l'extrémité négative (l'oxygène, δ^-) des molécules d'eau polaires. **Plusieurs molécules d'eau s'orientent autour de lui, oxygène tourné vers l'ion et hydrogènes vers l'extérieur** : c'est l'ion hydraté $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.
8. a) **Oui, les deux conviennent** : ils sont non miscibles à l'eau et dissolvent le diiode beaucoup mieux que l'eau ($28 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou plus, contre $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

b) On préfère le **cyclohexane**, qui présente moins de dangers que le dichlorométhane, dont la toxicité est suspectée : à efficacité suffisante, on choisit le solvant le moins dangereux. c) Le cyclohexane (densité 0,78) est moins dense que l'eau : **la phase organique, violette (diode dissous), est au-dessus ; la phase aqueuse, en dessous, est presque décolorée** (jaune très pâle). d) L'agitation favorise l'évaporation partielle du solvant volatil : la pression augmente dans l'ampoule bouchée. **On dégaze en ouvrant le robinet, ampoule retournée et dirigée vers le haut à l'opposé de toute personne, pour éviter que le bouchon saute ou que le liquide soit projeté.**

9. a) La tête -COO^- est chargée : elle interagit fortement avec les molécules d'eau polaires (hydratation, liaisons hydrogène avec les H de l'eau), elle est **hydrophile**. La queue $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ est une chaîne hydrocarbonée formée de liaisons C-C et C-H non polarisées : elle est apolaire, n'interagit pas favorablement avec l'eau et se mélange aux graisses apolaires, elle est **hydrophobe et lipophile**.

b) Une micelle est **un agrégat sphérique d'ions stéarate, queues hydrophobes regroupées au centre, têtes -COO^- disposées à la surface, au contact de l'eau**, les ions Na^+ restant en solution autour. c) Les queues lipophiles pénètrent dans la graisse, les têtes restent dans l'eau ; le frottement fragmente la graisse en gouttelettes enrobées d'ions stéarate. **Ces micelles chargées négativement en surface se repoussent, restent dispersées dans l'eau et sont éliminées au rinçage.** d) Les ions stéarate précipitent avec les ions calcium : $2 \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COO}^-(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow (\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COO})_2\text{Ca}(\text{s})$. Les ions carboxylate consommés ne participent plus au lavage.

10. a) $M(\text{NaCl}) = 23,0 + 35,5 = 58,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $s = 360 / 58,5 = 6,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

b) Masse maximale dissoute dans 50,0 mL : $360 \times 0,0500 = 18,0 \text{ g}$. Masse introduite : 20,0 g. La solution est saturée et **il reste $20,0 - 18,0 = 2,0 \text{ g}$ de solide non dissous.** c) La solution saturée contient $6,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl dissous. D'après $\text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$: $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 6,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

11. a) Soit n_0 la quantité initiale de diode. Après l'extraction, n_{aq} reste dans l'eau et n_{org} passe dans le solvant, avec $n_0 = n_{\text{aq}} + n_{\text{org}}$. Or $n_{\text{org}} = [\text{A}]_{\text{org}} \times V_{\text{org}} = K \times [\text{A}]_{\text{aq}} \times V_{\text{org}} = K \times (n_{\text{aq}} / V_{\text{aq}}) \times V_{\text{org}}$. Donc $n_0 = n_{\text{aq}} \times (1 + K \times V_{\text{org}} / V_{\text{aq}})$, d'où $f = n_{\text{aq}} / n_0 = 1 / (1 + K \times V_{\text{org}} / V_{\text{aq}}) = V_{\text{aq}} / (V_{\text{aq}} + K \times V_{\text{org}})$.

b) $f = 100 / (100 + 85 \times 20) = 100 / 1800 = 0,0556$. Il reste 5,6 % du diode dans l'eau : **environ 94,4 % du diode est extrait.** c) Pour une extraction de 10 mL : $f_1 = 100 / (100 + 85 \times 10) = 100 / 950 = 0,1053$. Après deux extractions, la fraction restante est $f_1 \times f_1 = 0,1053^2 = 0,0111$. **Environ 98,9 % du diode est extrait.** d) **À volume total de solvant égal (20 mL), deux extractions successives avec de petits volumes sont plus efficaces qu'une seule extraction** : il reste environ 1,1 % au lieu de 5,6 % du diode dans l'eau.

12. a) **Faux** : l'ébullition rompt les liaisons hydrogène et les interactions de Van der Waals entre molécules ; les liaisons covalentes O-H restent intactes, la vapeur est formée de molécules H_2O .
- b) **Faux** : elles existent entre toutes les molécules, y compris apolaires (dipôles instantanés) ; c'est ce qui permet de liquéfier le méthane ou le diazote. c) **Faux** : dans le solide, les ions sont immobilisés dans le cristal ; le chlorure de sodium ne conduit le courant qu'à l'état fondu ou dissous, quand les ions sont mobiles. d) **Vrai** : les liaisons hydrogène imposent dans la glace une structure ordonnée et ouverte, plus volumineuse que l'arrangement désordonné du liquide ; la glace est moins dense et flotte. e) **Faux** : le dichlorométhane peut bien servir (non miscible à l'eau), mais sa densité (1,33) est supérieure à celle de l'eau : **la phase organique est en dessous**.
13. a) De H_2S à H_2Te , l'atome central est de plus en plus gros et possède de plus en plus d'électrons : les molécules sont plus grosses et plus déformables. **Les interactions de Van der Waals sont de plus en plus intenses, d'où une température d'ébullition croissante (-60°C , -41°C , -2°C).**
- b) En prolongeant la tendance vers la molécule la plus petite, on attendrait pour H_2O une température d'ébullition **inférieure à celle de H_2S , donc nettement en dessous de -60°C** (de l'ordre de -80 à -90°C). c) L'oxygène, très électronégatif ($\chi = 3,44$), rend les liaisons O-H très polarisées et porte deux doublets non liants : **les molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons hydrogène**, beaucoup plus fortes que les interactions de Van der Waals. Le soufre, le sélénium et le tellure, peu électronégatifs, n'en forment pas. Il faut beaucoup plus d'énergie pour séparer les molécules d'eau, qui bout à 100°C . d) **Grâce aux liaisons hydrogène, l'eau est liquide dans les conditions de température et de pression de la surface terrestre ; sans elles, elle serait gazeuse et ne pourrait pas servir de solvant aux réactions du vivant.**



Molécules organiques : squelettes, groupes et nomenclature

COURS • C09 • PREMIÈRE

Spécialité de première, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	8
Méthodes et pièges	9
Vers le PASS	9
Exercices	9
Corrigés	11

Ce que tu dois savoir faire

- Écrire la formule brute, la formule développée, la formule semi-développée et la formule topologique d'une molécule organique simple, et passer de l'une à l'autre.
- Décrire le squelette carboné d'une molécule : chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée.
- Identifier dans une formule les groupes caractéristiques hydroxyle, carbonyle et carboxyle.
- Relier un groupe caractéristique à une famille fonctionnelle : alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique.
- Nommer une molécule simple (alcane, alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique) à partir de sa formule semi-développée, et inversement.
- Reconnaître des isomères (même formule brute, formules développées différentes).
- Exploiter un spectre infrarouge pour identifier des liaisons et en déduire une famille fonctionnelle, à l'aide d'une table de nombres d'onde.
- Convertir un nombre d'onde en longueur d'onde et inversement.

Cours

1. Les molécules organiques

Une **molécule organique** est une molécule construite autour d'un **squelette d'atomes de carbone**, liés entre eux et à des atomes d'hydrogène, auxquels peuvent s'ajouter des atomes d'oxygène, d'azote, d'halogènes, de soufre... La chimie organique doit sa richesse aux propriétés du carbone :

- il possède 4 électrons de valence et forme **4 liaisons covalentes** (il est **tétravalent**) pour respecter la règle de l'octet ;
- il peut se lier à d'autres carbones en chaînes longues, ramifiées ou fermées, par des liaisons simples, doubles ou triples.

Les autres atomes forment habituellement : **1 liaison** pour l'hydrogène et les halogènes, **2 liaisons** pour l'oxygène (avec 2 doublets non liants), **3 liaisons** pour l'azote (avec 1 doublet non liant). Ces valences permettent de vérifier qu'une formule écrite est possible : un carbone à 5 liaisons ou un oxygène à 3 liaisons (sans charge) signale une erreur.

2. Les différentes formules

Une même molécule peut être représentée de plusieurs façons, plus ou moins détaillées. Prenons l'éthanol.

Formule brute. Elle indique la nature et le nombre de chaque atome, sans renseigner sur leur enchaînement : C_2H_6O . On écrit d'abord C, puis H, puis les autres éléments par ordre alphabétique. Elle ne suffit pas à identifier une molécule : C_2H_6O est aussi la formule du méthoxyméthane.

Formule développée. Elle représente **toutes les liaisons** entre tous les atomes, dans le plan. Pour l'éthanol : un premier carbone lié à trois atomes d'hydrogène et au second carbone ; le second carbone lié à deux hydrogènes et à l'oxygène ; l'oxygène lié à un hydrogène. Chaque liaison y est dessinée par un trait (ici 8 traits : 5 C-H, 1 C-C, 1 C-O, 1 O-H). Les doublets non liants ne sont en général pas représentés (sauf dans un schéma de Lewis).

Formule semi-développée. Elle représente toutes les liaisons **sauf celles qui engagent un atome d'hydrogène** ; les hydrogènes sont regroupés à côté de l'atome qui les porte : CH_3-CH_2-OH . Les ramifications s'écrivent entre parenthèses ou au-dessus ou au-dessous de la chaîne, et l'on utilise des écritures condensées admises : -CHO pour le groupe aldéhyde, -COOH pour le groupe carboxyle, -CO- pour un carbonyle en milieu de chaîne.

Formule topologique. C'est l'écriture la plus rapide, employée partout en chimie organique et en biochimie. Ses règles :

- la chaîne carbonée est représentée par une **ligne brisée en zigzag** ;
- **chaque sommet et chaque extrémité de segment** représente un atome de carbone ;
- les atomes d'hydrogène **liés aux carbones ne sont pas représentés** : chaque carbone porte implicitement autant d'H qu'il faut pour avoir 4 liaisons ;
- les atomes autres que C et H (O, N, Cl...) sont **écrits explicitement**, avec les hydrogènes qu'ils portent (on écrit OH, NH_2) ;
- une liaison double est représentée par deux traits parallèles, une liaison triple par trois.

Pour l'éthanol, la formule topologique est un segment unique (deux extrémités, donc deux carbones) prolongé par un trait vers OH. Pour le butane, c'est un zigzag de 3 segments (4 carbones). Pour le cyclohexane C_6H_{12} , c'est un hexagone régulier.

Lire une formule topologique

1. Compter les sommets et les extrémités : ce sont les carbones
2. Compléter chaque carbone par des H jusqu'à 4 liaisons
3. Ajouter les hétéroatomes écrits et leurs H
4. Écrire la formule brute

Isomérisation. Deux molécules qui ont la **même formule brute** mais des **formules développées différentes** sont des **isomères**. Elles ont des propriétés différentes. Exemples : l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ et le méthoxyméthane $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) ; le butane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ et le méthylpropane $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$ (C_4H_{10}) ; le propanal $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$ et la propanone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

3. Le squelette carboné

Le **squelette carboné** est l'enchaînement des atomes de carbone de la molécule. On le décrit par deux critères.

Forme de la chaîne.

- **Linéaire** : chaque carbone est lié à au plus deux autres carbones ; la chaîne n'a pas de branche (exemple : pentane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$). Attention, « linéaire » ne veut pas dire « rectiligne » : la chaîne est en zigzag dans l'espace (carbones tétraédriques).
- **Ramifiée** : au moins un carbone est lié à trois ou quatre autres carbones (exemple : 2-méthylbutane $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$).
- **Cyclique** : la chaîne se referme sur elle-même (exemple : cyclohexane).

Saturation.

- Une chaîne est **saturée** si elle ne comporte que des liaisons simples carbone-carbone.
- Elle est **insaturée** si elle comporte au moins une liaison multiple carbone-carbone ($\text{C}=\text{C}$ ou $\text{C}\equiv\text{C}$).

Décrire un squelette carboné

1. linéaire, ramifié ou cyclique • 2. saturé (liaisons simples) ou insaturé (au moins une $\text{C}=\text{C}$ ou $\text{C}\equiv\text{C}$) • 3. nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale

Les alcanes. Ce sont les hydrocarbures (molécules formées uniquement de C et de H) **saturés et non cycliques**. Leur formule brute générale est $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$: méthane CH_4 , éthane C_2H_6 , propane C_3H_8 , butane C_4H_{10} . On le justifie ainsi : une chaîne de n carbones liés par n – 1 liaisons C-C ; chaque carbone a 4 liaisons, soit 4n « places », dont 2(n – 1) sont prises par les liaisons C-C ; il reste $4n - 2n + 2 = 2n + 2$ places pour les H.

4. Groupes caractéristiques et familles fonctionnelles

Un **groupe caractéristique** est un groupe d'atomes, contenant au moins un atome autre que C et H, qui confère à la molécule des propriétés particulières. Les molécules qui possèdent le même groupe caractéristique forment une **famille fonctionnelle** et ont des propriétés chimiques voisines.

Le groupe hydroxyle -OH : la famille des alcools. Un alcool possède un groupe hydroxyle -OH porté par un **carbone tétraédrique**, c'est-à-dire un carbone engagé dans quatre liaisons simples. Exemples : éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, propan-2-ol $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$. Le groupe -OH est polaire et permet des liaisons hydrogène : les petits alcools sont solubles dans l'eau.

Le groupe carbonyle $\text{C}=\text{O}$: aldéhydes et cétones. Le carbone du groupe carbonyle est lié à un oxygène par une liaison double.

- Si le carbone du carbonyle est lié à **au moins un atome d'hydrogène**, la molécule est un **aldéhyde** : le groupe -CHO est forcément en **bout de chaîne**. Exemples : éthanal $\text{CH}_3\text{-CHO}$, propanal

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$. (Le méthanal H-CHO a deux H sur ce carbone.)

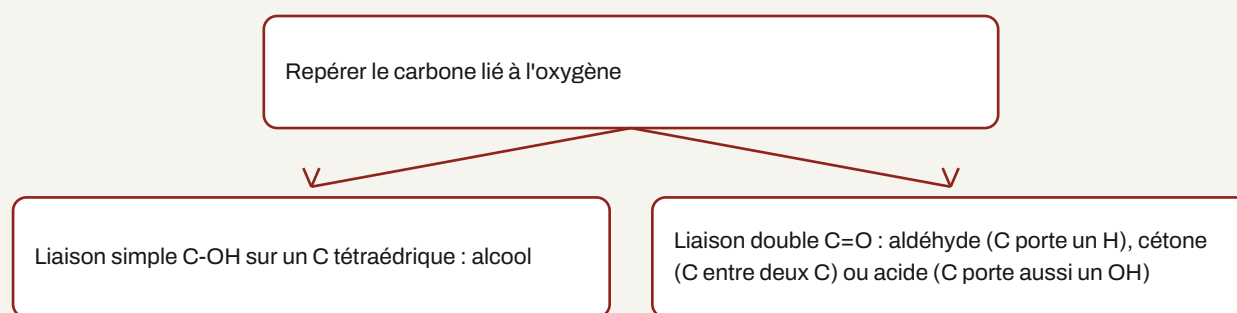
- Si le carbone du carbonyle est lié à **deux atomes de carbone**, la molécule est une **cétone** : le groupe -CO- est à l'intérieur de la chaîne. Exemples : propanone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, butanone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$.

Le groupe carboxyle -COOH : la famille des acides carboxyliques. Le groupe carboxyle associe sur un même carbone une liaison double C=O et une liaison simple C-OH . Il est toujours en bout de chaîne. Exemples : acide méthanoïque H-COOH , acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{-COOH}$ (l'acide du vinaigre). Attention : le groupe carboxyle n'est ni un hydroxyle d'alcool ni un carbonyle de cétone, c'est un groupe à part entière.

Groupe caractéristique	Écriture	Famille	Position	Exemple
hydroxyle	-OH sur un C tétraédrique	alcool	quelconque	propan-2-ol $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$
carbonyle	-CHO	aldéhyde	bout de chaîne	propanal $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$
carbonyle	-CO- entre deux C	cétone	dans la chaîne	propanone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$
carboxyle	-COOH	acide carboxylique	bout de chaîne	acide propanoïque $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$

Pour les molécules saturées, non cycliques et ne portant qu'un seul groupe, les formules brutes générales sont : alcools $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$; aldéhydes et cétones $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$; acides carboxyliques $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$. Un aldéhyde et une cétone de même nombre de carbones sont donc isomères.

Reconnaître une famille oxygénée



Deux branches distinctes • ce schéma ne relie pas les deux issues entre elles

5. La nomenclature

La nomenclature systématique (règles de l'UICPA) attribue à chaque molécule un nom unique, construit à partir de son squelette et de son groupe caractéristique.

Préfixes du nombre de carbones de la chaîne principale.

Nombre de C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Préfixe	méth	éth	prop	but	pent	hex	hept	oct	non	déc

Alcanes linéaires. Préfixe + terminaison **-ane** : méthane, éthane, propane, butane, pentane...

Alcanes ramifiés. On applique les règles dans l'ordre :

1. repérer la **chaîne principale** : la chaîne carbonée la **plus longue** ; elle donne le nom de base ;
2. les branches sont des **groupes alkyles**, nommés d'après leur nombre de carbones avec la terminaison **-yl** : méthyl ($-\text{CH}_3$), éthyl ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), propyl... ;
3. **numéroter** la chaîne principale de façon que les carbones portant les ramifications aient les **indices les plus petits possibles** ;
4. écrire le nom : indice, tiret, nom du groupe alkyle (sans le « e » final), placé devant le nom de l'alcane ; s'il y a plusieurs groupes identiques, on utilise les préfixes **di**, **tri**, **tétra** et on sépare les indices par des virgules ; des groupes différents sont cités par **ordre alphabétique** (sans tenir compte de di, tri).

Exemples :

- $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: chaîne principale de 4 carbones ; numérotée de gauche à droite, le méthyle est en position 2 (et non 3) : **2-méthylbutane**.
- $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: chaîne de 5 carbones, méthyles en 2 et 3 (et non 3 et 4) : **2,3-diméthylpentane**.
- $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$: chaîne de 3 carbones, deux méthyles sur le carbone 2 : **2,2-diméthylpropane** (on répète l'indice).
- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: la chaîne la plus longue a 6 carbones, l'éthyle est en position 3 : **3-éthylhexane**.

Le piège classique : une chaîne « écrite » horizontalement n'est pas toujours la plus longue. Une branche $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ écrite en bout de chaîne la prolonge.

Molécules à groupe caractéristique. La chaîne principale est la chaîne la plus longue **qui contient le carbone porteur du groupe caractéristique** (ou le carbone du groupe lui-même). On la numérote pour donner au groupe caractéristique l'**indice le plus petit**, puis, en cas d'égalité, aux ramifications. Le groupe caractéristique impose la terminaison du nom.

Famille	Terminaison	Règle de l'indice	Exemples
Alcool	-ol (alcan-x-ol)	indice du C portant OH	propan-1-ol $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$; butan-2-ol $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Aldéhyde	-al (alcanal)	aucun indice : le C du groupe est le C1	butanal $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$; 2-méthylpropanal $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$

Famille	Terminaison	Règle de l'indice	Exemples
Cétone	-one (alcan-x-one)	indice du C du carbonyle	pentan-2-one $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$; pentan-3-one $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$
Acide carboxylique	acide ...-oïque	aucun indice : le C du groupe est le C1	acide butanoïque $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$; acide 2-méthylpropanoïque $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-COOH}$

Remarques :

- Pour un aldéhyde ou un acide, le carbone du groupe fait partie de la chaîne principale et porte le numéro 1 : les ramifications sont numérotées à partir de lui. Dans $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CHO}$, le méthyle est sur le carbone 3 : **3-méthylbutanal**.
- Pour une cétone, l'indice est omis quand une seule position est possible : on écrit couramment **propanone** et **butanone** (les noms propan-2-one et butan-2-one sont aussi corrects).
- Dans un alcool ramifié, l'indice du groupe -OH se place juste devant la terminaison : $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-OH}$ est le **2-méthylpropan-1-ol** ; $(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$ est le **2-méthylpropan-2-ol**.

Du nom à la formule. On lit le nom à l'envers : la terminaison donne la famille et la chaîne principale, on écrit la chaîne de carbones numérotée, on place le groupe caractéristique, puis les ramifications aux indices donnés, et l'on complète chaque carbone par des H jusqu'à 4 liaisons. Exemple : acide 3-méthylbutanoïque : chaîne de 4 carbones, C1 dans -COOH, méthyle sur C3 : $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-COOH}$.

6. La spectroscopie infrarouge

Principe. Les liaisons d'une molécule ne sont pas rigides : elles vibrent (allongement, déformation) à des fréquences qui dépendent des atomes liés et de la nature de la liaison. Quand on éclaire un échantillon avec un rayonnement infrarouge, chaque type de liaison **absorbe** le rayonnement dans un domaine de fréquences qui lui est propre. Le spectre infrarouge (IR) révèle donc les **types de liaisons** présentes, et par là les groupes caractéristiques.

Nombre d'onde. En spectroscopie IR, on repère le rayonnement par son **nombre d'onde** σ , inverse de la longueur d'onde :

$$\sigma = 1 / \lambda$$

Il s'exprime usuellement en cm^{-1} (λ en cm). Il est proportionnel à la fréquence : $\nu = c \times \sigma$ (avec σ en m^{-1} et $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Un spectre IR usuel s'étend de $4\,000 \text{ cm}^{-1}$ à 400 cm^{-1} , soit des longueurs d'onde de $2,5 \mu\text{m}$ à $25 \mu\text{m}$.

Lecture d'un spectre. En abscisse, le nombre d'onde, **décroissant de gauche à droite** ; en ordonnée, la **transmittance** T (en %), rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Une absorption se traduit donc par une **bande dirigée vers le bas** (T faible). On décrit une bande par sa position (nombre d'onde), son intensité (forte, moyenne, faible) et sa largeur (fine ou large).

Le spectre se lit en deux zones :

- de 4 000 à 1 500 cm^{-1} : les bandes caractéristiques des liaisons (O-H, C-H, C=O, C=C), exploitées avec une table ;
- en dessous de 1 500 cm^{-1} : l'**empreinte digitale**, zone riche et complexe, propre à chaque molécule, qui sert à la comparer à un spectre de référence mais ne s'interprète pas liaison par liaison au lycée.

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Allure de la bande
O-H alcool libre (gaz, solution diluée)	3 580 à 3 670	fine, forte
O-H alcool lié (liquide pur)	3 200 à 3 400	large, forte
O-H acide carboxylique	2 500 à 3 200	très large, forte
C-H (carbone tétraédrique)	2 800 à 3 000	fine, forte
C-H du groupe aldéhyde (-CHO)	2 700 à 2 900	moyenne, souvent deux pics
C=O aldéhyde et cétone	1 650 à 1 730	fine, forte
C=O acide carboxylique	1 680 à 1 710	fine, forte
C=C	1 625 à 1 685	moyenne

Influence de la liaison hydrogène. Dans un alcool liquide, les groupes -OH sont engagés dans des liaisons hydrogène plus ou moins fortes : la liaison O-H est affaiblie et vibre à des fréquences variées. La bande O-H est alors **large et décalée vers les petits nombres d'onde** (3 200 à 3 400 cm^{-1}). À l'état gazeux ou très dilué dans un solvant apolaire, les molécules sont isolées : la bande est **fine** vers 3 600 cm^{-1} . Dans un acide carboxylique, les liaisons hydrogène sont plus fortes encore (les molécules s'associent par paires) : la bande O-H devient très large et chevauche les bandes C-H.

Méthode d'identification.

- Une bande forte et fine vers 1 700 cm^{-1} signale une liaison C=O : aldéhyde, cétone ou acide.
- Si elle s'accompagne d'une bande très large de 2 500 à 3 200 cm^{-1} : **acide carboxylique**.
- Si elle s'accompagne de bandes moyennes vers 2 700 à 2 900 cm^{-1} (en particulier vers 2 720 cm^{-1}) : **aldéhyde**.
- Sinon (C=O seule) : **cétone**.
- Une bande large vers 3 200 à 3 400 cm^{-1} sans bande C=O : **alcool**.
- Les bandes C-H vers 2 800 à 3 000 cm^{-1} sont présentes dans presque toutes les molécules organiques : elles n'apportent pas d'information sur la famille.

Un spectre IR indique les liaisons présentes, donc la famille, mais il ne donne ni le nombre de carbones ni la position du groupe : pour identifier la molécule, on combine le spectre avec la formule brute ou d'autres informations.

Exemples résolus

Exemple 1 : passer d'une formule topologique aux autres formules

Énoncé. Une molécule a pour formule topologique un zigzag de 3 segments (donc 4 sommets et extrémités) ; l'extrémité droite est reliée par une double liaison à un atome O. a) Écrire sa formule semi-développée et sa formule brute. b) Identifier le groupe caractéristique et la famille. c) Nommer la molécule.

Résolution. a) Les 4 sommets et extrémités sont 4 atomes de carbone. Le carbone de l'extrémité gauche est lié à un seul carbone : il porte 3 H (CH_3). Les deux carbones intermédiaires sont liés à deux carbones : ils portent 2 H chacun (CH_2). Le carbone de droite est lié à un carbone et doublement lié à l'oxygène, soit 3 liaisons : il porte 1 H. Formule semi-développée : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$. Formule brute : 4 C, $3 + 2 + 2 + 1 = 8$ H, 1 O : $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Vérification avec $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ pour $n = 4$: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. b) Le carbone doublement lié à l'oxygène porte un H : groupe **carbonyle** en bout de chaîne, famille des **aldéhydes**. c) Chaîne de 4 carbones, terminaison -al : **butanal**.

Exemple 2 : nommer une molécule ramifiée

Énoncé. Nommer les molécules suivantes : a) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$; b) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-CH}_3$; c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$.

Résolution. a) Groupe -OH sur un carbone tétraédrique : **alcool**. La chaîne la plus longue contenant le carbone porteur de OH compte 5 carbones (pentanol). On numérote pour donner à OH le plus petit indice : de droite à gauche, OH est sur le carbone 2 (de gauche à droite, il serait sur le carbone 4). Avec cette numérotation, le méthyle est sur le carbone 4. Nom : **4-méthylpentan-2-ol**. b) Groupe -CO- entre deux carbones : **cétone**. Chaîne principale de 4 carbones : $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-CH}_3$. Numérotée de droite à gauche, le carbonyle est en position 2 (de gauche à droite, il serait en 3) et le méthyle en 3. Nom : **3-méthylbutan-2-one** (ou 3-méthylbutanone). c) Groupe -COOH : **acide carboxylique**. Le carbone du groupe est le C1, la chaîne compte 4 carbones (butanoïque) et le méthyle est sur le carbone 2. Nom : **acide 2-méthylbutanoïque**.

Exemple 3 : identifier une molécule par spectroscopie infrarouge

Énoncé. Un liquide a pour formule brute $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Son spectre IR présente : une bande forte et fine à 1715 cm^{-1} , des bandes fines vers 2900 à 3000 cm^{-1} , aucune bande entre 2650 et 2850 cm^{-1} , aucune bande large au-dessus de 3000 cm^{-1} . a) Écrire les formules semi-développées des deux isomères de formule $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ possédant un groupe carbonyle. b) Identifier le liquide.

Résolution. a) Un groupe carbonyle et 3 carbones : soit en bout de chaîne, **propanal** $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$ (aldéhyde), soit au milieu, **propanone** $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ (cétone). b) La bande à 1715 cm^{-1} confirme la liaison C=O (1650 à 1730 cm^{-1}). Les bandes vers 2900 à 3000 cm^{-1} sont celles des liaisons C-H de carbones tétraédriques. L'absence de bande C-H d'aldéhyde (2700 à 2900 cm^{-1} , en particulier vers 2720 cm^{-1}) exclut le propanal. L'absence de bande large au-dessus de 3000 cm^{-1} exclut un groupe O-H . Le liquide est la **propanone**.

Méthodes et pièges

- Pour une formule topologique, compte aussi les extrémités : un zigzag de n segments représente $n + 1$ carbones (sans hétéroatome dans la chaîne).
- Vérifie toujours les valences : 4 liaisons par carbone, 2 par oxygène, 1 par hydrogène. Compte les liaisons doubles pour deux.
- La chaîne principale est la plus longue, pas celle qui est écrite en ligne droite : suis toutes les branches avant de choisir.
- Numérote pour donner le plus petit indice au groupe caractéristique d'abord, aux ramifications ensuite.
- Aldéhyde et acide carboxylique : le carbone du groupe est toujours le carbone 1, on n'écrit pas son indice (butanal, pas butan-1-al).
- Ne confonds pas -CHO (aldéhyde, en bout de chaîne) et -CO- (cétone, dans la chaîne), ni le -OH d'un alcool et celui d'un groupe carboxyle.
- Un -OH porté par un carbone qui porte aussi un C=O appartient à un groupe carboxyle : la molécule est un acide, pas un alcool.
- Sur un spectre IR, l'axe des nombres d'onde est orienté de droite à gauche (les grands nombres à gauche) et les bandes pointent vers le bas.
- Ne cherche pas à attribuer chaque bande sous 1500 cm^{-1} : c'est l'empreinte digitale.

Vers le PASS

En PASS, la lecture rapide des formules topologiques est indispensable : les molécules du vivant (glucides, acides aminés, lipides, médicaments) s'écrivent toutes ainsi. On y ajoute d'autres groupes caractéristiques (amine, amide, ester, éther, thiol, groupes aromatiques), les règles de priorité entre groupes dans le nom, la stéréochimie (représentation de Cram, carbone asymétrique, isomères Z et E) et la reconnaissance des fonctions comme clé de la réactivité. L'infrarouge y est complété par la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectrométrie de masse pour déterminer entièrement une structure.

Suite en PASS : Lire les molécules et reconnaître les fonctions

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Pour chacune des formules topologiques décrites, donner la formule semi-développée et la formule brute : a) un zigzag de 2 segments (3 carbones), avec un groupe OH fixé sur le sommet central ; b) un zigzag de 3 segments (4 carbones), l'extrémité droite étant doublement liée à un O ; c) un zigzag de 2 segments (3 carbones), l'extrémité droite étant doublement liée à un O et reliée à un OH ; d) un hexagone.
2. Pour chaque molécule, entourer en pensée le groupe caractéristique, le nommer et indiquer la famille : a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$; b) $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$; c) $\text{CH}_3\text{-COOH}$; d) $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$; e) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$.

3. Nommer les molécules : a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$; b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$; c) $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$; d) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$; e) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.
4. Écrire la formule semi-développée de : a) 2-méthylpropan-1-ol ; b) pentan-3-one ; c) acide 3-méthylbutanoïque ; d) 2,2-diméthylpropane ; e) 2-méthylpropanal.
5. On donne trois spectres IR décrits par leurs bandes principales. Spectre A : bande large et forte à 350 cm^{-1} , bandes fines à 2950 cm^{-1} . Spectre B : bandes fines à 2950 cm^{-1} , bande fine et forte à 1715 cm^{-1} . Spectre C : bande très large de 2500 à 3200 cm^{-1} , bande forte à 1705 cm^{-1} . Attribuer chaque spectre à l'une des familles : alcool, cétone, acide carboxylique.

Niveau 2 : type bac

6. On s'intéresse aux alcools de formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. a) Vérifier que cette formule correspond à la formule générale des alcools saturés non cycliques. b) Écrire les formules semi-développées des quatre alcools isomères et les nommer. c) Préciser pour chacun si sa chaîne est linéaire ou ramifiée. d) Le méthoxypropane $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ a la même formule brute : est-ce un alcool ? Justifier.
7. Le propanal et la propanone ont la même formule brute. a) Écrire leurs formules semi-développées et leur formule brute commune. b) Quel nom donne-t-on à deux telles molécules ? c) Quelle bande commune présentent leurs spectres IR ? d) Quelle bande permet de les distinguer ? Préciser dans quel spectre elle apparaît.
8. Au laboratoire, on oxyde le propan-1-ol en acide propanoïque. Pour suivre la transformation, on enregistre le spectre IR du produit isolé. a) Écrire les formules semi-développées du réactif et du produit attendu. b) Décrire les bandes caractéristiques attendues dans le spectre du réactif liquide, puis dans celui du produit. c) Le spectre du produit présente une bande forte à 1730 cm^{-1} , des bandes moyennes vers 2720 et 2820 cm^{-1} et aucune bande large au-dessus de 2500 cm^{-1} . Quelle espèce a-t-on obtenue ? La nommer.
9. Un élève a proposé les noms suivants, tous incorrects. Pour chacun, écrire la formule semi-développée correspondant au nom proposé, puis donner le nom correct : a) 2-éthylpropane ; b) 3-méthylbutane ; c) 1-méthylpropane ; d) butan-3-ol.

Niveau 3 : vers le PASS

10. Une espèce organique ne contient que C, H et O. L'analyse donne les pourcentages en masse : C : 48,6 % ; H : 8,1 % ; O : 43,3 %. Sa masse molaire vaut $M = 74\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Données : $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{O}) = 16,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Déterminer sa formule brute. b) Son spectre IR présente une bande très large de 2500 à 3200 cm^{-1} et une bande forte à 1710 cm^{-1} . Identifier et nommer la molécule. c) Vérifier la cohérence avec la formule générale de la famille.
11. La bande C=O de la butanone est située à $\sigma = 1715\text{ cm}^{-1}$ et la bande O-H d'un alcool liquide vers $\sigma = 3300\text{ cm}^{-1}$. a) Calculer les longueurs d'onde correspondantes en micromètres. b) Calculer la fréquence du rayonnement absorbé par la liaison C=O ($c = 3,00 \times 10^8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). c) Dans quel domaine du spectre électromagnétique se situent ces rayonnements ?
12. Un composé de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ présente en IR une bande forte à 1715 cm^{-1} , aucune bande entre 2650 et 2850 cm^{-1} et aucune bande au-dessus de 3100 cm^{-1} . Sa chaîne carbonée est linéaire et la molécule possède une symétrie : les deux groupes situés de part et d'autre du carbone fonctionnel sont identiques. a) Quelle famille ? Justifier. b) Écrire les formules semi-développées et les noms de toutes les molécules de cette famille de formule $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ à chaîne linéaire. c) Identifier le composé.

13. Pour chaque affirmation, dire si elle est vraie ou fausse en justifiant. a) La formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$ est celle d'un alcool à chaîne ramifiée nommé 2-méthylbutan-2-ol. b) Le butanal et la butanone sont isomères. c) Un spectre IR permet à lui seul de distinguer le propan-1-ol du propan-2-ol. d) L'acide éthanoïque possède un groupe hydroxyle et appartient donc à la famille des alcools. e) La formule $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ne peut correspondre à aucune molécule.

Corrigés

- a) Trois carbones : les extrémités portent 3 H, le sommet central porte OH et 1 H.
 $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (propan-2-ol).

b) Quatre carbones : CH_3 , CH_2 , CH_2 , puis un carbone doublement lié à O qui porte 1 H.
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (butanal). c) Trois carbones : CH_3 , CH_2 , puis un carbone lié à =O et à OH, qui a déjà 4 liaisons (1 C, 2 pour =O, 1 pour OH), donc aucun H. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ (acide propanoïque). d) Six carbones en cycle, chacun lié à deux carbones, portant donc 2 H : $(\text{CH}_2)_6$, soit C_6H_{12} (cyclohexane).

2. a) -CHO, groupe carbonyle en bout de chaîne : **aldéhyde** (propanal).

b) -CO- entre deux carbones, groupe carbonyle : **cétone** (propanone). c) -COOH, groupe carboxyle : **acide carboxylique** (acide éthanoïque). d) -OH sur un carbone tétraédrique, groupe hydroxyle : **alcool** (propan-2-ol). e) -CO- entre deux carbones, groupe carbonyle : **cétone** (pentan-3-one).

3. a) Alcool, 3 carbones, OH sur le carbone 1 : **propan-1-ol**.

b) Aldéhyde, 4 carbones : **butanal**. c) Cétone, 4 carbones, carbonyle en position 2 (seule position possible) : **butanone** (ou butan-2-one). d) Acide, 3 carbones : **acide propanoïque**. e) Alcane ramifié, chaîne principale de 4 carbones, méthyle sur le carbone 2 : **2-méthylbutane**.

4. a) Chaîne de 3 carbones, OH sur C1, méthyle sur C2 : $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-OH}$.

b) Chaîne de 5 carbones, carbonyle sur C3 : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$. c) Chaîne de 4 carbones, C1 dans -COOH, méthyle sur C3 : $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-COOH}$. d) Chaîne de 3 carbones, deux méthyles sur C2 : $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_3$, soit $\text{C}(\text{CH}_3)_4$. e) Chaîne de 3 carbones, C1 dans -CHO, méthyle sur C2 : $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CHO}$.

5. **Spectre A : alcool** (bande large et forte à $3\,350\text{ cm}^{-1}$, domaine O-H lié de $3\,200$ à $3\,400\text{ cm}^{-1}$, et aucune bande C=O).

Spectre B : cétone (bande C=O à $1\,715\text{ cm}^{-1}$, sans bande O-H ni bande C-H d'aldéhyde). **Spectre C : acide carboxylique** (bande O-H très large de $2\,500$ à $3\,200\text{ cm}^{-1}$ et bande C=O à $1\,705\text{ cm}^{-1}$, dans le domaine $1\,680$ à $1\,710\text{ cm}^{-1}$).

6. a) Formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$; pour $n = 4$: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. La formule convient.

b) **Butan-1-ol** $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$; **butan-2-ol** $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$; **2-méthylpropan-1-ol** $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-OH}$; **2-méthylpropan-2-ol** $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{-CH}_3$. c) Butan-1-ol et butan-2-ol : **chaîne linéaire** ; 2-méthylpropan-1-ol et 2-méthylpropan-2-ol : **chaîne ramifiée**. d) **Non** : l'oxygène y est lié à deux carbones et ne porte pas d'hydrogène, il n'y a pas de groupe hydroxyle. C'est un isomère des alcools, d'une autre famille (les éthers, hors programme de ce chapitre).

7. a) **Propanal** $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$ et **propanone** $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, de formule brute commune $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

b) Même formule brute, formules développées différentes : ce sont des **isomères**. c) Les deux possèdent une liaison C=O : **bande fine et forte entre $1\,650$ et $1\,730\text{ cm}^{-1}$** (ainsi que les bandes C-H vers $2\,800$ à $3\,000\text{ cm}^{-1}$). d) La **liaison C-H du groupe aldéhyde** donne des bandes moyennes vers $2\,700$ à $2\,900\text{ cm}^{-1}$.

(en particulier vers $2\,720\text{ cm}^{-1}$), **présentes uniquement dans le spectre du propanal.**

8. a) Réactif : **propan-1-ol** $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$. Produit attendu : **acide propanoïque** $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$.

b) Réactif liquide : **bande large et forte de $3\,200$ à $3\,400\text{ cm}^{-1}$** (O-H lié) et bandes C-H vers $2\,800$ à $3\,000\text{ cm}^{-1}$, pas de bande C=O. Produit attendu : **bande très large de $2\,500$ à $3\,200\text{ cm}^{-1}$** (O-H d'acide) et **bande forte de $1\,680$ à $1\,710\text{ cm}^{-1}$** (C=O d'acide). c) La bande à $1\,730\text{ cm}^{-1}$ indique une liaison C=O ; les bandes vers $2\,720$ et $2\,820\text{ cm}^{-1}$ sont celles de la liaison C-H d'un aldéhyde ; l'absence de bande large exclut l'alcool et l'acide. On a obtenu un aldéhyde à 3 carbones : **le propanal** $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$. L'oxydation s'est arrêtée à l'aldéhyde, intermédiaire entre l'alcool et l'acide.

9. a) « 2-éthylpropane » : $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)\text{-CH}_3$. La chaîne la plus longue passe par l'éthyle et compte 4 carbones, avec un méthyle sur C2 : **2-méthylbutane**.

b) « 3-méthylbutane » : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$. La numérotation doit donner l'indice le plus petit, en partant de l'autre extrémité : **2-méthylbutane**. c) « 1-méthylpropane » : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ (le méthyle en bout de chaîne la prolonge). Chaîne linéaire de 4 carbones : **butane**. d) « butan-3-ol » : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$. On numérote de l'autre côté pour donner à OH le plus petit indice : **butan-2-ol**.

10. a) Dans une mole d'espèce (74 g) :

masse de carbone : $74 \times 0,486 = 36,0\text{ g}$, soit $36,0 / 12,0 = 3,0\text{ mol}$ d'atomes de C ; masse d'hydrogène : $74 \times 0,081 = 6,0\text{ g}$, soit $6,0 / 1,0 = 6,0\text{ mol}$ d'atomes de H ; masse d'oxygène : $74 \times 0,433 = 32,0\text{ g}$, soit $32,0 / 16,0 = 2,0\text{ mol}$ d'atomes de O. Formule brute : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$. Vérification : $3 \times 12,0 + 6 \times 1,0 + 2 \times 16,0 = 74,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. b) La bande très large de $2\,500$ à $3\,200\text{ cm}^{-1}$ (O-H d'acide) et la bande à $1\,710\text{ cm}^{-1}$ (C=O d'acide) désignent un **acide carboxylique**. Avec 3 carbones : **acide propanoïque** $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$. c) Formule générale des acides saturés non cycliques $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$; pour $n = 3$: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$. **Cohérent**.

11. a) $\lambda = 1 / \sigma$. Pour C=O : $\lambda = 1 / 1\,715 = 5,83 \times 10^{-4}\text{ cm} = 5,83 \times 10^{-6}\text{ m}$, soit $\lambda \approx 5,83\text{ }\mu\text{m}$. Pour O-H : $\lambda = 1 / 3\,300 = 3,03 \times 10^{-4}\text{ cm} = 3,03 \times 10^{-6}\text{ m}$, soit $\lambda \approx 3,03\text{ }\mu\text{m}$.

b) $\sigma = 1\,715\text{ cm}^{-1} = 1\,715 \times 100\text{ m}^{-1} = 1,715 \times 10^5\text{ m}^{-1}$. $\nu = c \times \sigma = 3,00 \times 10^8 \times 1,715 \times 10^5 = 5,15 \times 10^{13}\text{ Hz}$.
 Vérification : $\nu = c / \lambda = 3,00 \times 10^8 / 5,83 \times 10^{-6} = 5,15 \times 10^{13}\text{ Hz}$. c) Ces longueurs d'onde (quelques micromètres) sont supérieures à celles du visible (400 à 800 nm) : **domaine de l'infrarouge**.

12. a) La bande forte à $1\,715\text{ cm}^{-1}$ révèle une liaison $\text{C}=\text{O}$. L'absence de bande vers $2\,700$ à $2\,850\text{ cm}^{-1}$ exclut un aldéhyde ; l'absence de bande au-dessus de $3\,100\text{ cm}^{-1}$ exclut un groupe $\text{O}-\text{H}$, donc un alcool ou un acide. Le composé est une **cétone** (formule $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ conforme à $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ avec $n = 5$).

b) Cétones à chaîne linéaire de 5 carbones : le carbonyle peut être en position 2 ou 3 (la position 4 revient à la position 2 par numérotation inverse) : **pentan-2-one** $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ et **pentan-3-one** $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$. c) Dans la pentan-2-one, le carbonyle est encadré par un méthyle et un propyle, différents. Dans la pentan-3-one, il est encadré par deux éthyles identiques : **le composé est la pentan-3-one**.

13. a) **Vrai** : la chaîne la plus longue contenant le carbone porteur de OH compte 4 carbones ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-CH}_3$) ; numérotée depuis la droite, OH et le méthyle sont sur le carbone 2 : 2-méthylbutan-2-ol. La chaîne est ramifiée (un carbone lié à trois carbones).

b) **Vrai** : butanal $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$ et butanone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$ ont la même formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ et des formules développées différentes. c) **Faux** : les deux sont des alcools ; leurs spectres présentent les mêmes bandes caractéristiques ($\text{O}-\text{H}$ large, $\text{C}-\text{H}$). Seule l'empreinte digitale diffère, et l'on ne peut les distinguer qu'en la comparant à des spectres de référence ; la table des bandes ne suffit pas. d) **Faux** : le $-\text{OH}$ de l'acide éthanoïque est porté par un carbone engagé dans une liaison $\text{C}=\text{O}$, il fait partie du **groupe carboxyle**. La molécule est un acide carboxylique ; un alcool exige un $-\text{OH}$ sur un carbone tétraédrique. e) **Vrai** : une molécule à 3 carbones saturée et non cyclique contient au plus $2 \times 3 + 2 = 8$ hydrogènes ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ pour un alcool) ; avec 9 H, un atome dépasserait sa valence. Aucune molécule neutre ne correspond à $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}$.

Synthèse organique et combustions

COURS • C10 • PREMIÈRE

Spécialité de première, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	2
Exemples résolus	8
Méthodes et pièges	10
Vers le PASS	10
Exercices	11
Corrigés	12

Ce que tu dois savoir faire

- Identifier, dans un protocole, les étapes d'une synthèse : transformation, séparation, purification, identification.
- Justifier le choix d'un montage (chauffage à reflux, distillation, filtration sous vide, ampoule à décanter) et le rôle de chaque opération.
- Déterminer le réactif limitant à partir de masses ou de volumes et calculer la quantité de produit attendue.
- Calculer et interpréter le rendement d'une synthèse, y compris d'une synthèse en plusieurs étapes.
- Réaliser et exploiter une chromatographie sur couche mince : rapport frontal, identification, pureté.
- Utiliser une température de fusion, une température d'ébullition ou un spectre infrarouge pour identifier un produit.
- Écrire et équilibrer l'équation d'une combustion complète ou incomplète.
- Estimer l'énergie molaire de réaction à partir des énergies de liaison et interpréter son signe.
- Calculer l'énergie libérée par la combustion d'une masse donnée de combustible et comparer des combustibles (pouvoir calorifique, CO_2 émis).
- Citer les enjeux d'une combustion : combustibles fossiles et biocombustibles, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone.

Cours

1. Les quatre étapes d'une synthèse organique

Une **synthèse organique** est la préparation d'une espèce chimique organique (molécule à squelette carboné) à partir de réactifs, par une ou plusieurs transformations chimiques. Elle permet de produire une espèce présente dans la nature (arôme, principe actif) en plus grande quantité ou à moindre coût, ou de créer une espèce qui n'existe pas dans la nature. Une espèce synthétisée est chimiquement identique à la même espèce extraite d'un produit naturel : seule son origine diffère, pas ses propriétés.

Tout protocole de synthèse s'organise en quatre étapes, toujours dans le même ordre.

Les étapes d'une synthèse

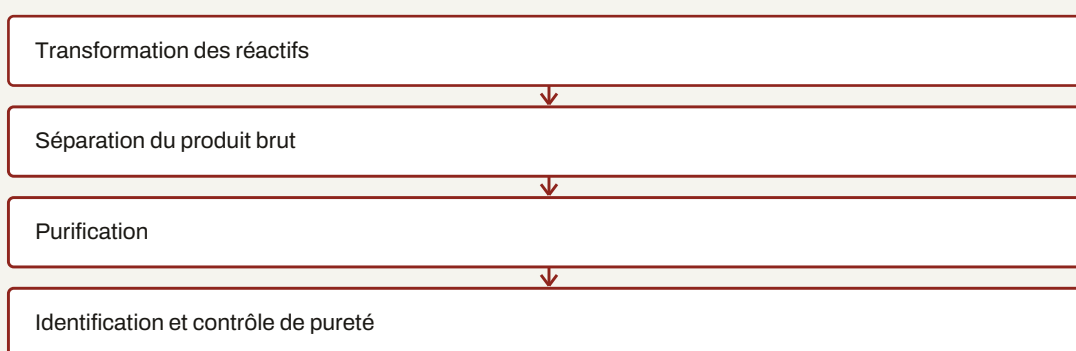


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Le **produit brut** est le produit obtenu après séparation : il contient encore des impuretés (traces de réactifs, solvant, produits secondaires). Le **produit purifié** est obtenu après purification. On calcule le rendement sur le produit purifié et sec, sinon la masse pesée inclut de l'eau ou du solvant et le rendement est surestimé.

Une synthèse s'accompagne toujours d'une **analyse des risques** : pictogrammes de danger, lunettes, gants, blouse, hotte pour les espèces volatiles, récupération des déchets.

2. L'étape de transformation : le chauffage à reflux

Les transformations de la chimie organique sont souvent **lentes** à température ambiante. La température étant un **facteur cinétique**, on chauffe le milieu réactionnel pour accélérer la transformation. Mais chauffer un mélange de liquides volatils ferait perdre des réactifs et des produits par évaporation, et répandrait des vapeurs parfois dangereuses.

Le **chauffage à reflux** résout ce problème : un réfrigérant à boules (ou à eau), placé verticalement au-dessus du ballon, refroidit les vapeurs, qui se condensent et retombent dans le ballon. Le montage comprend, de bas en haut : un support élévateur, un chauffe-ballon, un ballon à fond rond contenant le mélange et quelques grains de pierre ponce (pour régulariser l'ébullition), puis le réfrigérant, dont l'eau entre par le bas et sort par le haut afin qu'il soit toujours plein d'eau froide. Le haut du réfrigérant reste **ouvert** : un montage fermé chauffé risquerait d'exploser sous l'effet de la pression.

Le chauffage à reflux accélère la transformation (température élevée) sans perte de matière (les vapeurs sont condensées et retournent dans le ballon).

On peut aussi ajouter un **catalyseur** (par exemple quelques gouttes d'acide sulfurique concentré pour une estérification) : il accélère la transformation sans figurer dans le bilan, puisqu'il est régénéré à la fin.

3. Séparer le produit brut

La méthode de séparation dépend de l'état physique du produit et de ses propriétés (solubilité, densité, température de changement d'état).

Le produit est un solide dans un liquide : on réalise une **filtration**, de préférence sous pression réduite (filtration sur **Büchner** reliée à une trompe à eau ou à une pompe), plus rapide et plus efficace qu'une filtration par gravité. Le liquide qui traverse le filtre s'appelle le **filtrat** ; le solide retenu sur le filtre est ensuite lavé avec un peu de solvant glacé, dans lequel il est peu soluble, puis séché. On provoque souvent la précipitation du produit en refroidissant le milieu dans un bain d'eau glacée, car la solubilité d'un solide diminue en général quand la température baisse.

Le produit est un liquide non miscible à l'eau : on réalise une **extraction liquide-liquide** dans une **ampoule à décanter**. Après agitation et décantation, deux phases se séparent ; la phase de plus faible densité est au-dessus. Pour savoir où se trouve la phase aqueuse, on compare les densités : un ester de densité 0,87 surnage au-dessus de l'eau salée (densité voisine de 1,1). On lave la phase organique (par exemple avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium pour éliminer l'acide restant, avec dégagement de CO_2 qu'il faut évacuer en dégazant régulièrement), puis on la **sèche** avec un desséchant solide anhydre (sulfate de magnésium anhydre), que l'on retire par filtration.

L'ajout d'eau salée (**relargage**) diminue la solubilité des espèces organiques dans la phase aqueuse et améliore la séparation des deux phases.

Le produit est un liquide miscible avec les autres espèces : on peut le séparer par **distillation**, si sa température d'ébullition diffère suffisamment de celle des autres constituants.

4. Purifier : recristallisation et distillation

La recristallisation purifie un solide. Le solvant est choisi pour que le produit y soit très soluble à chaud et peu soluble à froid, tandis que les impuretés y sont solubles même à froid (ou insolubles même à chaud, auquel cas on les filtre à chaud). On dissout le produit brut dans un **minimum** de solvant bouillant, on laisse refroidir lentement : le produit cristallise pur, les impuretés restent en solution. On filtre sur Büchner, on lave avec un peu de solvant glacé, on sèche. Un excès de solvant laisserait une partie du produit dissoute et ferait baisser le rendement.

La distillation fractionnée purifie un liquide ou sépare des liquides miscibles. Le mélange est chauffé ; la vapeur s'élève dans une colonne de Vigreux où elle subit une succession de condensations et de vaporisations qui l'enrichissent en constituant le plus volatil (température d'ébullition la plus basse). Un thermomètre placé en haut de la colonne indique la température de la vapeur ; un réfrigérant droit, incliné, condense la vapeur qui est recueillie dans un erlenmeyer. Tant que la température en tête de colonne reste égale à la température d'ébullition du constituant le plus volatil, le distillat est pur ; une montée de température signale l'arrivée du constituant suivant.

Opération	État du produit	Propriété exploitée	Matériel
Filtration sous vide	Solide	Insolubilité dans le liquide	Büchner, fiole à vide

Opération	État du produit	Propriété exploitée	Matériel
Extraction liquide-liquide	Liquide ou soluté	Solubilité différente dans deux solvants non miscibles	Ampoule à décanter
Recristallisation	Solide	Solubilité qui varie avec la température	Ballon, Büchner
Distillation fractionnée	Liquide	Températures d'ébullition différentes	Colonne de Vigreux, réfrigérant droit

5. Identifier le produit et contrôler sa pureté

Les constantes physiques. Une espèce pure a une température de fusion et une température d'ébullition caractéristiques, sous une pression donnée. La température de fusion d'un solide se mesure au **banc Kofler** : une plaque chauffante présentant un gradient de température, étalonnée avec une espèce de référence. Une espèce **impure fond à une température plus basse** que l'espèce pure, et sur un intervalle de température plus large. Une température de fusion égale à la valeur tabulée est donc un critère à la fois d'identité et de pureté. Pour un liquide, on peut mesurer la température d'ébullition ou l'**indice de réfraction** (réfractomètre).

La chromatographie sur couche mince (CCM). Une plaque recouverte d'une fine couche de silice (la **phase fixe**) reçoit, sur une ligne de dépôt tracée au crayon à 1 cm du bas, de petites gouttes des échantillons à comparer : produit synthétisé, réactifs, espèce de référence commerciale. On place la plaque dans une cuve fermée contenant une faible hauteur d'**éluant** (la **phase mobile**), inférieure à la hauteur de la ligne de dépôt pour que les dépôts ne se dissolvent pas dans l'éluant. L'éluant monte par capillarité et entraîne les espèces, chacune à une vitesse qui dépend de sa solubilité dans l'éluant et de son affinité pour la silice. On sort la plaque avant que l'éluant atteigne le haut, on marque le **front de l'éluant**, on sèche, puis on **révèle** les taches (lampe UV à 254 nm pour une plaque fluorescente, ou vapeurs de diiode, ou permanganate de potassium).

Le **rapport frontal** d'une espèce est :

$$R_f = h / H$$

où h est la distance parcourue par l'espèce (de la ligne de dépôt au centre de la tache) et H la distance parcourue par l'éluant (de la ligne de dépôt au front). R_f est sans unité, compris entre 0 et 1. Pour un éluant et une phase fixe donnés, R_f est caractéristique d'une espèce.

Lire une CCM

1. Dépôt du produit synthétisé • 2. Une seule tache à la hauteur de la référence : produit pur et identifié • 3. Plusieurs taches : produit impur, une tache à la hauteur d'un réactif signale un reste de réactif

Une espèce très soluble dans l'éluant et peu retenue par la silice migre loin (R_f proche de 1). La silice étant très polaire, les espèces polaires sont fortement retenues et migrent peu dans un éluant peu polaire.

La spectroscopie infrarouge (vue au chapitre sur les molécules organiques) confirme la présence ou l'absence de groupes caractéristiques. Par exemple, l'oxydation d'un alcool en cétone se vérifie par la

disparition de la large bande O–H (3 200 à 3 400 cm^{-1}) et l'apparition d'une bande fine et intense C=O (vers 1 700 à 1 750 cm^{-1}).

6. Réactif limitant et rendement

Pour prévoir la quantité de produit attendue, on calcule la quantité de matière initiale de chaque réactif :

- pour un solide : $n = m / M$;
- pour un liquide pur : $m = \rho \times V$, avec $\rho = d \times \rho(\text{eau})$ et $\rho(\text{eau}) = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, puis $n = m / M$;
- pour une solution : $n = c \times V$.

On détermine ensuite le **réactif limitant** par un tableau d'avancement : pour une équation $aA + bB \rightarrow cC + dD$, le réactif limitant est celui dont le rapport $n(\text{initial}) / \text{coefficient stœchiométrique}$ est le plus petit. Un réactif est souvent mis **en excès** volontairement : le moins cher, ou le plus facile à éliminer, afin de consommer entièrement le réactif le plus précieux.

L'**avancement maximal** x_{max} correspond à la consommation totale du réactif limitant. La quantité maximale de produit est $n_{\text{max}}(C) = c \times x_{\text{max}}$.

Le **rendement** η d'une synthèse est le rapport entre la quantité de produit effectivement obtenue (pure et sèche) et la quantité maximale que l'on pourrait obtenir :

$$\eta = n(\text{obtenu}) / n_{\text{max}} = m(\text{obtenue}) / m_{\text{max}}$$

Il est sans unité, compris entre 0 et 1, souvent exprimé en pourcentage. Un rendement inférieur à 1 s'explique par : une transformation non totale (réaction limitée par un équilibre, comme l'estérification), une transformation trop lente arrêtée avant son terme, des réactions parasites qui consomment des réactifs, et surtout des **pertes** lors de la séparation et de la purification (produit resté sur le filtre, dans la phase aqueuse ou dans le solvant de recristallisation). Un rendement calculé supérieur à 1 signale une erreur : produit humide, impur, ou réactif limitant mal identifié.

Synthèse en plusieurs étapes. Si une synthèse comporte des étapes successives de rendements $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_k$ (chaque produit servant de réactif à l'étape suivante, en proportions 1 pour 1), le rendement global est le **produit** des rendements :

$$\eta(\text{global}) = \eta_1 \times \eta_2 \times \dots \times \eta_k$$

Il diminue vite avec le nombre d'étapes : trois étapes à 80 % donnent $0,80^3 \approx 0,51$, soit 51 %. C'est pourquoi les chimistes cherchent les voies de synthèse les plus courtes. On cherche aussi à **optimiser** une synthèse : excès d'un réactif, élimination d'un produit au fur et à mesure (pour déplacer un équilibre), choix du catalyseur, réduction des pertes, choix de solvants moins dangereux (principes de la chimie verte).

7. Les combustions

Une **combustion** est une transformation chimique entre un **combustible** et un **comburant**, le plus souvent le dioxygène O_2 de l'air. Elle libère de l'énergie, principalement sous forme thermique et lumineuse. Trois éléments sont nécessaires, c'est le **triangle du feu** : combustible, comburant, énergie d'activation (étincelle, flamme). Supprimer l'un des trois éteint le feu.

Triangle du feu

Combustible (méthane, bois, éthanol)

Comburant (dioxygène de l'air)

Énergie d'activation (étincelle, flamme, chaleur)

Repères complémentaires, sans séquence causale

Combustion complète d'un composé de formule C_xH_y ou $C_xH_yO_z$: les seuls produits sont le dioxyde de carbone CO_2 et l'eau H_2O . Pour équilibrer, on ajuste d'abord le carbone (coefficient de CO_2), puis l'hydrogène (coefficient de H_2O), enfin l'oxygène (coefficient de O_2), en acceptant si besoin un coefficient fractionnaire qu'on multiplie ensuite par 2.

Exemples :

- méthane : $CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$
- éthanol : $C_2H_6O + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$
- butane : $2 C_4H_{10} + 13 O_2 \rightarrow 8 CO_2 + 10 H_2O$
- glucose : $C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O$

Vérification pour le butane : carbone $8 = 8$; hydrogène $20 = 20$; oxygène $26 = 16 + 10$.

Combustion incomplète : quand le dioxygène est en défaut (pièce mal aérée, appareil mal réglé), il se forme du **monoxyde de carbone** CO et des particules de carbone (suie, flamme jaune qui noircit les objets) :

- $2 CH_4 + 3 O_2 \rightarrow 2 CO + 4 H_2O$
- $CH_4 + O_2 \rightarrow C + 2 H_2O$

Le monoxyde de carbone est un gaz incolore, inodore et très toxique : il se fixe sur l'hémoglobine à la place du dioxygène. D'où l'obligation d'entretenir et d'aérer les appareils de chauffage à combustion.

8. Énergie de réaction et énergies de liaison

Énergie de liaison. L'énergie de liaison $A-B$, notée $E(A-B)$, est l'énergie qu'il faut fournir pour rompre une mole de liaisons $A-B$, toutes les espèces étant à l'état gazeux. Elle s'exprime en $kJ \cdot mol^{-1}$ et elle est toujours **positive** : rompre une liaison coûte de l'énergie ; inversement, la formation d'une liaison en libère autant. Les valeurs tabulées sont des **moyennes** sur de nombreuses molécules : une liaison $C-H$ n'a pas exactement la même énergie dans le méthane et dans l'éthanol.

Liaison	$E (kJ \cdot mol^{-1})$	Liaison	$E (kJ \cdot mol^{-1})$
H-H	436	C-O	358
C-H	413	C=O (dans CO_2)	804
C-C	348	O=O	498

Liaison	E (kJ·mol ⁻¹)	Liaison	E (kJ·mol ⁻¹)
C=C	614	O-H	463

Une liaison double est plus forte qu'une liaison simple entre les mêmes atomes, mais pas deux fois plus forte (C=C : 614 contre $2 \times 348 = 696$).

Énergie molaire de réaction. On modélise la réaction en deux étapes fictives : toutes les liaisons des réactifs sont rompues (on obtient des atomes isolés à l'état gazeux), puis toutes les liaisons des produits sont formées.

Modèle des énergies de liaison

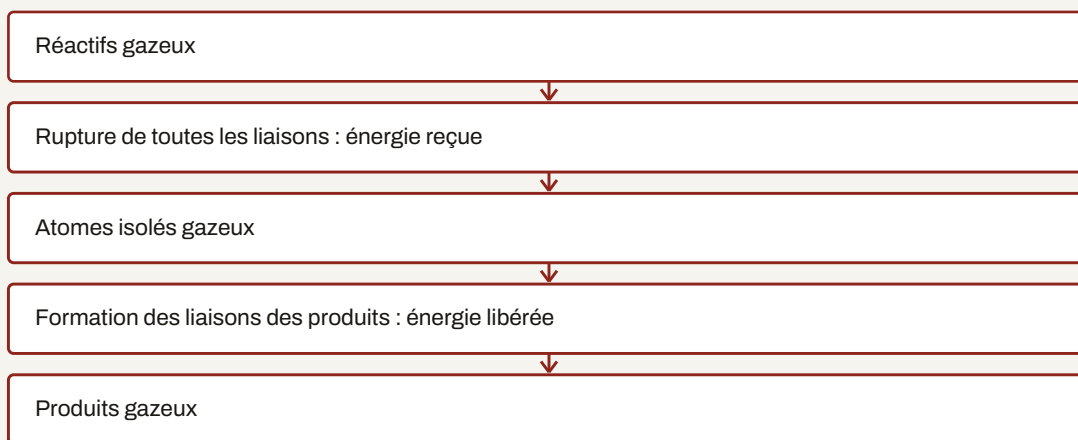


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

L'**énergie molaire de réaction** E_r (en kJ·mol⁻¹, pour une mole d'avancement, c'est-à-dire pour l'équation écrite avec ses coefficients) vaut :

$$E_r = \sum E(\text{liaisons rompues dans les réactifs}) - \sum E(\text{liaisons formées dans les produits})$$

Ce calcul n'est valable que si **toutes les espèces sont gazeuses** (l'eau formée est donc comptée à l'état de vapeur) ; il donne une **estimation**, puisque les énergies de liaison sont des moyennes.

Interprétation du signe, du point de vue du système chimique :

- $E_r < 0$: les liaisons formées sont globalement plus fortes que les liaisons rompues ; le système **cède** de l'énergie au milieu extérieur. La réaction est **exothermique**. C'est le cas de toutes les combustions.
- $E_r > 0$: le système reçoit de l'énergie ; la réaction est **endothermique** (exemple : la décomposition de l'eau en dihydrogène et dioxygène).

Exemple : combustion du méthane. $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Liaisons rompues : 4 C-H et 2 O=O, soit $4 \times 413 + 2 \times 498 = 1\,652 + 996 = 2\,648 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Liaisons formées : 2 C=O (dans CO_2) et 4 O-H (dans $2 \text{H}_2\text{O}$), soit $2 \times 804 + 4 \times 463 = 1\,608 + 1\,852 = 3\,460 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. $E_r = 2\,648 - 3\,460 = -812 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La valeur mesurée (eau gazeuse) est $-802 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: l'écart d'environ 1 % vient du caractère moyen des énergies de liaison.

Pour ne rien oublier, écris la formule développée de chaque molécule et compte ses liaisons, puis multiplie par le coefficient stœchiométrique.

9. Énergie libérée et comparaison des combustibles

Énergie libérée. Lors de la combustion d'une quantité n de combustible (réactif limitant, coefficient 1 dans l'équation), l'énergie cédée au milieu extérieur est :

$$Q = n \times |Er| \text{ avec } n = m / M$$

Q en kJ si Er est en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et n en mol. Si le coefficient du combustible n'est pas 1 (par exemple 2 C_4H_{10}), il faut d'abord rapporter Er à une mole de combustible.

Pouvoir calorifique. Le **pouvoir calorifique massique** d'un combustible est l'énergie libérée par la combustion complète d'un kilogramme (ou d'un gramme) de combustible :

$$PC = |Er| / M \text{ (en } \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \text{, soit aussi en } \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{)}$$

Par exemple pour le méthane : $802 / 16,0 = 50,1 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} = 50,1 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Pour le dihydrogène : $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$, $Er = (2 \times 436 + 498) - 4 \times 463 = 1\,370 - 1\,852 = -482 \text{ kJ}$ pour 2 mol de H_2 , soit -241 kJ par mole de H_2 , et $PC = 241 / 2,0 \approx 120 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$: le dihydrogène est de loin le combustible le plus énergétique par unité de masse, et sa combustion ne rejette que de l'eau. Il est en revanche très peu dense, difficile à stocker, et sa production actuelle se fait surtout à partir de combustibles fossiles.

Comparer les combustibles. On compare aussi la masse de CO_2 rejetée pour une même énergie produite (en g de CO_2 par MJ), car le CO_2 est un gaz à effet de serre.

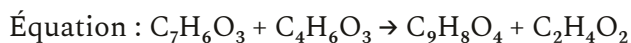
Combustible	Formule	$M \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$Er \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$PC \text{ (MJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
Dihydrogène	H_2	2,0	-241	120
Méthane	CH_4	16,0	-802	50,1
Octane (essence)	C_8H_{18}	114	$-5,07 \times 10^3$	44,5
Éthanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46,0	$-1,24 \times 10^3$	27,0

Combustibles fossiles et biocombustibles. Les **combustibles fossiles** (charbon, pétrole, gaz naturel) proviennent de la transformation, sur des millions d'années, de matière organique enfouie : leurs réserves ne se renouvellent pas à l'échelle humaine, et leur combustion rejette dans l'atmosphère du carbone stocké depuis très longtemps, ce qui augmente la concentration en CO_2 atmosphérique et renforce l'effet de serre. Les **biocombustibles** (bois, bioéthanol, biogaz, biodiesel) sont produits à partir de biomasse récente : le CO_2 libéré par leur combustion avait été prélevé dans l'atmosphère par la photosynthèse quelques années ou mois plus tôt. Leur bilan carbone n'est pourtant pas nul (culture, engrais, transport, transformation), et leur production entre en concurrence avec les cultures alimentaires et les sols.

Exemples résolus

Exemple 1 : synthèse de l'aspirine et rendement

On synthétise l'aspirine (acide acétylsalicylique) en chauffant à reflux une masse $m_1 = 5,0 \text{ g}$ d'acide salicylique avec un volume $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'anhydride acétique, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique. Après refroidissement dans l'eau glacée, filtration sur Büchner et recristallisation, on obtient $4,9 \text{ g}$ d'aspirine pure et sèche.



Données : $M(\text{acide salicylique}) = 138 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{anhydride acétique}) = 102 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{aspirine}) = 180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; densité de l'anhydride acétique $d = 1,08$.

a) Vérifier que l'équation est équilibrée. b) Déterminer le réactif limitant. c) Calculer le rendement. d) Justifier le chauffage à reflux et le refroidissement dans l'eau glacée.

Résolution.

a) Carbone : $7 + 4 = 11$ et $9 + 2 = 11$. Hydrogène : $6 + 6 = 12$ et $8 + 4 = 12$. Oxygène : $3 + 3 = 6$ et $4 + 2 = 6$. L'équation est équilibrée.

b) $n_1 = m_1 / M_1 = 5,0 / 138 = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ($3,62 \times 10^{-2} \text{ mol}$ en gardant un chiffre de plus pour les calculs). Masse d'anhydride : $m_2 = d \times \rho(\text{eau}) \times V_2 = 1,08 \times 1,00 \times 10,0 = 10,8 \text{ g}$; $n_2 = 10,8 / 102 = 0,106 \text{ mol}$. Les coefficients stœchiométriques valent 1 : le réactif limitant est celui de plus petite quantité, l'**acide salicylique**. L'anhydride acétique est en excès.

c) $x_{\text{max}} = n_1 = 3,62 \times 10^{-2} \text{ mol}$, donc $n_{\text{max}}(\text{aspirine}) = 3,62 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et $m_{\text{max}} = 3,62 \times 10^{-2} \times 180 = 6,52 \text{ g}$. $\eta = 4,9 / 6,52 = 0,75$. **Le rendement est de 75 %.**

d) Le chauffage accélère la transformation (la température est un facteur cinétique) et le réfrigérant condense les vapeurs, ce qui évite les pertes de matière. Le refroidissement diminue la solubilité de l'aspirine dans le milieu, ce qui la fait précipiter pour pouvoir la récupérer par filtration.

Exemple 2 : exploiter une chromatographie

On réalise une CCM avec trois dépôts : A, acide salicylique pur ; B, aspirine commerciale ; C, produit brut de la synthèse. Après élution et révélation sous UV, on mesure : front de l'éluant à 8,0 cm de la ligne de dépôt ; tache de A à 2,8 cm ; tache de B à 5,6 cm ; le dépôt C donne deux taches, à 2,8 cm et 5,6 cm.

a) Calculer les rapports frontaux. b) Conclure sur la composition du produit brut. c) Que faut-il faire, et comment le vérifier ?

Résolution.

a) $R_f(A) = 2,8 / 8,0 = 0,35$; $R_f(B) = 5,6 / 8,0 = 0,70$.

b) Le dépôt C présente une tache de même R_f que B : le produit brut contient de l'aspirine. Il présente aussi une tache de même R_f que A : il contient encore de l'acide salicylique. Le produit brut est **impur**.

c) Il faut le purifier par recristallisation. On vérifie ensuite la pureté par une nouvelle CCM (une seule tache, au niveau de B) et par la mesure de la température de fusion au banc Kofler, qui doit être égale à la valeur tabulée de l'aspirine.

Exemple 3 : énergie libérée par la combustion de l'éthanol

On brûle complètement $m = 23,0 \text{ g}$ d'éthanol C_2H_6O (formule semi-développée CH_3-CH_2-OH).

Données : énergies de liaison du tableau du cours ; $M(C_2H_6O) = 46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(CO_2) = 44,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Écrire l'équation de la combustion complète. b) Estimer E_r . c) Calculer l'énergie libérée et la masse de CO_2 formée.

Résolution.

a) $C_2H_6O + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$ (carbone : $2 = 2$; hydrogène : $6 = 6$; oxygène : $1 + 6 = 4 + 3 = 7$).

b) Liaisons de l'éthanol : 5 C-H, 1 C-C, 1 C-O, 1 O-H. Liaisons rompues : $5 \times 413 + 348 + 358 + 463 + 3 \times 498 = 2\,065 + 348 + 358 + 463 + 1\,494 = 4\,728 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Liaisons formées : 4 C=O et 6 O-H : $4 \times 804 + 6 \times 463 = 3\,216 + 2\,778 = 5\,994 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. $E_r = 4\,728 - 5\,994 = -1\,266 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit environ $-1,27 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (la réaction est exothermique).

c) $n = 23,0 / 46,0 = 0,500 \text{ mol}$. $Q = n \times |E_r| = 0,500 \times 1\,266 = 633 \text{ kJ}$, soit $Q \approx 6,3 \times 10^2 \text{ kJ}$. D'après l'équation, $n(\text{CO}_2) = 2n = 1,00 \text{ mol}$, d'où $m(\text{CO}_2) = 1,00 \times 44,0 = 44,0 \text{ g}$.

Méthodes et pièges

- Méthode pour une synthèse : identifie d'abord l'étape à laquelle appartient chaque opération du protocole (transformation, séparation, purification, identification), puis justifie-la par une propriété physique ou chimique.
- Pour un liquide, passe toujours par la masse : $m = d \times \rho(\text{eau}) \times V$, puis $n = m / M$. N'écris jamais $n = V / M$.
- Le réactif limitant se trouve en comparant n / coefficient, pas les masses ni les volumes.
- Le rendement se calcule sur le produit pur et sec. Un rendement supérieur à 100 % n'est jamais physique : cherche l'erreur (produit humide, impur, mauvais réactif limitant).
- Dans une CCM, h se mesure de la ligne de dépôt au centre de la tache, H de la ligne de dépôt au front de l'éluant, pas depuis le bas de la plaque.
- Dans une ampoule à décanter, la phase du dessus est la moins dense, pas forcément la phase organique : compare les densités.
- Pour équilibrer une combustion, ajuste C, puis H, puis O en dernier ; vérifie les trois éléments à la fin.
- Dans un calcul d'énergie de réaction, multiplie chaque liaison par le nombre de liaisons dans la molécule ET par le coefficient stœchiométrique. L'oubli le plus fréquent : les deux liaisons C=O d'une molécule de CO_2 et les deux liaisons O-H d'une molécule d'eau.
- Ne confonds pas le signe de E_r (négatif pour une combustion) et l'énergie libérée Q , que l'on donne positive en précisant qu'elle est cédée au milieu extérieur.
- Si l'équation contient 2 moles de combustible, E_r est donnée pour ces 2 moles : divise par 2 avant de calculer l'énergie par mole de combustible.

Vers le PASS

En PASS, la synthèse organique se prolonge par l'étude des mécanismes (sites donneurs et accepteurs, substitutions, additions) et par la synthèse des principes actifs, où le rendement global d'une voie en plusieurs étapes conditionne le coût d'un médicament. La CCM devient un cas particulier des méthodes chromatographiques (chromatographie sur colonne, en phase liquide à haute performance) utilisées pour séparer et doser des biomolécules ou contrôler la pureté d'un médicament.

Les énergies de liaison sont le point de départ de la thermodynamique chimique : l'énergie de réaction est remplacée par l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$, calculée par la loi de Hess, et complétée par l'entropie et l'enthalpie libre, qui disent si une réaction est spontanée. La combustion du glucose a le même bilan que la respiration cellulaire, qui oxyde le glucose en CO_2 et H_2O par étapes contrôlées : elle sert à comprendre le rendement énergétique du métabolisme.

Suite en PASS : Thermodynamique et équilibres chimiques

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Sur une plaque de CCM, l'éluant a parcouru 7,5 cm depuis la ligne de dépôt. Une espèce A a migré de 3,0 cm et une espèce B de 5,4 cm. a) Calculer les rapports frontaux de A et de B. b) Laquelle des deux espèces est la plus entraînée par l'éluant ?
2. Le propane C_3H_8 est le gaz des bouteilles de camping. a) Écrire l'équation de sa combustion complète. b) Écrire l'équation de sa combustion incomplète produisant du monoxyde de carbone et de l'eau. c) Pourquoi une combustion incomplète est-elle dangereuse ?
3. Une synthèse devait fournir au maximum $5,0 \times 10^{-2}$ mol d'un ester de masse molaire $M = 130 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. On récupère 4,2 g d'ester pur. Calculer le rendement.
4. Le méthane brûle selon $CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$, avec $E_r = -8,0 \times 10^2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculer l'énergie libérée par la combustion complète de 2,0 kg de méthane. Donnée : $M(CH_4) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
5. Classer chacune des opérations suivantes dans l'une des quatre étapes d'une synthèse (transformation, séparation, purification, identification) : chauffage à reflux ; filtration sur Büchner du produit brut ; recristallisation ; mesure de la température de fusion ; extraction par ampoule à décanter ; distillation fractionnée du produit brut ; CCM ; ajout d'un catalyseur.

Niveau 2 : type bac

6. On synthétise l'acétate d'isoamyle (arôme de banane) selon :
 $C_2H_4O_2 + C_5H_{12}O \rightleftharpoons C_7H_{14}O_2 + H_2O$ On introduit 15,0 mL d'acide éthanóique ($d = 1,05$; $M = 60,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et 20,0 mL d'alcool isoamylique ($d = 0,81$; $M = 88,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), quelques gouttes d'acide sulfurique, et on chauffe à reflux. Après lavage, séchage et distillation, on recueille 17,0 mL d'ester ($d = 0,87$; $M = 130 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). a) Calculer les quantités de matière initiales des réactifs et identifier le réactif limitant. b) Calculer la masse maximale d'ester attendue. c) Calculer le rendement. d) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? Pourquoi ne figure-t-il pas dans l'équation ? e) Lors de l'extraction, la phase aqueuse salée a une densité de 1,1. Où se trouve la phase organique dans l'ampoule à décanter ?
7. On étudie la combustion complète du propane C_3H_8 (formule développée : chaîne de trois carbones, huit liaisons C-H).
 a) Écrire l'équation de la combustion. b) Estimer E_r à l'aide des énergies de liaison du cours. c) Calculer le pouvoir calorifique massique du propane. Donnée : $M(C_3H_8) = 44,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. d) Pour chauffer 1,5 L d'eau de 20°C à 100°C , il faut $Q = m \times c \times \Delta\theta$, avec $c = 4,18 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ et une masse volumique de l'eau de $1,0 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer la masse minimale de propane à brûler, en supposant que toute l'énergie libérée est reçue par l'eau.
8. Après une synthèse d'aspirine, un élève obtient un solide blanc. Il mesure sa température de fusion au banc Kofler : 128°C . La valeur tabulée pour l'aspirine pure est 135°C . Il réalise ensuite une CCM : le dépôt de son produit donne deux taches, à 2,4 cm et 4,8 cm de la ligne de dépôt ; l'aspirine commerciale donne une tache à 4,8 cm ; le front de l'éluant est à 6,0 cm.
 a) Que peut-on conclure de la mesure au banc Kofler ? b) Calculer les rapports frontaux et interpréter la CCM. c) Décrire le principe de la purification à mettre en œuvre. d) Le rendement calculé avec la masse de ce produit était de 92 %. Que penser de cette valeur ?

9. On compare trois combustibles. Données : méthane CH_4 : $E_r = -802 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; octane C_8H_{18} : $E_r = -5,07 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M = 114 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; dihydrogène H_2 : $E_r = -241 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M = 2,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{CO}_2) = 44,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Écrire l'équation de combustion complète de l'octane (coefficient 1 pour l'octane). b) Calculer le pouvoir calorifique massique de chaque combustible. c) Calculer, pour le méthane et l'octane, la masse de CO_2 émise par mégajoule d'énergie libérée. d) Conclure.

Niveau 3 : vers le PASS

10. Vrai ou faux ? Justifier chaque réponse.

a) Une espèce synthétisée est moins pure et moins efficace que la même espèce extraite d'une plante. b) Doubler la quantité du réactif en excès double la masse de produit obtenue. c) Une énergie de liaison est toujours positive. d) Une réaction dont les liaisons formées sont plus fortes que les liaisons rompues est endothermique. e) Deux espèces de même R_f dans le même éluant sont nécessairement identiques.

11. Un principe actif est préparé en trois étapes successives, chaque produit servant de réactif à l'étape suivante en proportions 1 pour 1. Les rendements sont 80 %, 65 % et 90 %.

a) Calculer le rendement global. b) Le réactif de départ a une masse molaire de $150 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le principe actif final de $250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Quelle masse de réactif de départ faut-il pour obtenir 10,0 g de principe actif ? c) Une voie concurrente comporte deux étapes de rendements 70 % et 70 %. Laquelle est préférable du point de vue du rendement ?

12. La combustion du méthane donne, mesurée avec de l'eau gazeuse, $E_r = -802 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. On connaît $E(\text{C-H}) = 413$, $E(\text{O=O}) = 498$ et $E(\text{O-H}) = 463 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) En déduire l'énergie de la liaison C=O dans le dioxyde de carbone. b) Comparer à la valeur $804 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ du tableau du cours et expliquer pourquoi les calculs par énergies de liaison ne donnent qu'une estimation.

13. La combustion complète de 1,00 g d'un hydrocarbure liquide C_xH_y produit 3,08 g de CO_2 et 1,44 g d'eau. Données : $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Calculer les quantités de matière de carbone et d'hydrogène contenues dans l'échantillon. b) Vérifier que l'échantillon ne contient que du carbone et de l'hydrogène. c) Déterminer la formule brute de l'hydrocarbure, sachant que sa masse molaire vaut $100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. d) Écrire l'équation de sa combustion complète.

Corrigés

1. a) $R_f(\text{A}) = h(\text{A}) / H = 3,0 / 7,5 = 0,40$; $R_f(\text{B}) = 5,4 / 7,5 = 0,72$.

b) B a le plus grand rapport frontal : **B est la plus entraînée par l'éluant** (plus soluble dans l'éluant, moins retenue par la silice).

2. a) Ajustement du carbone : 3 CO_2 ; de l'hydrogène : 8 H donnent $4 \text{ H}_2\text{O}$; de l'oxygène : $3 \times 2 + 4 = 10$ atomes O, soit 5 O_2 .

$\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$ b) Avec du CO : 3 CO et $4 \text{ H}_2\text{O}$ demandent $3 + 4 = 7$ atomes O, soit $7/2 \text{ O}_2$. En multipliant par 2 : $2 \text{ C}_3\text{H}_8 + 7 \text{ O}_2 \rightarrow 6 \text{ CO} + 8 \text{ H}_2\text{O}$ (carbone $6 = 6$; hydrogène $16 = 16$; oxygène $14 = 6 + 8$). c) Le monoxyde de carbone est un gaz incolore et inodore, donc indétectable par les sens, et très toxique : il se fixe sur l'hémoglobine à la place du dioxygène. **Une combustion incomplète dans un**

local mal aéré peut provoquer une intoxication.

$$3. n(\text{obtenu}) = m / M = 4,2 / 130 = 3,23 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$\eta = n(\text{obtenu}) / n_{\text{max}} = 3,23 \times 10^{-2} / 5,0 \times 10^{-2} = 0,65. \text{ Rendement : } 65 \%$$

$$4. n = m / M = 2,0 \times 10^3 \text{ g} / 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 125 \text{ mol.}$$

$$Q = n \times |\text{Er}| = 125 \times 8,0 \times 10^2 = 1,0 \times 10^5 \text{ kJ. } Q = 1,0 \times 10^5 \text{ kJ, soit } 1,0 \times 10^8 \text{ J, cédés au milieu extérieur.}$$

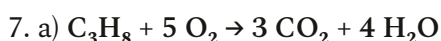
5. **Transformation** : chauffage à reflux ; ajout d'un catalyseur.

Séparation : filtration sur Büchner du produit brut ; extraction par ampoule à décanter. **Purification** : recristallisation ; distillation fractionnée du produit brut. **Identification** : mesure de la température de fusion ; CCM.

$$6. \text{ a) Acide éthanoïque : } m = 1,05 \times 1,00 \times 15,0 = 15,75 \text{ g ; } n = 15,75 / 60,0 = 0,263 \text{ mol.}$$

Alcool isoamylique : $m = 0,81 \times 1,00 \times 20,0 = 16,2 \text{ g ; } n = 16,2 / 88,0 = 0,184 \text{ mol.}$ Coefficients égaux à 1 : le réactif limitant est l'alcool isoamylique (plus petite quantité). b) $n_{\text{max}}(\text{ester}) = 0,184 \text{ mol ; } m_{\text{max}} = 0,184 \times 130 = 23,9 \text{ g. c) Masse d'ester obtenue : } m = 0,87 \times 1,00 \times 17,0 = 14,8 \text{ g. } \eta = 14,8 / 23,9 = 0,62.$

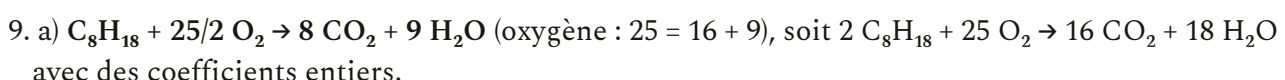
Rendement : 62 % (l'estérification est une transformation non totale, et il y a des pertes lors des lavages et de la distillation). d) L'acide sulfurique est un **catalyseur** : il accélère la transformation. Il est consommé puis régénéré au cours de la réaction, il n'apparaît donc pas dans le bilan. e) La phase organique (ester, $d = 0,87$) est moins dense que la phase aqueuse salée ($d = 1,1$) : **elle se trouve au-dessus.**



b) Liaisons rompues : 2 C-C, 8 C-H, 5 O=O : $2 \times 348 + 8 \times 413 + 5 \times 498 = 696 + 3\,304 + 2\,490 = 6\,490 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Liaisons formées : 3 CO₂ contiennent 6 C=O ; 4 H₂O contiennent 8 O-H : $6 \times 804 + 8 \times 463 = 4\,824 + 3\,704 = 8\,528 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\text{Er} = 6\,490 - 8\,528 = -2\,038 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (environ $-2,04 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). c) $\text{PC} = |\text{Er}| / M = 2\,038 / 44,0 = 46,3 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} = 46,3 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. d) Masse d'eau : 1,5 kg. $Q = 1,5 \times 4,18 \times 10^3 \times (100 - 20) = 5,02 \times 10^5 \text{ J} = 502 \text{ kJ. } n(\text{propane}) = Q / |\text{Er}| = 502 / 2\,038 = 0,246 \text{ mol ; } m = 0,246 \times 44,0 = 10,8 \text{ g}$ (masse minimale ; en pratique une partie de l'énergie chauffe l'air et le récipient, il en faut davantage).

8. a) La température de fusion mesurée (128 °C) est **inférieure** à celle de l'aspirine pure (135 °C) : **le produit est impur** (une espèce impure fond à plus basse température).

b) $R_f = 2,4 / 6,0 = 0,40$ et $R_f = 4,8 / 6,0 = 0,80$; aspirine commerciale : $R_f = 0,80$. Le produit contient de l'aspirine (tache de même R_f que la référence) et **au moins une impureté** (tache à $R_f = 0,40$), probablement un reste de réactif. c) **Recristallisation** : dissoudre le produit dans un minimum de solvant bouillant où l'aspirine est très soluble à chaud et peu soluble à froid, laisser refroidir lentement, filtrer sur Büchner les cristaux d'aspirine purs, les laver avec un peu de solvant glacé, les sécher. Les impuretés restent dissoutes. d) Ce rendement est **surestimé** : la masse pesée inclut les impuretés (et peut-être de l'eau). Le vrai rendement, calculé après purification et séchage, sera plus faible.



b) Méthane : $802 / 16,0 = 50,1 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$. Octane : $5,07 \times 10^3 / 114 = 44,5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$. Dihydrogène : $241 / 2,0 = 1,2 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$. c) Méthane : 1 mol de CO₂ (44,0 g) pour 802 kJ = 0,802 MJ, soit $44,0 / 0,802 = 54,9 \text{ g de CO}_2$ par MJ. Octane : 8 mol de CO₂, soit $8 \times 44,0 = 352 \text{ g}$, pour 5,07 MJ, soit $352 / 5,07 = 69,4 \text{ g de CO}_2$ par MJ. d) Le dihydrogène libère le plus d'énergie par gramme et ne rejette pas de CO₂ lors de sa combustion. Entre les deux combustibles carbonés, **le méthane est plus énergétique par gramme et**

rejette environ 21 % de CO₂ en moins par MJ que l'octane (54,9 / 69,4 ≈ 0,79), car sa molécule contient plus d'hydrogène par atome de carbone.

10. a) **Faux** : une espèce synthétisée et la même espèce extraite sont chimiquement identiques ; seule l'origine diffère. La pureté dépend de la purification, pas de l'origine.

b) **Faux** : la quantité de produit est fixée par le réactif limitant ; augmenter le réactif en excès ne change pas x_{max} (cela peut seulement améliorer le taux de conversion d'une réaction équilibrée, sans dépasser x_{max}). c) **Vrai** : il faut toujours fournir de l'énergie pour rompre une liaison. d) **Faux** : si les liaisons formées sont plus fortes, $\Sigma(\text{rompues}) < \Sigma(\text{formées})$, donc $E_r < 0$: la réaction est **exothermique**.

e) **Faux** : c'est une forte présomption, pas une preuve. Il faut confirmer par un autre éluant, une température de fusion ou un spectre.

11. a) $\eta(\text{global}) = 0,80 \times 0,65 \times 0,90 = \mathbf{0,468}$, soit **47 %**.

b) $n(\text{final}) = 10,0 / 250 = 4,00 \times 10^{-2}$ mol. Avec les proportions 1 pour 1 à chaque étape : $n(\text{départ}) = n(\text{final}) / \eta(\text{global}) = 4,00 \times 10^{-2} / 0,468 = 8,55 \times 10^{-2}$ mol. $m(\text{départ}) = 8,55 \times 10^{-2} \times 150 = \mathbf{12,8}$ g. c) Voie concurrente : $0,70 \times 0,70 = 0,49$, soit 49 %. **Elle est légèrement préférable (49 % contre 47 %)**, avec en plus une étape de moins, donc moins de manipulations, de solvants et de déchets.

12. a) $E_r = \Sigma(\text{rompues}) - \Sigma(\text{formées}) = [4 E(\text{C-H}) + 2 E(\text{O=O})] - [2 E(\text{C=O}) + 4 E(\text{O-H})]$.

$\Sigma(\text{rompues}) = 4 \times 413 + 2 \times 498 = 2\,648 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $4 E(\text{O-H}) = 1\,852 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $-802 = 2\,648 - 2 E(\text{C=O}) - 1\,852$, d'où $2 E(\text{C=O}) = 2\,648 - 1\,852 + 802 = 1\,598$ et $E(\text{C=O}) = \mathbf{799 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$. b) L'écart avec $804 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ est de $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, moins de 1 %. **Les énergies de liaison sont des moyennes** sur de nombreuses molécules : l'énergie d'une liaison dépend de son environnement. Un calcul qui les utilise donne donc une estimation, valable de plus seulement pour des espèces gazeuses.

13. a) $n(\text{CO}_2) = 3,08 / 44,0 = 7,00 \times 10^{-2}$ mol ; chaque molécule de CO₂ contient un atome C : $n(\text{C}) = \mathbf{7,00 \times 10^{-2} \text{ mol}}$.

$n(\text{H}_2\text{O}) = 1,44 / 18,0 = 8,00 \times 10^{-2}$ mol ; chaque molécule d'eau contient deux atomes H : $n(\text{H}) = \mathbf{0,160 \text{ mol}}$. b) $m(\text{C}) = 7,00 \times 10^{-2} \times 12,0 = 0,840$ g ; $m(\text{H}) = 0,160 \times 1,0 = 0,160$ g ; total 1,00 g. **La somme égale la masse de l'échantillon** : il ne contient ni oxygène ni autre élément. c) $n(\text{H}) / n(\text{C}) = 0,160 / 0,0700 = 16/7$: formule de la forme (C₇H₁₆)_k. $M(\text{C}_7\text{H}_{16}) = 7 \times 12,0 + 16 \times 1,0 = 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, égale à la masse molaire donnée, donc $k = 1$: C₇H₁₆ (heptane). d) **C₇H₁₆ + 11 O₂ → 7 CO₂ + 8 H₂O** (oxygène : 22 = 14 + 8).

Acides, bases et pH

COURS • C11 • TERMINALE

Spécialité de terminale, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	8
Méthodes et pièges	9
Vers le PASS	9
Exercices	9
Corrigés	11

Ce que tu dois savoir faire

- Définir un acide et une base au sens de Brønsted et identifier un couple acide-base.
- Écrire la demi-équation d'un couple acide-base et l'équation d'une réaction acide-base.
- Reconnaître une espèce amphotère (ampholyte) et citer les deux couples de l'eau.
- Relier le pH à la concentration en ions oxonium : $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ \times 10^{-\text{pH}}$.
- Écrire l'équation d'autoprotolyse de l'eau, exprimer le produit ionique K_e et l'utiliser pour calculer $[\text{HO}^-]$ ou le pH.
- Distinguer solution acide, neutre et basique à partir du pH et de la température.
- Définir un acide fort et une base forte dans l'eau, et calculer le pH de leurs solutions.
- Montrer expérimentalement qu'un acide est faible en comparant son pH à $-\log(c)$.
- Calculer le pH après dilution ou après mélange d'un acide fort et d'une base forte.
- Citer les solutions acides et basiques usuelles du laboratoire et les règles de sécurité associées.

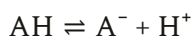
Cours

1. Acides et bases selon Brønsted

En 1923, Brønsted (et indépendamment Lowry) définit les acides et les bases par l'échange d'un ion hydrogène H^+ , c'est-à-dire d'un proton.

- Un **acide** est une espèce chimique capable de **céder** un ion H^+ .
- Une **base** est une espèce chimique capable de **capter** un ion H^+ .

Quand un acide AH cède un ion H^+ , il se forme une espèce A^- capable de capter un ion H^+ : c'est une base. AH et A^- forment un **couple acide-base**, noté AH/A^- (acide à gauche, base à droite). On dit que A^- est la **base conjuguée** de AH , et AH l'**acide conjugué** de A^- . Le passage de l'un à l'autre s'écrit avec une **demi-équation acide-base** :



Le symbole $\rightleftharpoons$ rappelle que l'échange peut se faire dans les deux sens. La demi-équation est formelle : l'ion H^+ n'existe pas libre en solution aqueuse, il est toujours capté par une autre espèce.

Le couple n'est pas toujours de la forme AH/A^- : la règle est que l'acide possède un H de plus que sa base conjuguée et une charge supérieure d'une unité.

Couple	Acide	Base	Demi-équation
Acide éthanóique / ion éthanóate	CH_3COOH	CH_3COO^-	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$
Ion ammonium / ammoniac	NH_4^+	NH_3	$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$
Acide chlorhydrique (chlorure d'hydrogène) / ion chlorure	HCl	Cl^-	$HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+$
Dioxyde de carbone dissous / ion hydrogénocarbonate	CO_2, H_2O	HCO_3^-	$CO_2, H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$
Ion hydrogénocarbonate / ion carbonate	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$
Ion oxonium / eau	H_3O^+	H_2O	$H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$
Eau / ion hydroxyde	H_2O	HO^-	$H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+$

Dans les molécules organiques, le **groupe carboxyle** $-COOH$ est acide (il cède l'H lié à l'oxygène, donnant le groupe carboxylate $-COO^-$), et le **groupe amine** $-NH_2$ est basique (il capte un H^+ sur le doublet non liant de l'azote, donnant $-NH_3^+$). Dans un acide carboxylique, seul l'atome d'hydrogène du groupe $-COOH$ est acide : CH_3COOH ne cède qu'un seul H^+ , pas quatre.

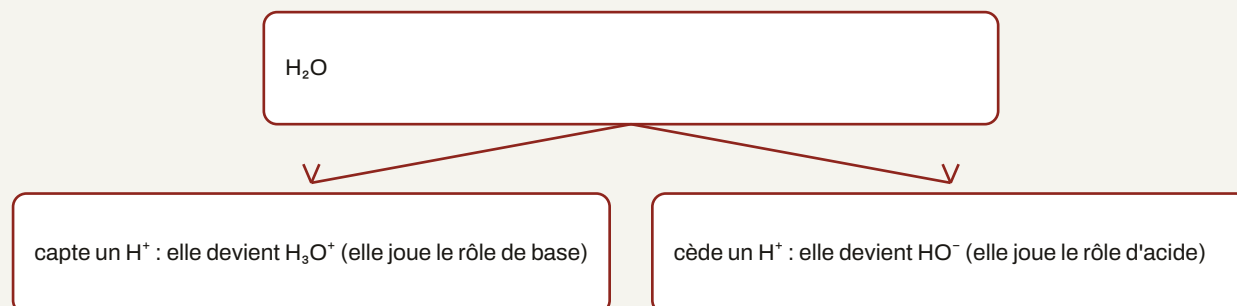
Le caractère acide ou basique se comprend avec les schémas de Lewis : une base possède un **doublet non liant** capable de former une liaison avec H^+ ; un acide possède un atome d'hydrogène lié à un atome plus électronégatif (O, Cl, N^+), dont la liaison est polarisée et peut se rompre en laissant le doublet à l'autre atome.

2. Les espèces amphotères

Une **espèce amphotère**, ou **ampholyte**, est une espèce qui est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple. Elle peut donc céder ou capter un ion H^+ selon son partenaire.

- L'eau est l'ampholyte le plus important : base du couple H_3O^+/H_2O et acide du couple H_2O/HO^- .
- L'ion **hydrogénocarbonate** HCO_3^- : base du couple $CO_2, H_2O/HCO_3^-$ et acide du couple HCO_3^-/CO_3^{2-} . C'est pourquoi le bicarbonate de sodium neutralise aussi bien un acide qu'une base, et pourquoi il joue un rôle central dans le maintien du pH sanguin.
- Les **acides aminés**, qui portent à la fois un groupe carboxyle et un groupe amine, sont aussi amphotères (étudiés au chapitre suivant).

L'eau, ampholyte



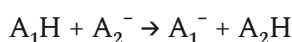
Deux branches distinctes • ce schéma ne relie pas les deux issues entre elles

3. La réaction acide-base

Une **réaction acide-base** est un **transfert d'ion H^+** de l'acide d'un couple vers la base d'un autre couple. Si l'acide A_1H du couple A_1H/A_1^- réagit avec la base A_2^- du couple A_2H/A_2^- :



En additionnant les deux demi-équations, les ions H^+ se simplifient (il y en a autant de cédés que de captés) :



Méthode : identifier l'acide qui réagit et la base qui réagit, écrire les deux demi-équations dans le bon sens, les additionner, vérifier la conservation des éléments et des charges.

Exemples :

- acide éthanoïque et ammoniac : $CH_3COOH + NH_3 \rightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$;
- acide chlorhydrique et eau : $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$;
- ammoniac et eau : $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$;
- ions oxonium et ions hydroxyde : $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2 H_2O$;
- ion hydrogénocarbonate et ions oxonium : $HCO_3^- + H_3O^+ \rightarrow CO_2, H_2O + H_2O$.

La dernière réaction explique l'effervescence observée quand on verse du vinaigre sur du bicarbonate : le CO_2 dissous, en excès, se dégage sous forme gazeuse.

4. Le pH d'une solution aqueuse

Dans une solution aqueuse, les ions H^+ sont captés par l'eau sous forme d'**ions oxonium** H_3O^+ . Leur concentration varie sur un très large domaine (de plus de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à moins de $10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), d'où l'usage d'une échelle logarithmique. Le **pH** (potentiel hydrogène) est défini, pour une solution diluée (concentrations inférieures à environ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), par :

$$pH = -\log([H_3O^+] / c^\circ)$$

où $[H_3O^+]$ est la concentration en quantité de matière des ions oxonium (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ la **concentration standard**. Le pH est sans unité. Réciproquement :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ \times 10^{-\text{pH}}$$

Rappels sur le logarithme décimal : $\log(10^n) = n$; $\log(a \times b) = \log a + \log b$; $\log(a/b) = \log a - \log b$.

Conséquences :

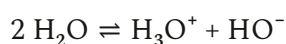
- quand $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est **multipliée par 10**, le pH **diminue de 1** ;
- quand $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est **divisée par 10**, le pH **augmente de 1** ;
- quand $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est multipliée par 2, le pH diminue de $\log 2 \approx 0,3$.

Exemple : une solution de pH = 3,0 contient $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; une solution de pH = 5,0 en contient 100 fois moins.

Mesure du pH. Le papier pH (ou un indicateur coloré universel) donne une valeur approchée à une unité près. Le **pH-mètre**, constitué d'une sonde de pH reliée à un voltmètre électronique, mesure le pH à 0,05 ou 0,1 unité près, après un **étalonnage** avec deux solutions tampons de pH connu (par exemple pH 4,0 et pH 7,0). Comme le pH est une grandeur logarithmique, une incertitude de 0,1 sur le pH correspond déjà à une incertitude d'environ 25 % sur $[\text{H}_3\text{O}^+]$: on donne donc la concentration calculée à partir d'un pH avec **deux chiffres significatifs au plus**, et un pH avec autant de décimales que la concentration a de chiffres significatifs.

5. L'autoprotolyse de l'eau et le produit ionique

Même l'eau la plus pure conduit très légèrement le courant : elle contient des ions H_3O^+ et HO^- en très faible quantité. Ils proviennent d'une réaction acide-base entre deux molécules d'eau, l'une jouant le rôle d'acide, l'autre de base, appelée **autoprotolyse de l'eau** :



Cette réaction est très limitée, et elle conduit à un état d'équilibre dans toute solution aqueuse, qu'elle soit acide, neutre ou basique. À cet équilibre, les concentrations vérifient :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] / c^{\circ 2}$$

K_e est le produit ionique de l'eau. Il est sans unité et ne dépend que de la température. À 25 °C :

$$K_e = 1,0 \times 10^{-14} \text{ et } \text{p}K_e = -\log K_e = 14,0$$

On en déduit, à 25 °C : $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, où $\text{pOH} = -\log([\text{HO}^-]/c^\circ)$, et :

$$[\text{HO}^-] = K_e \times c^{\circ 2} / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Dans toute solution aqueuse à 25 °C : $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$ (concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Si l'une augmente, l'autre diminue.

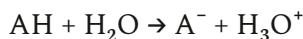
Solution neutre, acide, basique. Une solution est **neutre** si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$. Alors $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_e \times c^{\circ 2}$, donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_e \times c^\circ}$ et $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e$.

Solution	Comparaison	pH à 25 °C
Acide	$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$	$\text{pH} < 7,0$
Neutre	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$	$\text{pH} = 7,0$
Basique	$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$	$\text{pH} > 7,0$

L'autoprotolyse est endothermique : K_e augmente avec la température. À 37 °C, $K_e \approx 2,4 \times 10^{-14}$ et $pK_e \approx 13,6$; le pH d'une solution neutre vaut alors environ 6,8, et non 7,0. **Le pH de neutralité n'est 7,0 qu'à 25 °C.**

6. Acides forts et bases fortes

Acide fort. Un acide est dit **fort** dans l'eau si sa réaction avec l'eau est **totale** :



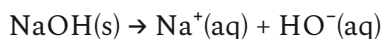
L'acide AH n'existe plus en solution : il est entièrement transformé en sa base conjuguée. Pour un acide fort apportant une concentration c (concentration en soluté apporté), on a donc $[H_3O^+] = c$, d'où :

$$pH = -\log(c / c^\circ)$$

Validité : c comprise entre environ 10^{-6} et $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Au-delà de $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la définition simple du pH n'est plus exacte ; en dessous de $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, les ions H_3O^+ apportés par l'autoprotolyse de l'eau ne sont plus négligeables (une solution d'acide, aussi diluée soit-elle, ne peut pas avoir un pH supérieur à 7).

Acides forts usuels : le chlorure d'hydrogène HCl (sa solution est l'**acide chlorhydrique**, $H_3O^+ + Cl^-$), l'acide nitrique HNO_3 (solution $H_3O^+ + NO_3^-$). L'acide sulfurique H_2SO_4 est aussi fort pour sa première acidité, mais il peut céder deux ions H^+ , ce qui complique le calcul.

Base forte. Une base est **forte** dans l'eau si sa réaction avec l'eau est totale, ou si, comme les hydroxydes métalliques, elle libère entièrement des ions HO^- par dissolution :

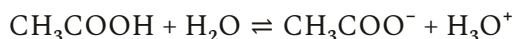


Pour une base forte de concentration c (apportant un HO^- par entité) : $[HO^-] = c$, donc à 25 °C :

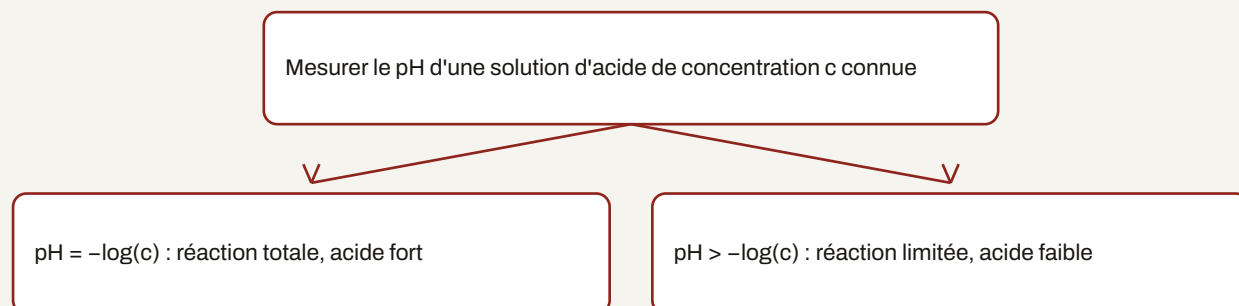
$$[H_3O^+] = K_e \times c^{\circ 2} / c \text{ et } pH = pK_e + \log(c / c^\circ) = 14,0 + \log(c / c^\circ)$$

Validité : c entre environ 10^{-6} et $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Bases fortes usuelles : l'hydroxyde de sodium (sa solution est la **soude**, $Na^+ + HO^-$), l'hydroxyde de potassium (sa solution est la **potasse**, $K^+ + HO^-$), l'ion éthanolate.

Acides et bases faibles. La plupart des acides et des bases (acide éthanoïque, acides carboxyliques en général, ion ammonium, ammoniac, amines) réagissent **partiellement** avec l'eau : la réaction conduit à un état d'équilibre où l'acide et sa base conjuguée coexistent.



On a alors $[H_3O^+] < c$, donc $pH > -\log(c/c^\circ)$. Le **taux d'avancement final** $\tau = x_f / x_{\text{max}} = [H_3O^+] / c$ (pour un acide faible, en négligeant l'autoprotolyse de l'eau) mesure la part de l'acide qui a réagi : $\tau = 1$ pour un acide fort, $\tau < 1$ pour un acide faible.

Fort ou faible ?

Deux branches distinctes • ce schéma ne relie pas les deux issues entre elles

Pour une base faible, le test symétrique est $\text{pH} < 14 + \log(c)$.

Effet d'une dilution. Diluer 10 fois une solution d'acide fort divise $[\text{H}_3\text{O}^+]$ par 10 et augmente le pH d'une unité. Pour un acide faible, le pH augmente moins d'une unité (la dilution favorise la dissociation, et τ augmente). Pour une base forte, une dilution par 10 diminue le pH d'une unité. Dans tous les cas, la dilution rapproche le pH de 7.

7. Mélange d'un acide fort et d'une base forte

Quand on mélange une solution d'acide fort (ions H_3O^+) et une solution de base forte (ions HO^-), il se produit la réaction de **neutralisation**, totale et exothermique :



Les ions spectateurs (Cl^- , Na^+ , ...) ne réagissent pas. **Méthode :**

1. calculer $n(\text{H}_3\text{O}^+) = c_A \times V_A$ et $n(\text{HO}^-) = c_B \times V_B$;
2. identifier le réactif en excès ; la neutralisation consomme autant de H_3O^+ que de HO^- ;
3. calculer la quantité restante de l'ion en excès, puis sa concentration en divisant par le **volume total** $V_A + V_B$;
4. en déduire le pH. Si les quantités sont égales, la solution obtenue est neutre ($\text{pH} = 7,0$ à 25°C), c'est une solution de chlorure de sodium.

Neutralisation

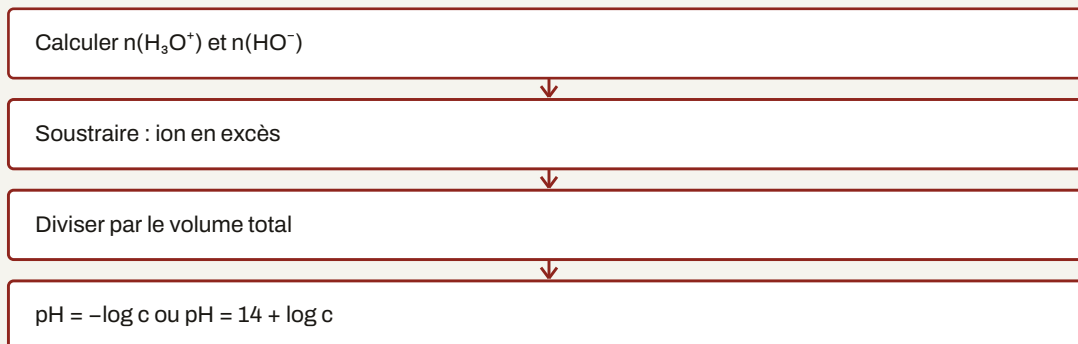


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Attention : on ne fait **jamais la moyenne des pH** de deux solutions mélangées. On raisonne toujours sur les quantités de matière.

8. Solutions usuelles et sécurité

Solution	Espèces présentes	Nature	Exemple d'usage
Acide chlorhydrique	H_3O^+ , Cl^-	acide fort	détartrant, dosages
Acide nitrique	H_3O^+ , NO_3^-	acide fort	engrais, nettoyage de verrerie
Vinaigre	CH_3COOH (majoritaire), CH_3COO^- , H_3O^+	acide faible	alimentation
Soude	Na^+ , HO^-	base forte	déboucheur, savons
Ammoniaque	NH_3 (majoritaire), NH_4^+ , HO^-	base faible	produits ménagers
Eau de chaux	Ca^{2+} , HO^-	base forte	test du CO_2

Valeurs de pH de quelques milieux : suc gastrique 1 à 2 ; jus de citron 2,5 ; eau de pluie environ 5,6 (CO_2 dissous) ; sang 7,4 ; eau de mer 8,2 ; déboucheur 13 à 14.

Sécurité. Les solutions concentrées d'acides et de bases forts sont **corrosives** (pictogramme de corrosion) : gants, lunettes et blouse sont obligatoires. La dissolution d'un acide fort ou d'une base forte dans l'eau, comme la neutralisation, est très **exothermique**. Pour diluer une solution concentrée, on verse **toujours l'acide (ou la base) dans l'eau**, lentement, jamais l'inverse : l'eau versée sur l'acide concentré peut entrer en ébullition localement et provoquer des projections.

Exemples résolus

Exemple 1 : pH d'une solution d'acide fort et d'une solution de base forte

- a) Calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_1 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. b) Calculer le pH d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_2 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à 25 °C. c) On dilue 10 fois la solution du a). Quel est le nouveau pH ?

Résolution.

- a) Le chlorure d'hydrogène est un acide fort : sa réaction avec l'eau $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ est totale, donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_1 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $\text{pH} = -\log(2,5 \times 10^{-3}) = 2,60$.
- b) L'hydroxyde de sodium est une base forte : $[\text{HO}^-] = c_2 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e / [\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-14} / 2,0 \times 10^{-2} = 5,0 \times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $\text{pH} = -\log(5,0 \times 10^{-13}) = 12,30$. (Vérification : $\text{pH} = 14,0 + \log(2,0 \times 10^{-2}) = 14,0 - 1,70 = 12,30$.)
- c) $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est divisée par 10 : $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,60$ (augmentation d'une unité).

Exemple 2 : montrer qu'un acide est faible

Une solution d'acide éthanóïque de concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a un pH de 3,4 à 25 °C.

- a) Écrire l'équation de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau. b) Calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et comparer à c. Conclure. c) Calculer le taux d'avancement final. d) Quelles sont les espèces majoritaires de l'acide et de sa base dans la solution ?

Résolution.

- a) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.
- b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,4} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Si l'acide était fort, on aurait $[\text{H}_3\text{O}^+] = c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH} = 2,0$. Ici $[\text{H}_3\text{O}^+] < c$ (et $\text{pH} = 3,4 > 2,0$) : **la réaction avec l'eau n'est pas totale, l'acide éthanóïque est un acide faible.**
- c) Pour 1 L de solution : $x_{\text{max}} = c \times V = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et $x_{\text{f}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ (les ions H_3O^+ issus de l'autoprotolyse de l'eau sont négligeables dans cette solution acide). $\tau = x_{\text{f}} / x_{\text{max}} = 4,0 \times 10^{-4} / 1,0 \times 10^{-2} = 0,040$, soit **4,0 %**.
- d) $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c - x_{\text{f}}/V = 1,0 \times 10^{-2} - 4,0 \times 10^{-4} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. **L'acide éthanóïque reste très majoritaire : 96 % des molécules n'ont pas réagi.**

Exemple 3 : mélange d'un acide fort et d'une base forte

On mélange $V_{\text{A}} = 20,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique de concentration $c_{\text{A}} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $V_{\text{B}} = 30,0 \text{ mL}$ de soude de concentration $c_{\text{B}} = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer le pH du mélange.

Résolution.

$n(\text{H}_3\text{O}^+) = c_{\text{A}} \times V_{\text{A}} = 0,100 \times 20,0 \times 10^{-3} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $n(\text{HO}^-) = c_{\text{B}} \times V_{\text{B}} = 5,00 \times 10^{-2} \times 30,0 \times 10^{-3} = 1,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$. La réaction $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ est totale ; les ions HO^- sont en défaut et entièrement consommés. Il reste $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 2,00 \times 10^{-3} - 1,50 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Volume total : $V = 20,0 + 30,0 = 50,0 \text{ mL} = 5,00 \times 10^{-2} \text{ L}$. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \times 10^{-4} / 5,00 \times 10^{-2} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, donc **pH = 2,0**.

Méthodes et pièges

- Pour écrire une réaction acide-base, repère d'abord les deux couples, écris les deux demi-équations dans le bon sens, puis additionne-les : les H^+ doivent disparaître du bilan.
- Ne confonds pas « acide » et « contient des H » : le méthane CH_4 n'est pas un acide, et l'acide éthanoïque ne cède que l'H du groupe $-COOH$.
- Calcul du pH : vérifie l'ordre de grandeur. Une solution acide a un pH inférieur à 7, une solution basique un pH supérieur à 7 (à 25 °C). Un pH de 8 pour un acide signale une erreur.
- Pour une base forte, ne calcule pas $-\log(c)$: c'est $[HO^-]$ qui vaut c , et $pH = 14,0 + \log(c)$.
- Concentration à partir d'un pH : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$, avec deux chiffres significatifs au plus.
- Le pH de neutralité vaut 7,0 seulement à 25 °C : à une autre température, calcule $\frac{1}{2} pK_e$.
- Pour un mélange, raisonne sur les quantités de matière et divise par le volume TOTAL ; ne fais jamais la moyenne des pH.
- Pour montrer qu'un acide est faible, compare le pH mesuré à $-\log(c)$: un pH supérieur prouve une réaction non totale.
- Pour diluer un acide concentré, verse l'acide dans l'eau, jamais l'eau dans l'acide.

Vers le PASS

En PASS, la chimie des acides et des bases se prolonge par le calcul systématique du pH des solutions d'acides faibles, de bases faibles, de polyacides et de mélanges, à partir des constantes d'acidité et des bilans de matière et de charge. Les ampholytes y occupent une place centrale : l'eau, l'ion hydrogénocarbonate, les ions phosphate et les acides aminés.

En physiologie, le pH du sang est maintenu entre 7,35 et 7,45 ; une variation de 0,3 unité correspond à un doublement de $[H_3O^+]$, d'où l'importance de raisonner en échelle logarithmique. Le couple $CO_2/H_2O/HCO_3^-$, rencontré ici, est la base de l'étude de l'équilibre acido-basique de l'organisme.

Suite en PASS : Acides, bases et calculs de pH

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Pour chaque espèce, donner le couple auquel elle appartient (en tant qu'acide ou base) et écrire la demi-équation correspondante : a) NH_4^+ ; b) CH_3COO^- ; c) HO^- ; d) H_3O^+ . e) Montrer que l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- est un ampholyte.
2. À 25 °C : a) Calculer le pH d'une solution où $[H_3O^+] = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. b) Calculer $[H_3O^+]$ et $[HO^-]$ dans une solution de pH = 8,7. c) Ces solutions sont-elles acides ou basiques ?
3. On dispose d'une solution d'acide nitrique (acide fort) de concentration $c = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. a) Écrire l'équation de la réaction de l'acide nitrique HNO_3 avec l'eau. b) Calculer le pH. c) Quel est le pH après une dilution par 100 ?
4. a) Calculer le pH d'une solution de potasse (hydroxyde de potassium KOH, base forte) de concentration $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25 °C. b) Quelle masse de KOH faut-il dissoudre pour préparer 250,0 mL d'une solution de pH = 12,0 ? Donnée : $M(KOH) = 56,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5. Écrire l'équation de la réaction acide-base entre : a) l'acide éthanóïque et l'ion hydroxyde ; b) l'ammoniac et l'ion oxonium ; c) l'ion hydrogénocarbonate et l'acide éthanóïque.

Niveau 2 : type bac

6. On dispose de trois solutions de même concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: S_1 d'acide chlorhydrique, S_2 d'acide éthanóïque, S_3 d'ammoniac. Leurs pH mesurés à 25°C , dans le désordre, sont 3,4 ; 10,6 ; 2,0.
- a) Attribuer chaque pH à sa solution, en justifiant. b) Montrer que l'ammoniac est une base faible. c) Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau et calculer son taux d'avancement final.
7. On mélange 50,0 mL d'acide chlorhydrique à $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 30,0 mL de soude à $4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à 25°C .
- a) Écrire l'équation de la réaction qui se produit. b) Déterminer le réactif en excès et sa quantité restante. c) Calculer le pH du mélange. d) Quel volume de soude aurait-il fallu verser pour obtenir une solution neutre ?
8. Une bouteille d'acide chlorhydrique commercial indique : pourcentage massique en HCl 37 %, densité 1,19. Donnée : $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- a) Montrer que la concentration de cette solution est d'environ $12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. b) On veut préparer 500,0 mL d'une solution de pH = 2,0. Quel volume de solution commerciale faut-il prélever ? c) Pourquoi est-il préférable de procéder en deux dilutions successives ? d) Quelles précautions de sécurité faut-il prendre ?
9. Le produit ionique de l'eau vaut $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ à 25°C et $K_e = 2,4 \times 10^{-14}$ à 37°C .
- a) Écrire l'équation de l'autoprotolyse de l'eau. b) Calculer le pH d'une solution neutre à 37°C . c) Une solution à 37°C a un pH de 7,0. Est-elle acide, neutre ou basique ? d) Le sang a un pH de 7,4 à 37°C . Calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{HO}^-]$ dans le sang.

Niveau 3 : vers le PASS

10. On prépare une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c = 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25°C .
- a) Quel pH donnerait la formule $\text{pH} = -\log(c)$? Pourquoi ce résultat est-il absurde ? b) La solution contient les ions H_3O^+ , HO^- et Cl^- . En écrivant l'électroneutralité $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] + [\text{Cl}^-]$ et le produit ionique de l'eau, montrer que $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ vérifie $h^2 - c \times h - K_e = 0$. c) En déduire le pH.
11. Le pH du plasma sanguin est normalement de 7,40 ; une acidose sévère peut le faire descendre à 7,10.
- a) Calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dans les deux cas. b) Par quel facteur $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a-t-elle été multipliée ? Retrouver ce résultat sans calculer les concentrations. c) L'ion hydrogénocarbonate du plasma limite cette baisse de pH. Écrire l'équation de sa réaction avec les ions oxonium.
12. Vrai ou faux ? Justifier.
- a) Une solution de pH = 4 est deux fois plus acide qu'une solution de pH = 8. b) Une solution d'acide fort de concentration $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a le même pH qu'une solution d'acide éthanóïque de même concentration. c) Dans toute solution aqueuse à 25°C , $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$ (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). d) Diluer 10 fois une solution de soude fait baisser son pH d'une unité. e) L'ion Cl^- est une base au sens de Brønsted, mais il ne réagit pas avec l'eau.

13. On mélange 10,0 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de $\text{pH} = 1,0$ et 90,0 mL d'une solution d'acide nitrique de $\text{pH} = 3,0$.

a) Un élève affirme que le pH du mélange est la moyenne pondérée des pH : $(10 \times 1,0 + 90 \times 3,0) / 100 = 2,8$. Calculer le pH réel du mélange. b) Expliquer l'erreur de raisonnement de l'élève.

Corrigés

1. a) NH_4^+ est l'acide du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$.

b) CH_3COO^- est la base du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$. c) HO^- est la base du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}^+$. d) H_3O^+ est l'acide du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$: $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$. e) HCO_3^- est la base du couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$ ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$) et l'acide du couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ($\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$). **Il appartient à deux couples, comme acide dans l'un et comme base dans l'autre : c'est un ampholyte.**

2. a) $\text{pH} = -\log(3,2 \times 10^{-4}) = -(\log 3,2 - 4) = -(0,505 - 4) = 3,49$, soit $\text{pH} \approx 3,5$.

b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8,7} = 2,0 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{HO}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-14} / 2,0 \times 10^{-9} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) La première ($\text{pH} < 7$) est **acide** ; la seconde ($\text{pH} > 7$, $[\text{HO}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$) est **basique**.

3. a) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (réaction totale, d'où la flèche simple).

b) Acide fort : $[\text{H}_3\text{O}^+] = c = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = -\log(5,0 \times 10^{-3}) = 3 - \log 5,0 = 3 - 0,70 = 2,30$. c) Dilution par 100 : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, le pH augmente de $\log 100 = 2$: **$\text{pH} = 4,30$** (valeur dans le domaine de validité, $c > 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

4. a) Base forte : $[\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 14,0 + \log(1,0 \times 10^{-3}) = 14,0 - 3,0 = 11,0$.

b) $\text{pH} = 12,0$ donne $[\text{HO}^-] = 10^{12,0 - 14,0} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, donc $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $n = c \times V = 1,0 \times 10^{-2} \times 0,2500 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $m = n \times M = 2,5 \times 10^{-3} \times 56,1 = 0,14 \text{ g}$.

5. a) $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ et $\text{HO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$, d'où **$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$** .

b) $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ et $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, d'où **$\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$** . c) HCO_3^- joue ici le rôle de base : $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, d'où **$\text{HCO}_3^- + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^-$** .

6. a) S_3 (ammoniac) est basique : **$\text{pH} = 10,6$** . Parmi les deux acides, l'acide chlorhydrique est fort : $\text{pH} = -\log(1,0 \times 10^{-2}) = 2,0$, donc **S_1 : $\text{pH} = 2,0$; S_2 (acide éthanoïque) : $\text{pH} = 3,4$** , supérieur à 2,0, car il est faible.

b) Si l'ammoniac était une base forte, on aurait $[\text{HO}^-] = c$ et $\text{pH} = 14,0 + \log(1,0 \times 10^{-2}) = 12,0$. Or $\text{pH} = 10,6 < 12,0$: **$[\text{HO}^-] < c$, la réaction avec l'eau n'est pas totale, l'ammoniac est une base faible**. c) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$. $[\text{HO}^-] = 10^{-(14,0 - 10,6)} = 10^{-3,4} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $\tau = [\text{HO}^-] / c = 4,0 \times 10^{-4} / 1,0 \times 10^{-2} = 0,040$ (4,0 %).

7. a) **$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$** .

b) $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 2,0 \times 10^{-2} \times 50,0 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{HO}^-) = 4,0 \times 10^{-2} \times 30,0 \times 10^{-3} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$. **Les ions HO^- sont en excès ; il en reste $1,2 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$** . c) Volume total : 80,0 mL. $[\text{HO}^-] = 2,0 \times 10^{-4} / 80,0 \times 10^{-3} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $\text{pH} = 14,0 + \log(2,5 \times 10^{-3}) = 14,0 - 2,60 = 11,4$. d) Il faut $n(\text{HO}^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, soit $V = 1,0 \times 10^{-3} / 4,0 \times 10^{-2} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ L} = 25,0 \text{ mL}$.

8. a) Masse de 1,00 L de solution : $1,19 \times 1\,000 = 1\,190 \text{ g}$; masse de HCl : $0,37 \times 1\,190 = 440 \text{ g}$; $n = 440 / 36,5 = 12,1 \text{ mol}$. **$c \approx 12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$** .

b) $\text{pH} = 2,0$: $c' = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $n = 1,0 \times 10^{-2} \times 0,5000 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $V = n / c = 5,0 \times 10^{-3} / 12,1 = 4,1 \times 10^{-4} \text{ L} = \mathbf{0,41 \text{ mL}}$. c) Le facteur de dilution vaut environ $12,1 / 1,0 \times 10^{-2} \approx 1,2 \times 10^3$: prélever 0,41 mL avec précision est difficile et l'erreur relative serait grande. **Deux dilutions successives** (par exemple par environ 35 chacune, ou une dilution par 100 puis une par 12) utilisent des volumes prélevés plus grands, donc mesurés plus précisément. d) Gants, lunettes, blouse, travail sous hotte (vapeurs de HCl) ; verser l'acide dans l'eau, jamais l'inverse, car la dilution est très exothermique.

9. a) $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$.

b) Neutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = \sqrt{K_e}$, donc $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e$. $\text{p}K_e = -\log(2,4 \times 10^{-14}) = 14 - 0,38 = 13,62$; $\text{pH} = \mathbf{6,81 \approx 6,8}$. c) $\text{pH} = 7,0 > 6,8$: à 37°C la solution est (légèrement) basique. d) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,4} = \mathbf{4,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$; $[\text{HO}^-] = 2,4 \times 10^{-14} / 4,0 \times 10^{-8} = \mathbf{6,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$. Le sang est légèrement basique.

10. a) $\text{pH} = -\log(1,0 \times 10^{-8}) = 8,0$: une solution d'acide aurait un pH basique, **ce qui est absurde**. La formule n'est valable que si les ions H_3O^+ de l'autoprotolyse de l'eau (environ $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) sont négligeables devant ceux de l'acide ; ici c'est l'inverse.

b) $[\text{Cl}^-] = c$ (acide fort) et $[\text{HO}^-] = K_e / h$. L'électroneutralité donne $h = K_e / h + c$; en multipliant par h : $h^2 - c \times h - K_e = 0$. c) Discriminant : $c^2 + 4 K_e = 1,0 \times 10^{-16} + 4,0 \times 10^{-14} = 4,01 \times 10^{-14}$; $\sqrt{} = 2,002 \times 10^{-7}$. $h = (c + \sqrt{(c^2 + 4 K_e)}) / 2 = (1,0 \times 10^{-8} + 2,002 \times 10^{-7}) / 2 = 1,05 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (on garde la racine positive). $\text{pH} = -\log(1,05 \times 10^{-7}) = \mathbf{6,98}$: la solution est très légèrement acide, comme attendu.

11. a) $\text{pH} 7,40$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,40} = \mathbf{4,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$; $\text{pH} 7,10$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,10} = \mathbf{7,9 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$.

b) $7,9 \times 10^{-8} / 4,0 \times 10^{-8} \approx 2,0$. Sans calcul : une baisse de pH de 0,30 multiplie $[\text{H}_3\text{O}^+]$ par $10^{0,30} \approx 2,0$. $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a doublé. c) $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$: les ions oxonium ajoutés sont captés par l'ion hydrogénocarbonate.

12. a) **Faux** : $[\text{H}_3\text{O}^+]$ vaut 10^{-4} contre $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $10^4 = 10\,000$ fois plus.

b) **Faux** : l'acide fort donne $\text{pH} = 3,0$; l'acide éthanóïque, faible, réagit partiellement, $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et son pH est supérieur à 3,0. c) **Vrai** : c'est le produit ionique de l'eau, valable dans toute solution aqueuse diluée à 25°C . d) **Vrai** : $[\text{HO}^-]$ est divisée par 10, donc $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est multipliée par 10 et le pH diminue de 1 (tant que la solution reste nettement basique). e) **Vrai** : Cl^- est la base conjuguée de HCl, acide fort ; sa réaction avec l'eau est inexistante, Cl^- est une base indifférente (spectatrice).

13. a) Les deux acides sont forts et ne réagissent pas entre eux ; les ions H_3O^+ s'additionnent.

$n_1 = 10^{-1,0} \times 10,0 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $n_2 = 10^{-3,0} \times 90,0 \times 10^{-3} = 9,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$. $n \text{ total} = 1,09 \times 10^{-3} \text{ mol}$ dans $100,0 \text{ mL}$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,09 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = \mathbf{1,96 \approx 2,0}$. b) Le pH est un logarithme : il ne s'additionne pas et ne se moyenne pas. **Ce sont les quantités de matière d'ions H_3O^+ qui s'additionnent**, puis on divise par le volume total. La solution de pH 1,0 apporte à elle seule plus de 90 % des ions H_3O^+ , ce qui explique un pH proche de 2.

Constante d'acidité, pKa et diagrammes de prédominance

COURS • C12 • TERMINALE

Spécialité de terminale, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	7
Méthodes et pièges	9
Vers le PASS	9
Exercices	9
Corrigés	11

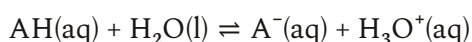
Ce que tu dois savoir faire

- Écrire l'expression de la constante d'acidité K_a d'un couple acide-base et passer de K_a à pK_a et inversement.
- Comparer la force de deux acides (ou de deux bases) à partir de leurs K_a ou pK_a , ou de mesures de pH à même concentration.
- Établir et utiliser la relation $pH = pK_a + \log([A^-]/[AH])$.
- Tracer un diagramme de prédominance et l'utiliser pour prévoir l'espèce prédominante à un pH donné.
- Exploiter un diagramme de distribution : lire un pK_a , calculer des pourcentages d'espèces.
- Expliquer le changement de couleur d'un indicateur coloré et choisir un indicateur adapté à une zone de pH.
- Représenter les formes d'un acide aminé selon le pH et identifier sa forme zwitterionique.
- Définir une solution tampon, expliquer son fonctionnement et calculer son pH ou sa composition.
- Calculer la constante d'équilibre d'une réaction acide-base à partir des pK_a et prévoir si elle est quasi totale.
- Déterminer expérimentalement un pK_a à partir d'une mesure de pH.

Cours

1. La constante d'acidité K_a

Un acide faible AH réagit partiellement avec l'eau : la transformation conduit à un état d'équilibre où coexistent l'acide AH, sa base conjuguée A^- et les ions oxonium.



À l'équilibre, et quelle que soit la composition initiale, les concentrations vérifient une relation dont la valeur ne dépend que de la température :

$$K_a = ([A^-]_{\text{eq}} \times [H_3O^+]_{\text{eq}}) / ([AH]_{\text{eq}} \times c^\circ)$$

K_a est la **constante d'acidité** du couple AH/A^- . Elle est sans unité (les concentrations sont divisées par $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et le solvant, l'eau, n'apparaît pas dans l'expression. Les valeurs de K_a s'étendent sur plusieurs dizaines de puissances de 10 ; on utilise donc le **pKa** :

$$pK_a = -\log K_a \text{ et } K_a = 10^{-pK_a}$$

Exemple : pour l'acide éthanoïque, $K_a = 1,6 \times 10^{-5}$ et $pK_a = 4,8$.

La même définition s'applique quelle que soit la forme du couple. Pour le couple NH_4^+/NH_3 :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \text{ et } K_a = [NH_3] \times [H_3O^+] / ([NH_4^+] \times c^\circ), pK_a = 9,2.$$

Les couples de l'eau. On attribue au couple H_3O^+/H_2O le $pK_a = 0$ et au couple H_2O/HO^- le $pK_a = 14$ (à 25 °C). Ces deux valeurs bornent l'échelle des pK_a mesurables dans l'eau.

Couple	pKa (25 °C)
H_3O^+ / H_2O	0
Acide méthanoïque $HCOOH / HCOO^-$	3,8
Acide lactique / ion lactate	3,9
Acide benzoïque $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$	4,2
Acide éthanoïque CH_3COOH / CH_3COO^-	4,8
$CO_2, H_2O / HCO_3^-$	6,4
$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$	7,2
Acide hypochloreux $HClO / ClO^-$	7,5
NH_4^+ / NH_3	9,2
HCO_3^- / CO_3^{2-}	10,3
H_2O / HO^-	14

2. Comparer la force des acides et des bases

Plus un acide cède facilement son ion H^+ à l'eau, plus l'équilibre de sa réaction avec l'eau est déplacé vers la droite, et plus K_a est grand.

Un acide est d'autant plus fort que son K_a est grand, c'est-à-dire que son pK_a est petit. Sa base conjuguée est alors d'autant plus faible.

Réciproquement, une base est d'autant plus forte que le pK_a de son couple est grand. Ainsi l'ammoniac ($pK_a = 9,2$) est une base plus forte que l'ion éthanoate ($pK_a = 4,8$), et l'acide méthanoïque ($pK_a = 3,8$) est un acide plus fort que l'acide éthanoïque ($pK_a = 4,8$).

Conséquence expérimentale. Pour des solutions de **même concentration** c , l'acide le plus fort a le taux d'avancement final le plus élevé, donc la plus grande $[H_3O^+]$ et le **pH le plus faible**. C'est ainsi que l'on classe des acides par simple mesure de pH, à condition de comparer à concentration égale.

Acides et bases forts. Un acide dont le pK_a est négatif (comme HCl ou HNO_3) réagit totalement avec l'eau : il est entièrement transformé en H_3O^+ , et on ne peut pas mesurer son pK_a dans l'eau. Tous les acides forts se comportent donc comme l'ion H_3O^+ : c'est le **nivellement** par le solvant. De même, une base de pK_a supérieur à 14 réagit totalement avec l'eau et se comporte comme HO^- . Les **acides faibles** et les **bases faibles** ont des pK_a compris entre 0 et 14.

Échelle des pK_a dans l'eau

$pK_a < 0$: acide fort, nivelé en H_3O^+

$0 < pK_a < 14$: couple faible, acide et base coexistent

$pK_a > 14$: base forte, nivelée en HO^-

Repères complémentaires, sans séquence causale

3. La relation entre pH et pK_a

En prenant le logarithme de l'expression de K_a :

$$\log K_a = \log([A^-]/[AH]) + \log([H_3O^+]/c^\circ)$$

donc $-pK_a = \log([A^-]/[AH]) - pH$, soit :

$$pH = pK_a + \log([A^-]/[AH])$$

Cette relation est valable dans toute solution aqueuse à l'équilibre contenant le couple AH/A^- , quelle que soit la façon dont elle a été préparée. Conséquences immédiates :

- si $[A^-] = [AH]$, alors $pH = pK_a$;
- si $[A^-] = 10 \times [AH]$, alors $pH = pK_a + 1$; si $[A^-] = 100 \times [AH]$, $pH = pK_a + 2$;
- si $[AH] = 10 \times [A^-]$, alors $pH = pK_a - 1$.

Inversement, le rapport des concentrations se déduit du pH : $[A^-]/[AH] = 10^{pH - pK_a}$.

Calcul du pH d'un acide faible seul. Pour un acide faible de concentration apportée c , peu dissocié, on a $[A^-] = [H_3O^+] = h$ et $[AH] \approx c$. Alors $K_a \approx h^2 / c$, d'où $h \approx \sqrt{K_a \times c}$ et $pH \approx \frac{1}{2}(pK_a - \log c)$. Exemple : acide éthanoïque à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $pH \approx \frac{1}{2}(4,8 + 2,0) = 3,4$, en accord avec la mesure. Cette approximation suppose que l'acide est faiblement dissocié (h nettement inférieur à c) ; sinon on résout l'équation du second degré $h^2 + K_a \times h - K_a \times c = 0$.

Déterminer un pK_a . Si l'on mesure le pH d'une solution d'acide faible de concentration connue c , on obtient $h = 10^{-pH}$, puis $[A^-] = h$, $[AH] = c - h$ et $K_a = h^2 / ((c - h) \times c^\circ)$.

4. Diagramme de prédominance

On dit qu'une espèce **prédomine** sur l'autre si sa concentration est supérieure. D'après la relation précédente :

- $\text{pH} < \text{pKa} \iff [\text{AH}] > [\text{A}^-]$: l'acide AH prédomine ;
- $\text{pH} = \text{pKa} \iff [\text{AH}] = [\text{A}^-]$;
- $\text{pH} > \text{pKa} \iff [\text{A}^-] > [\text{AH}]$: la base A^- prédomine.

On le représente sur un axe gradué en pH :

Diagramme de prédominance du couple AH/ A^-

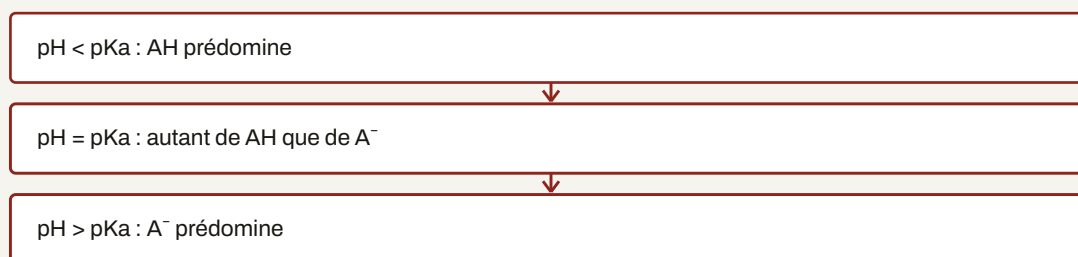


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

On dit qu'une espèce est **majoritaire** (ou que l'autre est négligeable) quand elle est au moins 10 fois plus concentrée : c'est le cas pour $\text{pH} < \text{pKa} - 1$ (AH) ou $\text{pH} > \text{pKa} + 1$ (A^-).

Exemple : à $\text{pH} = 7,4$ (milieu intérieur), l'acide lactique ($\text{pKa} = 3,9$) existe presque uniquement sous forme d'ion lactate, puisque $7,4 > 3,9 + 1$. C'est pourquoi on parle de lactate et non d'acide lactique dans l'organisme.

5. Diagramme de distribution

Un **diagramme de distribution** représente, en fonction du pH, le **pourcentage** de chaque forme du couple par rapport à la quantité totale apportée $c = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$:

$$\% \text{AH} = 100 \times [\text{AH}] / ([\text{AH}] + [\text{A}^-]) = 100 / (1 + 10^{\text{pH} - \text{pKa}}) \quad \% \text{A}^- = 100 \times [\text{A}^-] / ([\text{AH}] + [\text{A}^-]) = 100 / (1 + 10^{\text{pKa} - \text{pH}})$$

Les deux courbes sont symétriques, de forme sigmoïde, et leur somme vaut toujours 100 %. Elles se croisent à 50 % pour $\text{pH} = \text{pKa}$: c'est la méthode de lecture graphique d'un pKa.

pH	pKa - 2	pKa - 1	pKa	pKa + 1	pKa + 2
%AH	99,0	90,9	50	9,1	1,0
%A ⁻	1,0	9,1	50	90,9	99,0

Ce tableau, valable pour tout couple, montre que l'essentiel du basculement d'une forme à l'autre se fait sur environ deux unités de pH autour du pKa.

6. Indicateurs colorés

Un **indicateur coloré acido-basique** est un couple acide-base, noté HInd/Ind^- , dont la forme acide et la forme basique ont des **couleurs différentes**. Introduit en très petite quantité (quelques gouttes), il ne modifie pas le pH de la solution, mais il en prend la couleur :

- si $\text{pH} < \text{pK}_a(\text{HInd}/\text{Ind}^-) - 1$, la forme HInd est majoritaire : la solution prend la **teinte acide** ;
- si $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$, Ind^- est majoritaire : **teinte basique** ;
- entre les deux, les deux formes ont des concentrations comparables : la solution prend une **teinte sensible**, mélange des deux couleurs. Cet intervalle d'environ $\text{pK}_a - 1$ à $\text{pK}_a + 1$ est la **zone de virage**.

La zone de virage réelle dépend aussi de la sensibilité de l'œil aux deux couleurs ; elle est donc donnée par des tables.

Indicateur	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	rouge	3,1 à 4,4	jaune
Vert de bromocrésol	jaune	3,8 à 5,4	bleu
Bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,0 à 7,6	bleu
Rouge de crésol	jaune	7,2 à 8,8	rouge
Phénolphthaléine	incolore	8,2 à 10,0	rose

Un indicateur ne donne qu'un encadrement du pH. On utilise souvent plusieurs indicateurs pour affiner l'estimation, ou un **indicateur universel** (mélange d'indicateurs) qui change de couleur sur toute l'échelle. Lors d'un titrage, on choisit un indicateur dont la zone de virage contient le pH à l'équivalence (étudié au chapitre sur les titrages). Le jus de chou rouge contient des pigments naturels (anthocyanes) qui se comportent comme des indicateurs colorés.

7. Les acides aminés

Un **acide α -aminé** possède, sur le même atome de carbone (le carbone α), un groupe carboxyle $-\text{COOH}$ et un groupe amine $-\text{NH}_2$:



où R est la chaîne latérale (R = H pour la glycine, R = CH_3 pour l'alanine). Les 20 acides aminés des protéines ne diffèrent que par R.

Chaque acide aminé possède **deux couples acide-base** :

- le couple du groupe carboxyle $-\text{COOH}/-\text{COO}^-$, de pK_{a1} voisin de 2 ;
- le couple du groupe ammonium $-\text{NH}_3^+/-\text{NH}_2$, de pK_{a2} voisin de 9 à 10.

Pour la glycine : $\text{pK}_{a1} = 2,3$ et $\text{pK}_{a2} = 9,6$. Le diagramme de prédominance comporte trois domaines :

Formes de la glycine selon le pH

pH < 2,3 : cation $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COOH}$



2,3 < pH < 9,6 : amphion $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$



pH > 9,6 : anion $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$

Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

La forme prédominante entre les deux pK_a , $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CHR}-\text{COO}^-$, porte une charge positive et une charge négative : globalement neutre, c'est un **amphion** (ou **zwitterion**). C'est la forme prédominante au pH physiologique (7,4). L'amphion est un **ampholyte** : son groupe $-\text{NH}_3^+$ peut céder un H^+ (il est l'acide du couple de pK_{a2}) et son groupe $-\text{COO}^-$ peut en capter un (il est la base du couple de pK_{a1}). Cette double nature explique que les acides aminés et les protéines contribuent à limiter les variations de pH dans les cellules.

La charge globale d'un acide aminé dépend donc du pH : positive en milieu très acide, nulle dans le domaine de l'amphion, négative en milieu très basique. Cette propriété permet de séparer les acides aminés et les protéines par électrophorèse.

8. Les solutions tampons

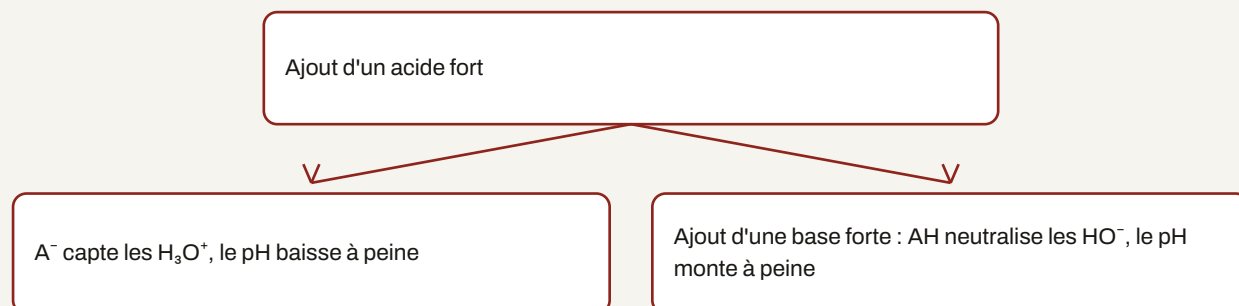
Une **solution tampon** est une solution dont le pH **varie peu** lors de l'ajout modéré d'un acide ou d'une base, ou lors d'une dilution modérée.

Composition. Une solution tampon contient un acide faible AH et sa base conjuguée A^- en concentrations **voisines** (et suffisamment grandes). Son pH vaut $\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$, donc **pH $\approx$ pK_a** si $[\text{A}^-] \approx [\text{AH}]$.

Fonctionnement.

- Si l'on ajoute un peu d'acide fort (ions H_3O^+), ils sont consommés par la base du tampon : $\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{AH} + \text{H}_2\text{O}$ (réaction quasi totale). Le rapport $[\text{A}^-]/[\text{AH}]$ diminue un peu, et comme le pH dépend du **logarithme** de ce rapport, il varie très peu.
- Si l'on ajoute un peu de base forte (ions HO^-), ils sont consommés par l'acide du tampon : $\text{AH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$.
- Une dilution modérée divise $[\text{A}^-]$ et $[\text{AH}]$ par le même facteur : le rapport, donc le pH, ne change pas.

Tampon AH/A⁻



Deux branches distinctes • ce schéma ne relie pas les deux issues entre elles

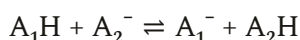
Le **pouvoir tampon** est maximal quand $[AH] = [A^-]$, c'est-à-dire quand $pH = pK_a$, et il est d'autant plus grand que les concentrations sont élevées. Un tampon n'est efficace que dans l'intervalle $pK_a - 1$ à $pK_a + 1$ environ, et seulement pour des ajouts inférieurs à la quantité de l'espèce qui les consomme.

Préparation. On mélange l'acide faible et sa base conjuguée (par exemple acide éthanöïque et éthanöate de sodium) dans les proportions voulues, ou bien on neutralise **la moitié** d'un acide faible par une base forte : à la demi-neutralisation, $[AH] = [A^-]$ et $pH = pK_a$.

Tampons biologiques. Le pH du plasma sanguin est maintenu entre 7,35 et 7,45, principalement par le couple $CO_2, H_2O/HCO_3^-$, de $pK_a = 6,1$ à $37^\circ C$ dans le plasma. À $pH = 7,4$: $[HCO_3^-]/[CO_2] = 10^{7,4 - 6,1} = 10^{1,3} \approx 20$. Ce tampon est efficace malgré un pH éloigné de son pK_a , parce que la concentration de CO_2 dissous est réglée en permanence par la respiration. À l'intérieur des cellules, le couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ ($pK_a = 7,2$) et les protéines jouent aussi un rôle de tampon. Les laboratoires utilisent des tampons pour étalonner les pH-mètres et pour travailler à pH fixé, par exemple dans l'étude des enzymes, dont l'activité dépend du pH.

9. Prévoir une réaction acide-base avec les pK_a

Pour la réaction entre l'acide A_1H (couple de pK_{a1}) et la base A_2^- (couple de pK_{a2}) :



la constante d'équilibre vaut, en multipliant numérateur et dénominateur par $[H_3O^+]$:

$$K = ([A_1^-] \times [A_2H]) / ([A_1H] \times [A_2^-]) = K_{a1} / K_{a2} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$$

Si l'acide le plus fort (plus petit pK_a) réagit avec la base la plus forte (plus grand pK_a), $K > 1$; la réaction est quasi totale quand $K > 10^4$ environ, c'est-à-dire quand les pK_a diffèrent de plus de 4 unités.

Exemple : acide éthanöïque et ammoniac : $K = 10^{9,2 - 4,8} = 10^{4,4} \approx 2,5 \times 10^4$, réaction quasi totale.

Exemples résolus

Exemple 1 : déterminer un pK_a par une mesure de pH

Une solution d'acide méthanoïque $HCOOH$ de concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a un pH de 2,9 à $25^\circ C$.

a) Écrire l'équation de la réaction de l'acide avec l'eau et l'expression de K_a . b) Calculer les concentrations à l'équilibre. c) En déduire K_a et pK_a . d) Comparer sa force à celle de l'acide éthanoïque ($pK_a = 4,8$).

Résolution.

a) $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_a = [\text{HCOO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{HCOOH}] \times c^\circ)$.

b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,9} = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Chaque ion H_3O^+ formé (l'autoprotolyse de l'eau est négligeable en milieu acide) s'accompagne d'un ion HCOO^- : $[\text{HCOO}^-] = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $[\text{HCOOH}] = c - [\text{HCOO}^-] = 1,0 \times 10^{-2} - 1,26 \times 10^{-3} = 8,74 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

c) $K_a = (1,26 \times 10^{-3})^2 / 8,74 \times 10^{-3} = 1,59 \times 10^{-6} / 8,74 \times 10^{-3} = 1,8 \times 10^{-4}$; $pK_a = -\log(1,8 \times 10^{-4}) = 3,7$ (la valeur tabulée est 3,8 ; l'écart vient de l'incertitude sur le pH, donné à 0,1 près).

d) $pK_a(\text{HCOOH}) < pK_a(\text{CH}_3\text{COOH})$: l'acide méthanoïque est plus fort que l'acide éthanoïque. À même concentration, son pH (2,9) est d'ailleurs plus faible que celui de l'acide éthanoïque (3,4).

Exemple 2 : espèce prédominante et proportions

L'acide lactique ($pK_a = 3,9$) est produit par les muscles. Le pH du plasma est 7,4 ; celui de l'estomac est voisin de 1,9.

a) Tracer le diagramme de prédominance du couple. b) Quelle forme prédomine dans le plasma ? Calculer le pourcentage d'acide lactique non dissocié. c) Même question dans l'estomac.

Résolution.

a) Axe des pH : acide lactique prédominant pour $\text{pH} < 3,9$; ion lactate prédominant pour $\text{pH} > 3,9$.

b) $7,4 > 3,9$: l'ion lactate prédomine. $[\text{lactate}]/[\text{acide}] = 10^{7,4-3,9} = 10^{3,5} = 3,2 \times 10^3$. $\% \text{acide} = 100 / (1 + 3,2 \times 10^3) = 0,03 \%$. L'acide lactique est pratiquement entièrement sous forme de lactate.

c) $1,9 < 3,9$: l'acide lactique prédomine. $[\text{lactate}]/[\text{acide}] = 10^{1,9-3,9} = 10^{-2}$; $\% \text{acide} = 100 / (1 + 0,01) = 99 \%$.

Exemple 3 : efficacité d'une solution tampon

On prépare 1,00 L de solution contenant 0,100 mol d'acide éthanoïque et 0,100 mol d'éthanoate de sodium ($pK_a = 4,8$).

a) Calculer le pH de la solution. b) On ajoute $1,0 \times 10^{-2}$ mol d'acide chlorhydrique (sans variation de volume). Écrire la réaction qui se produit et calculer le nouveau pH. c) Comparer avec l'ajout de la même quantité d'acide chlorhydrique dans 1,00 L d'eau pure.

Résolution.

a) $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, donc $\text{pH} = pK_a + \log 1 = 4,8$.

b) Les ions H_3O^+ apportés réagissent avec la base du tampon : $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ (quasi totale, $K = 10^4,8$). Après réaction : $n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,100 - 0,010 = 0,090 \text{ mol}$; $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,100 + 0,010 = 0,110 \text{ mol}$. $\text{pH} = 4,8 + \log(0,090 / 0,110) = 4,8 - 0,09 = 4,7$. Le pH a baissé d'environ 0,1 unité.

c) Dans l'eau pure, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et le pH passe de 7,0 à 2,0, soit une baisse de 5 unités. Le tampon a limité la variation de pH.

Méthodes et pièges

- Méthode type : place toujours le pK_a sur un axe de pH, puis situe le pH étudié. À gauche, l'acide prédomine ; à droite, la base.
- Retiens le sens de la relation : $pH = pK_a + \log([base]/[acide])$, la base au numérateur. Une vérification rapide : si la base est majoritaire, le pH doit être supérieur au pK_a .
- Plus le pK_a est petit, plus l'acide est fort : ne confonds pas avec « plus K_a est petit ».
- Pour comparer des acides par leur pH, il faut des solutions de même concentration.
- Ne dis pas que l'acide « n'existe pas » quand $pH > pK_a$: il est minoritaire, pas absent. Calcule le pourcentage si on te le demande.
- Pour un indicateur coloré, la zone de virage se situe autour de son pK_a (environ $pK_a \pm 1$) ; la couleur observée hors de cette zone est celle de la forme majoritaire.
- Pour un acide aminé, écris d'abord la forme la plus protonée (milieu très acide), puis retire un H^+ à chaque pK_a franchi, dans l'ordre croissant des pK_a .
- Une solution tampon ne maintient pas le pH « constant » : elle limite ses variations, et seulement pour des ajouts modérés.
- Dans un calcul de tampon après ajout, raisonne en quantités de matière sur la réaction quasi totale, puis applique $pH = pK_a + \log(n(A^-)/n(AH))$ (le volume se simplifie).

Vers le PASS

En PASS, la relation $pH = pK_a + \log([A^-]/[AH])$, appelée relation de Henderson-Hasselbalch, est l'outil de base de la biochimie et de la physiologie. Elle sert à calculer le pH du sang à partir de la concentration en ions hydrogénocarbonate et de la pression partielle de CO_2 , à interpréter les acidoses et les alcaloses, et à prévoir la forme ionisée ou neutre d'un médicament dans l'estomac, l'intestin ou le plasma, donc son passage à travers les membranes.

Les acides aminés y sont étudiés avec leurs chaînes latérales ionisables, leur point isoélectrique et leur rôle dans la charge des protéines. Les polyacides (acide phosphorique, acide carbonique) et le calcul du pouvoir tampon prolongent directement ce chapitre.

Suite en PASS : Tampons, polyacides et dosages

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. a) Calculer le pK_a des couples suivants : acide méthanoïque, $K_a = 1,8 \times 10^{-4}$; acide benzoïque, $K_a = 6,3 \times 10^{-5}$; ion ammonium, $K_a = 5,6 \times 10^{-10}$. b) Classer les trois acides par force croissante. c) Laquelle des trois bases conjuguées est la plus forte ?
2. L'acide hypochloreux $HClO$ (eau de Javel) forme le couple $HClO/ClO^-$, de $pK_a = 7,5$. a) Tracer le diagramme de prédominance. b) Quelle espèce prédomine à $pH = 6,0$? à $pH = 7,5$? à $pH = 9,0$?
3. Écrire l'équation de la réaction avec l'eau et l'expression de la constante d'acidité pour : a) le couple CH_3COOH/CH_3COO^- ; b) le couple NH_4^+/NH_3 ; c) le couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$.

4. Une solution contenant le couple acide éthanoïque / ion éthanoate ($pK_a = 4,8$) a un pH de 5,8. a) Calculer le rapport $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$. b) En déduire le pourcentage de la forme basique.
5. À l'aide du tableau des indicateurs colorés du cours : a) Quelle est la couleur du bleu de bromothymol à pH = 4,0 ; 7,0 ; 10,0 ? b) Quelle est la couleur de l'hélianthine à pH = 8,0 ? c) Une solution est jaune avec l'hélianthine et jaune avec le BBT. Donner un encadrement de son pH.

Niveau 2 : type bac

6. L'alanine a pour formule $H_2N-CH(CH_3)-COOH$. Ses pK_a valent $pK_{a1} = 2,3$ (groupe carboxyle) et $pK_{a2} = 9,7$ (groupe ammonium).
- a) Tracer le diagramme de prédominance de ses trois formes et écrire chacune d'elles. b) Quelle forme prédomine à pH = 1,0 ? à pH = 7,4 ? à pH = 12,0 ? Donner la charge globale de chacune. c) Justifier que la forme prédominante à pH = 7,4 est un ampholyte. d) On admet que la charge moyenne de l'alanine est nulle au pH isoélectrique $pH_i = (pK_{a1} + pK_{a2}) / 2$. Le calculer.
7. Une solution d'acide benzoïque C_6H_5COOH de concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a un pH de 3,1 à 25 °C.
- a) Écrire l'équation de la réaction avec l'eau. b) Calculer $[H_3O^+]$, $[C_6H_5COO^-]$ et $[C_6H_5COOH]$ à l'équilibre. c) En déduire K_a et pK_a . d) Calculer le taux d'avancement final.
8. On veut préparer 500,0 mL d'une solution tampon phosphate de pH = 7,4, avec une concentration totale $[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Données : $pK_a(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = 7,2$; $M(NaH_2PO_4) = 120,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(Na_2HPO_4) = 142,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- a) Calculer le rapport $[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$ nécessaire. b) En déduire les deux concentrations. c) Calculer les masses de NaH_2PO_4 et de Na_2HPO_4 à dissoudre. d) Ce tampon est-il bien choisi pour travailler à pH 7,4 ? Justifier.
9. On étudie le couple acide lactique / ion lactate, de $pK_a = 3,9$.
- a) Calculer les pourcentages d'acide lactique et d'ion lactate à pH = 2,9 ; 3,9 ; 4,9 ; 5,9. b) Esquisser l'allure du diagramme de distribution et indiquer comment on y lirait le pK_a . c) Au-dessus de quel pH l'acide lactique représente-t-il moins de 1 % du total ?

Niveau 3 : vers le PASS

10. Dans le plasma, à 37 °C, le couple $CO_2, H_2O/HCO_3^-$ a un pK_a de 6,1. Chez un sujet en bonne santé, pH = 7,40 et $[HCO_3^-] = 24 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- a) Calculer la concentration de CO_2 dissous. b) Lors d'une acidose métabolique, $[HCO_3^-]$ tombe à $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ alors que $[CO_2]$ reste inchangée. Calculer le nouveau pH. c) L'organisme compense en augmentant la ventilation, ce qui abaisse $[CO_2]$. Quelle concentration de CO_2 ramènerait le pH à 7,40 avec $[HCO_3^-] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$?
11. a) Montrer que la constante d'équilibre de la réaction $A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$ vaut $K = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$. b) Calculer K pour la réaction entre l'acide éthanoïque ($pK_a = 4,8$) et l'ammoniac ($pK_a = 9,2$). Conclure. c) Calculer K pour la réaction entre l'acide méthanoïque ($pK_a = 3,8$) et l'ion éthanoate. La réaction est-elle totale ? d) Calculer K pour la réaction entre l'ion ammonium et l'ion éthanoate. Commenter.
12. L'aspirine (acide acétylsalicylique, noté AH) a un pK_a de 3,5. Seule sa forme non chargée AH traverse facilement les membranes des cellules.

a) Calculer le pourcentage de forme AH dans l'estomac (pH = 1,5) et dans l'intestin (pH = 6,5). b) Dans quel milieu la forme qui traverse les membranes est-elle majoritaire ? c) Un médicament basique B, de couple BH^+/B de $pK_a = 9,0$, dont seule la forme B traverse les membranes : dans lequel de ces deux milieux est-il le plus sous forme traversante ?

13. Vrai ou faux ? Justifier.

a) Si $pH = pK_a + 2$, la forme acide représente 1 % du total environ. b) Un acide de $pK_a = 3$ est dix fois plus fort qu'un acide de $pK_a = 4$, au sens où son K_a est dix fois plus grand. c) Diluer 10 fois une solution tampon fait varier son pH d'une unité. d) Le bleu de bromothymol permet de distinguer une solution de pH 3 d'une solution de pH 5. e) Une solution d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium en quantités égales est une solution tampon.

Corrigés

1. a) $pK_a = -\log K_a$. Acide méthanoïque : $-\log(1,8 \times 10^{-4}) = 3,7$ (valeur arrondie de la table : 3,8). Acide benzoïque : $-\log(6,3 \times 10^{-5}) = 4,2$. Ion ammonium : $-\log(5,6 \times 10^{-10}) = 9,3$ (table : 9,2).

b) Force croissante (pK_a décroissant) : **ion ammonium** < **acide benzoïque** < **acide méthanoïque**. c) La base la plus forte est celle du couple de plus grand pK_a : l'**ammoniac** NH_3 .

2. a) Axe des pH : $HClO$ prédomine pour $pH < 7,5$; ClO^- prédomine pour $pH > 7,5$.

b) $pH = 6,0 < 7,5$: **$HClO$ prédomine** (et même majoritaire, car $6,0 < 7,5 - 1$). $pH = 7,5$: **autant de $HClO$ que de ClO^-** . $pH = 9,0 > 7,5 + 1$: **ClO^- prédomine** (majoritaire).

3. a) $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$; $K_a = [CH_3COO^-] \times [H_3O^+] / ([CH_3COOH] \times c^\circ)$.

b) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$; $K_a = [NH_3] \times [H_3O^+] / ([NH_4^+] \times c^\circ)$. c) $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$; $K_a = [HPO_4^{2-}] \times [H_3O^+] / ([H_2PO_4^-] \times c^\circ)$.

4. a) $[CH_3COO^-] / [CH_3COOH] = 10^{pH - pK_a} = 10^{5,8 - 4,8} = 10^1,0 = 10$.

b) $\%CH_3COO^- = 10 / (10 + 1) \times 100 = 91 \%$.

5. a) BBT : $pH = 4,0 < 6,0$: **jaune** ; $pH = 7,0$, dans la zone de virage 6,0 à 7,6 : **vert** (teinte sensible, mélange de jaune et de bleu) ; $pH = 10,0 > 7,6$: **bleu**.

b) Hélianthe à $pH = 8,0 > 4,4$: **jaune**. c) Jaune avec l'hélianthe : $pH > 4,4$. Jaune avec le BBT : $pH < 6,0$. **$4,4 < pH < 6,0$** .

6. a) Axe des pH avec deux frontières, à 2,3 et 9,7 :

$pH < 2,3$: $H_3N^+-CH(CH_3)-COOH$; $2,3 < pH < 9,7$: $H_3N^+-CH(CH_3)-COO^-$; $pH > 9,7$:

$H_2N-CH(CH_3)-COO^-$. b) $pH = 1,0$: **cation** $H_3N^+-CH(CH_3)-COOH$, charge +1. $pH = 7,4$: **amphion**

$H_3N^+-CH(CH_3)-COO^-$, charge globale 0. $pH = 12,0$: **anion** $H_2N-CH(CH_3)-COO^-$, charge -1. c)

L'amphion est la base du couple de pK_{a1} (son groupe $-COO^-$ peut capter un H^+) et l'acide du couple de pK_{a2} (son groupe $-NH_3^+$ peut céder un H^+) : **c'est un ampholyte**. d) $pH_i = (2,3 + 9,7) / 2 = 6,0$.

7. a) $C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H_3O^+$.

b) $[H_3O^+] = 10^{-3,1} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[C_6H_5COO^-] = [H_3O^+] = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[C_6H_5COOH] = 1,0 \times 10^{-2} - 7,9 \times 10^{-4} = 9,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) $K_a = (7,9 \times 10^{-4})^2 / 9,2 \times 10^{-3} = 6,3 \times 10^{-7} / 9,2 \times 10^{-3} = 6,8 \times 10^{-5}$; **$pK_a = 4,2$** . d) $\tau = [H_3O^+] / c = 7,9 \times 10^{-4} / 1,0 \times 10^{-2} = 0,079$, soit **7,9 %**.

8. a) $[HPO_4^{2-}] / [H_2PO_4^-] = 10^{7,4 - 7,2} = 10^{0,2} = 1,58$.

b) $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 1,58 \times [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,100$, donc $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,100 / 2,58 = 3,87 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,100 - 0,0387 = 6,13 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) $n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 3,87 \times 10^{-2} \times 0,5000 = 1,93 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $m = 1,93 \times 10^{-2} \times 120,0 = 2,32 \text{ g}$. $n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 6,13 \times 10^{-2} \times 0,5000 = 3,07 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $m = 3,07 \times 10^{-2} \times 142,0 = 4,35 \text{ g}$. d) **Oui** : le pH visé (7,4) est très proche du pKa (7,2), dans l'intervalle $\text{pKa} \pm 1$ où le pouvoir tampon est élevé, et les deux espèces sont en concentrations voisines.

9. a) $\% \text{acide} = 100 / (1 + 10^{\text{pH} - 3,9})$:

$\text{pH} = 2,9$: $100 / (1 + 0,1) = 90,9 \%$ d'acide, $9,1 \%$ de lactate ; $\text{pH} = 3,9$: 50% et 50% ; $\text{pH} = 4,9$: $100 / (1 + 10) = 9,1 \%$ d'acide, $90,9 \%$ de lactate ; $\text{pH} = 5,9$: $100 / (1 + 100) = 0,99 \%$ d'acide, $99,0 \%$ de lactate. b) Deux courbes sigmoïdes symétriques : %acide décroît de 100% à 0% , %lactate croît de 0% à 100% quand le pH augmente. Le pKa est l'abscisse du point d'intersection des deux courbes, à 50% . c) $\% \text{acide} < 1 \%$ impose $10^{\text{pH} - 3,9} > 99$, soit $\text{pH} - 3,9 > 2,0$ environ : $\text{pH} > 5,9$.

10. a) $\text{pH} = \text{pKa} + \log([\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2])$, donc $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] = 10^{7,40 - 6,1} = 10^{1,3} = 20$.

$[\text{CO}_2] = 24 / 20 = 1,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. b) $\text{pH} = 6,1 + \log(12 / 1,2) = 6,1 + \log 10 = 7,1$: acidose marquée. c) Il faut de nouveau $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] = 20$, donc $[\text{CO}_2] = 12 / 20 = 0,60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit deux fois moins de CO_2 dissous.

11. a) $K = [\text{A}_1^-][\text{A}_2\text{H}] / ([\text{A}_1\text{H}][\text{A}_2^-])$. En multipliant numérateur et dénominateur par $[\text{H}_3\text{O}^+] / c^\circ$:

$K = ([\text{A}_1^-][\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{A}_1\text{H}] c^\circ)) \times ([\text{A}_2\text{H}] c^\circ / ([\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+])) = K_{a1} / K_{a2} = 10^{-\square\square\square^1} / 10^{-\square\square\square^2} = 10^{\text{pKa}_2 - \text{pKa}_1}$. b) $K = 10^{9,2 - 4,8} = 10^{4,4} = 2,5 \times 10^4 > 10^4$: réaction quasi totale. c) $K = 10^{4,8 - 3,8} = 10^{1,0} = 10$: la réaction est favorable mais non totale ; un état d'équilibre est atteint où les quatre espèces coexistent. d) $\text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$: $K = 10^{4,8 - 9,2} = 10^{-4,4} = 4,0 \times 10^{-5}$: la réaction est très peu avancée. L'acide le plus faible et la base la plus faible ne réagissent pratiquement pas ensemble ; c'est la réaction inverse de celle du b), de constante $1/K$.

12. a) $\% \text{AH} = 100 / (1 + 10^{\text{pH} - \text{pKa}})$.

Estomac : $100 / (1 + 10^{1,5 - 3,5}) = 100 / (1 + 0,01) = 99,0 \%$. Intestin : $100 / (1 + 10^{6,5 - 3,5}) = 100 / (1 + 1\,000) = 0,10 \%$. b) Dans l'estomac, où $\text{pH} < \text{pKa}$: la forme non chargée AH y est très majoritaire. c) Pour le couple BH^+/B , la forme B prédomine quand $\text{pH} > \text{pKa}$. $\% \text{B} = 100 / (1 + 10^{\text{pKa} - \text{pH}})$. Estomac : $100 / (1 + 10^{7,5}) \approx 3 \times 10^{-6} \%$; intestin : $100 / (1 + 10^{2,5}) = 100 / 317 \approx 0,32 \%$. C'est dans l'intestin, milieu le moins acide, que la forme traversante est la plus abondante (même si elle reste minoritaire).

13. a) **Vrai** : $[\text{A}^-]/[\text{AH}] = 10^2 = 100$, donc $\% \text{AH} = 100 / 101 \approx 1,0 \%$.

b) **Vrai** : $K_a = 10^{-3}$ contre 10^{-4} , un rapport de 10 (à concentration égale, il est plus dissocié, mais son pH n'est pas pour autant inférieur d'une unité). c) **Faux** : la dilution divise $[\text{A}^-]$ et $[\text{AH}]$ par le même facteur, le rapport $[\text{A}^-]/[\text{AH}]$ et donc le pH ne changent pas (pour une dilution modérée). d) **Faux** : la zone de virage du BBT est 6,0 à 7,6 ; à pH 3 comme à pH 5, il est jaune. Il faudrait par exemple l'hélianthine (rouge à pH 3, jaune à pH 5) ou le vert de bromocrésol (jaune à pH 3, vert à pH 5, dans sa zone de virage 3,8 à 5,4). e) **Faux** : HCl est un acide fort et Cl^- une base indifférente ; il n'y a pas de couple acide faible / base faible conjuguée. Le pH d'une telle solution varie fortement par ajout d'acide, de base ou par dilution.

Titrages pH-métriques et conductimétriques

COURS • C13 • TERMINALE

Spécialité de terminale, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	6
Méthodes et pièges	7
Vers le PASS	8
Exercices	8
Corrigés	10

Ce que tu dois savoir faire

- Distinguer un dosage par étalonnage d'un dosage par titrage et justifier le choix d'une réaction support (totale, rapide, unique).
- Écrire l'équation de la réaction support d'un titrage acide-base et vérifier qu'elle est quasi totale à partir des pK_a .
- Définir l'équivalence et établir la relation entre les quantités de matière des réactifs titré et titrant à l'équivalence.
- Exploiter une courbe de titrage pH-métrique : repérer le volume équivalent par la méthode des tangentes parallèles ou par la dérivée dpH/dV .
- Déterminer graphiquement le pK_a d'un couple acide faible / base faible à la demi-équivalence et justifier cette méthode.
- Choisir un indicateur coloré de fin de titrage à partir de sa zone de virage et du pH à l'équivalence.
- Utiliser la loi de Kohlrausch pour interpréter l'allure d'une courbe de titrage conductimétrique et repérer l'équivalence.
- Calculer une concentration, une masse ou un pourcentage massique à partir d'un volume équivalent.
- Évaluer l'incertitude-type sur un résultat de titrage et comparer ce résultat à une valeur de référence.

Cours

1. Doser une espèce : étalonnage ou titrage

Doser une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa concentration (en quantité de matière ou en masse). Deux familles de méthodes existent.

Le **dosage par étalonnage** compare une grandeur physique mesurée sur la solution inconnue (absorbance, conductivité) à celle de solutions de concentrations connues. Il ne consomme pas l'espèce dosée : il est **non destructif**. Il repose sur une relation de proportionnalité, comme la loi de Beer-Lambert ou la loi de Kohlrausch, valable pour des solutions diluées.

Le **dosage par titrage** fait réagir l'espèce à doser, appelée **espèce titrée**, avec une espèce de concentration connue, appelée **espèce titrante**. C'est une méthode **destructive** : l'espèce titrée est consommée. Le dispositif classique comporte une burette graduée contenant la solution titrante, un bécher contenant un volume précis de solution titrée (la **prise d'essai**, prélevée à la pipette jaugée) et un agitateur magnétique.

La réaction utilisée, appelée **réaction support du titrage**, doit être :

- **totale** (quasi totale) : le réactif limitant disparaît entièrement ;
- **rapide** : chaque goutte versée réagit aussitôt, ce qui permet de suivre l'évolution en direct ;
- **unique** : l'espèce titrée ne doit pas participer à une autre réaction avec le titrant.

Les réactions acide-base en solution aqueuse remplissent en général ces trois conditions, ce qui explique leur usage très répandu.

2. L'équivalence et la relation fondamentale

L'**équivalence** d'un titrage est l'état du système pour lequel les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques** de la réaction support. À l'équivalence, les deux réactifs sont entièrement consommés. Avant l'équivalence, le réactif limitant est le titrant (l'espèce titrée reste en excès) ; après l'équivalence, le réactif limitant est l'espèce titrée (le titrant versé s'accumule). L'équivalence correspond donc à un **changement de réactif limitant**.

Pour une réaction support d'équation $a A + b B \rightarrow c C + d D$, où A est titré et B titrant, la relation à l'équivalence s'écrit :

$$n_0(A) / a = n_E(B) / b$$

où $n_0(A)$ est la quantité initiale d'espèce titrée et $n_E(B)$ la quantité de titrant versée à l'équivalence. Avec des concentrations : $C_A \times V_A / a = C_B \times V_E / b$, où V_A est le volume de la prise d'essai et V_E le **volume équivalent**.

Justification : à l'équivalence, l'avancement maximal x_E vérifie simultanément $n_0(A) - a x_E = 0$ et $n_E(B) - b x_E = 0$, d'où l'égalité des deux rapports.

Pour un titrage acide-base mole à mole ($a = b = 1$) : $C_A \times V_A = C_B \times V_E$. Ne l'applique jamais sans avoir écrit l'équation : si un coefficient vaut 2, le résultat change d'un facteur 2.

Le titrage est d'autant plus précis que V_E est grand devant la plus petite graduation de la burette. On choisit en pratique la concentration du titrant pour obtenir un volume équivalent de l'ordre de 10 à 20 mL avec une burette de 25 mL.

3. Réactions support acide-base

Un acide fort réagit totalement avec l'eau ; un acide faible ne réagit que partiellement. Les réactions support usuelles sont les suivantes.

Titration	Équation de la réaction support	Constante d'équilibre
Acide fort par base forte	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$K = 1/K_e = 10^{14}$
Acide faible AH par base forte	$\text{AH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$K = K_a/K_e = 10^{14 - \text{p}K_a}$
Base faible B par acide fort	$\text{B}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{BH}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$K = 1/K_a(\text{BH}^+/\text{B}) = 10^{\text{p}K_a}$

Une réaction est considérée comme totale lorsque sa constante d'équilibre K est supérieure à 10^4 environ. Pour l'acide éthanóique ($\text{p}K_a = 4,8$) titré par l'ion hydroxyde, $K = 10^{14 - 4,8} = 10^{9,2} \approx 1,6 \times 10^9$: la réaction est quasi totale. Pour l'ammoniac ($\text{p}K_a$ du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ égal à 9,2) titré par l'ion oxonium, $K = 10^9,2$ également.

On écrit toujours la réaction avec les espèces réellement présentes : un acide fort dans l'eau est entièrement sous forme H_3O^+ , un acide faible reste majoritairement sous forme AH. Les ions spectateurs (Na^+ , Cl^-) n'apparaissent pas dans l'équation.

4. Le titrage suivi par pH-métrie

Montage et protocole. Le pH-mètre est d'abord **étalonné** avec deux solutions tampons (souvent pH 4 et pH 7, ou pH 7 et pH 10 selon la zone étudiée). La sonde plonge dans le bécher sous agitation douce. On verse le titrant millilitre par millilitre, puis goutte à goutte (par 0,2 mL) au voisinage de l'équivalence, où le pH varie brusquement, et on relève le pH après stabilisation. On trace $\text{pH} = f(V)$.

Allure générale. La courbe présente un **saut de pH** au voisinage de l'équivalence. Avant et après le saut, le pH varie lentement.

Acide fort titré par une base forte. Le pH initial vaut $-\log C_A$. Le pH augmente lentement, puis brusquement autour de V_E . À l'équivalence, la solution ne contient que de l'eau et des ions spectateurs (Na^+ , Cl^-) : $\text{pH}_E = 7,0$ à 25 °C. Le saut est d'autant plus grand que les solutions sont concentrées.

Acide faible titré par une base forte. Le pH initial est plus élevé que pour un acide fort de même concentration, car l'acide n'est que partiellement dissocié. On observe d'abord une montée rapide, puis une zone de faible pente centrée sur la demi-équivalence (zone tampon), puis le saut. À l'équivalence, la solution contient la base conjuguée A^- , base faible : $\text{pH}_E > 7$. Le saut est moins ample qu'avec un acide fort.

Base faible titrée par un acide fort. La courbe est décroissante ; à l'équivalence, la solution contient l'acide conjugué BH^+ : $\text{pH}_E < 7$.

La demi-équivalence. Pour le titrage d'un acide faible AH par HO^- , lorsque le volume versé vaut $V_E/2$, la moitié de l'acide a été transformée en sa base conjuguée : $n(\text{AH}) = n(\text{A}^-)$, donc $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$. Or $\text{pH} = \text{p}K_a + \log([\text{A}^-]/[\text{AH}])$. On obtient :

$$\text{pH}(V_E/2) = \text{p}K_a$$

Cette relation donne une méthode simple pour déterminer un $\text{p}K_a$. Elle suppose que l'acide est faible et pas trop dilué (la quantité d'AH qui a réagi avec l'eau est négligeable devant celle qui a réagi avec HO^-), ce qui est vérifié pour un $\text{p}K_a$ compris entre 4 et 10 environ et des concentrations de l'ordre de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Repérer l'équivalence : méthode des tangentes parallèles. On trace deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles, de part et d'autre du saut (une avant, une après). On trace ensuite la droite parallèle à ces deux tangentes et équidistante d'elles. Son intersection avec la courbe est le **point équivalent** E, de coordonnées (V_E ; pH_E). Cette méthode suppose une courbe à peu près symétrique autour du saut.

Repérer l'équivalence : méthode de la dérivée. On calcule ou on fait calculer par un logiciel la dérivée dpH/dV . À partir d'un tableau de mesures, on l'approche par le taux de variation $\Delta pH/\Delta V$ entre deux points successifs, attribué au volume moyen. La dérivée passe par un **extremum** (maximum pour un pH croissant) pour $V = V_E$, car l'équivalence correspond au point d'inflexion de la courbe, là où la pente est la plus forte.

Exploiter une courbe $pH = f(V)$

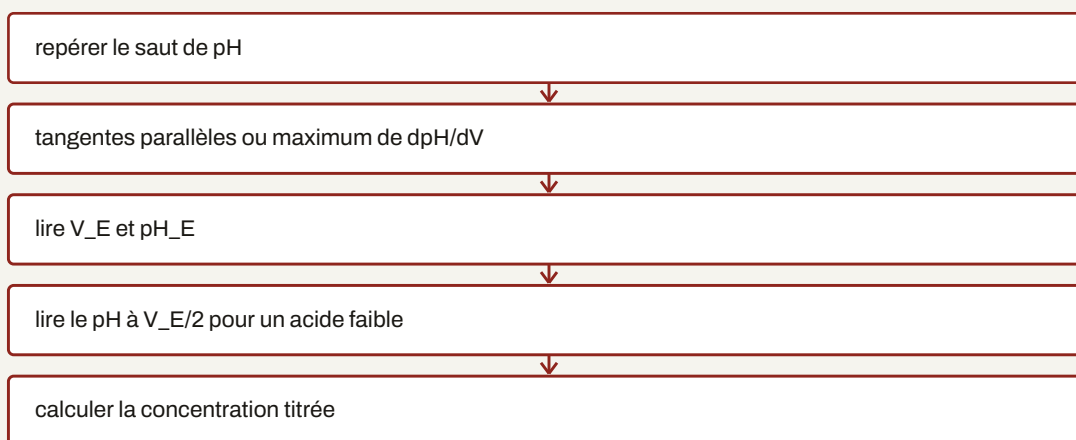


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

5. Choisir un indicateur coloré

Un **indicateur coloré acide-base** est un couple $HInd/Ind^-$ dont les deux formes ont des couleurs différentes. La couleur de la forme acide domine lorsque $pH < pK_{a_i} - 1$, celle de la forme basique lorsque $pH > pK_{a_i} + 1$. Entre les deux s'étend la **zone de virage**, où l'on voit la **teinte sensible**, mélange des deux couleurs.

Indicateur	Forme acide	Zone de virage	Forme basique
Hélianthine	rouge	3,1 à 4,4	jaune
Rouge de méthyle	rouge	4,2 à 6,2	jaune
Bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,0 à 7,6	bleu
Phénolphtaléine	incolore	8,2 à 10,0	rose

Règle de choix : l'indicateur convient si sa **zone de virage** contient le pH à l'équivalence, ou plus largement si elle est entièrement incluse dans le saut de pH. Le changement de couleur se produit alors pour un volume très proche de V_E .

Exemples : pour un acide fort titré par une base forte ($\text{pH}_E = 7$), le BBT convient ; pour l'acide éthanóïque titré par la soude ($\text{pH}_E \approx 8,7$), on prend la phénolphtaléine ; pour l'ammoniac titré par l'acide chlorhydrique ($\text{pH}_E \approx 5,4$), le rouge de méthyle.

L'indicateur est lui-même un acide faible qui réagit avec le titrant : on n'en verse que **quelques gouttes**, pour que la quantité de titrant qu'il consomme soit négligeable. Un titrage colorimétrique est rapide mais moins riche qu'un titrage pH-métrique : il ne donne que V_E , pas le pK_a ni l'allure de la courbe.

6. Le titrage suivi par conductimétrie

La conductivité. Une solution ionique conduit le courant grâce à ses ions. Sa **conductivité** σ (en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) se mesure avec une cellule conductimétrique reliée à un conductimètre étalonné. Pour une solution diluée, la **loi de Kohlrausch** s'écrit :

$$\sigma = \sum \lambda \square [\text{X}\square]$$

où $\lambda \square$ est la **conductivité molaire ionique** de l'ion $\text{X}\square$ (en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) et $[\text{X}\square]$ sa concentration en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$). Seuls les ions contribuent ; les molécules neutres (AH , NH_3 , H_2O) n'interviennent pas.

Ion	H_3O^+	HO^-	Na^+	K^+	Cl^-	NO_3^-	Ag^+	CH_3COO^-
λ ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) à 25 °C	35,0	19,9	5,01	7,35	7,63	7,14	6,19	4,09

Les ions H_3O^+ et HO^- ont des conductivités molaires très supérieures aux autres : c'est la clé de l'interprétation des courbes.

Principe du titrage. On mesure σ après chaque ajout de titrant et on trace $\sigma = f(V)$. Si la dilution est négligeable, chaque concentration varie linéairement avec V : la courbe est formée de **deux segments de droite**. Leur **point d'intersection** donne V_E . Pour rendre la dilution négligeable, on ajoute un grand volume d'eau distillée dans le bécher avant le titrage (par exemple 200 mL pour une prise d'essai de 10 mL) et on utilise un titrant concentré, de sorte que le volume versé reste faible devant le volume total. À défaut, on trace la conductivité corrigée $\sigma \times (V_0 + V)/V_0$.

Acide chlorhydrique titré par la soude. Réaction support : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.

- Avant l'équivalence : chaque ion H_3O^+ consommé est remplacé par un ion Na^+ apporté ($\lambda = 5,01$ contre 35,0). Les ions Cl^- restent. σ **diminue** fortement.
- Après l'équivalence : on ajoute des ions Na^+ et HO^- qui ne réagissent plus. σ **augmente**.

La courbe a une forme de V, avec un minimum à l'équivalence.

Acide éthanóïque titré par la soude. Réaction support : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$. La conductivité initiale est faible, car l'acide est peu dissocié.

- Avant l'équivalence : on forme des ions CH_3COO^- et on ajoute des ions Na^+ . σ **augmente lentement** (pente $\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ par mole versée).
- Après l'équivalence : Na^+ et HO^- s'accumulent ; σ **augmente plus vite** (pente $\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-)$).

La rupture de pente marque l'équivalence.

Titration par précipitation. La conductimétrie permet aussi des titrages non acido-basiques, par exemple celui des ions chlorure par les ions argent : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$. Avant l'équivalence, chaque Cl^- précipité est remplacé par un NO_3^- apporté (7,14 contre 7,63) : σ diminue légèrement. Après l'équivalence, Ag^+ et NO_3^- s'accumulent : σ augmente nettement.

Comparaison des méthodes. La pH-métrie donne V_E , le pK_a et le pH_E , mais exige un saut de pH net. La conductimétrie ne demande aucun saut et convient aux solutions très diluées, aux acides très faibles ou aux réactions de précipitation ; elle ne repose que sur des points éloignés de l'équivalence, ce qui la rend précise.

Choisir une méthode de suivi

1. réaction support acide-base avec saut de pH net • 2. pH-métrie ou indicateur coloré • 3. réaction sans variation de pH ou saut trop faible : conductimétrie

7. Exploiter un titrage et évaluer l'incertitude

Du volume équivalent au résultat. On calcule la quantité titrée, puis on remonte à ce que l'on cherche : concentration de la solution mère si elle a été diluée (multiplier par le facteur de dilution), masse ($m = n \times M$), concentration en masse ($C_m = C \times M$), pourcentage massique (masse de l'espèce divisée par la masse de l'échantillon).

Sources d'incertitude. Lecture de la burette (V_E), précision de la pipette (V_A), incertitude sur la concentration du titrant (C_B), repérage graphique de l'équivalence. Pour un résultat obtenu par produit et quotient, comme $C_A = C_B \times V_E / V_A$, les incertitudes-types relatives se combinent :

$$u(C_A)/C_A = \sqrt{[u(C_B)/C_B]^2 + (u(V_E)/V_E)^2 + (u(V_A)/V_A)^2}$$

Écriture du résultat. On arrondit l'incertitude-type à un ou deux chiffres significatifs, par excès, et on écrit le résultat avec le même nombre de décimales : par exemple $C = (0,0400 \pm 0,0004) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en précisant qu'il s'agit d'une incertitude-type.

Comparaison à une référence. On calcule le quotient $z = |x - x_{\text{réf}}| / u(x)$. Si z est inférieur ou égal à 2, le résultat est jugé compatible avec la valeur de référence ; au-delà, on recherche une erreur systématique (titrant mal connu, mauvais étalonnage du pH-mètre, bulle dans la burette).

Évaluation de type A. Lorsque plusieurs groupes réalisent le même titrage, on prend la moyenne des n valeurs et l'incertitude-type $u = s/\sqrt{n}$, où s est l'écart-type expérimental.

Exemples résolus

Exemple 1 : titrage pH-métrique d'un vinaigre

Un vinaigre est dilué dix fois. On prélève $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de solution diluée, que l'on titre par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'exploitation de la courbe donne $V_E = 9,8 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 8,7$; pour $V = 4,9 \text{ mL}$, $\text{pH} = 4,8$. $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. a) Écrire la réaction support. b) Calculer la concentration en acide éthanoïque du vinaigre et sa concentration en masse. c) Déterminer le pK_a du couple. d) Choisir un indicateur coloré.

Résolution. a) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Sa constante vaut $10^{14-4,8} \approx 1,6 \times 10^9$: elle est quasi totale. b) Les coefficients valent 1 : à l'équivalence, $C_A \times V_A = C_B \times V_E$, d'où

$C_A = 0,100 \times 9,8 / 10,0 = 0,098 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour la solution diluée. Le vinaigre est dix fois plus concentré : $C = 0,98 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Concentration en masse : $C_m = C \times M = 0,98 \times 60,0 = 59 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. c) $4,9 \text{ mL} = V_E/2$: c'est la demi-équivalence, où $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, donc $pK_a = pH = 4,8$. d) $pH_E = 8,7$ est dans la zone de virage de la phénolphthaléine (8,2 à 10,0) : **phénolphthaléine** (passage de l'incolore au rose).

Exemple 2 : titrage conductimétrique d'une solution d'acide chlorhydrique

On place $V_A = 20,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique dans un bécher, avec environ 200 mL d'eau distillée, et on titre par la soude à $C_B = 0,0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La courbe $\sigma = f(V)$ est formée d'un segment décroissant puis d'un segment croissant, qui se coupent en $V = 12,4 \text{ mL}$. a) Pourquoi ajouter 200 mL d'eau ? b) Interpréter l'allure de la courbe. c) Calculer C_A .

Résolution. a) Le volume versé (moins de 25 mL) reste faible devant le volume total (plus de 220 mL) : la dilution est négligeable et les portions de courbe sont des droites. L'ajout d'eau ne change pas la quantité d'acide, donc pas V_E . b) Avant l'équivalence, $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$: chaque H_3O^+ ($\lambda = 35,0 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) est remplacé par un Na^+ ($\lambda = 5,01$) ; σ diminue. Après l'équivalence, Na^+ et HO^- ($\lambda = 19,9$) s'accumulent ; σ augmente. L'intersection donne $V_E = 12,4 \text{ mL}$. c) $C_A = C_B \times V_E / V_A = 0,0500 \times 12,4 / 20,0 = 3,10 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Exemple 3 : titrage d'une solution d'ammoniac et incertitude

On titre $V_B = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniac par de l'acide chlorhydrique à $C_A = (0,0500 \pm 0,00025) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On trouve $V_E = 16,0 \text{ mL}$ avec $u(V_E) = 0,10 \text{ mL}$; $u(V_B) = 0,05 \text{ mL}$. L'étiquette annonce $0,0410 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. a) Écrire la réaction support et prévoir le signe de $pH_E - 7$. b) Calculer C_B . c) Évaluer $u(C_B)$ et conclure.

Résolution. a) $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. À l'équivalence, la solution contient l'acide faible NH_4^+ : $pH_E < 7$ (environ 5,4). On choisirait le rouge de méthyle. b) Mole à mole : $C_B = C_A \times V_E / V_B = 0,0500 \times 16,0 / 20,0 = 0,0400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) Incertitudes relatives : $0,00025/0,0500 = 5,0 \times 10^{-3}$; $0,10/16,0 = 6,25 \times 10^{-3}$; $0,05/20,0 = 2,5 \times 10^{-3}$. $u(C_B)/C_B = \sqrt{(25 + 39,06 + 6,25) \times 10^{-3}} = \sqrt{70,3} \times 10^{-3} \approx 8,4 \times 10^{-3}$. $u(C_B) = 0,0400 \times 8,4 \times 10^{-3} \approx 3,4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Résultat : $C_B = (0,0400 \pm 0,0004) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $z = |0,0400 - 0,0410| / 3,4 \times 10^{-4} \approx 2,9 > 2$: le résultat n'est **pas compatible** avec l'étiquette. La solution s'est peut-être appauvrie (l'ammoniac est volatil) ou une erreur systématique a eu lieu.

Méthodes et pièges

- Méthode type : écris l'équation de la réaction support, écris la relation à l'équivalence avec les coefficients stœchiométriques, repère V_E , calcule, puis tiens compte d'une éventuelle dilution.
- Ne confonds pas équivalence et neutralité : pH_E vaut 7 seulement pour un titrage acide fort / base forte à 25°C .
- La demi-équivalence donne le pK_a uniquement pour un acide faible (ou une base faible) titré par une espèce forte, pas pour un acide fort.
- Pour la méthode des tangentes, les deux tangentes doivent être parallèles entre elles ; la troisième droite est à égale distance des deux, pas au milieu du saut « à l'œil ».
- Avec la dérivée, attribue chaque taux de variation au volume moyen entre deux mesures, et resserre les mesures près du saut.
- En conductimétrie, convertis les concentrations en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (multiplie par 1 000) et n'oublie aucun ion, y compris les ions spectateurs qui s'accumulent.

- Seuls les ions conduisent : un acide faible non dissocié ou une molécule comme NH_3 ne compte pas dans σ .
- Un indicateur coloré se choisit d'après pH_E , pas d'après le pK_a du couple titré.
- L'eau ajoutée dans le bécher ne modifie pas V_E : elle change la concentration, pas la quantité de matière à titrer.
- Garde un nombre de chiffres significatifs cohérent avec les données (trois en général pour un titrage soigné).

Vers le PASS

En PASS, le titrage revient dans les cours de chimie générale et d'analyse : titrages de polyacides (acide phosphorique, acides aminés) avec plusieurs sauts successifs, calcul du pH en tout point de la courbe, solutions tampons dont le pouvoir tampon est maximal à la demi-équivalence, et validation analytique des mesures (justesse, fidélité, incertitudes). La notion de zone tampon, que tu repères ici sur la courbe, prépare directement l'étude du tampon bicarbonate du plasma et des titrages d'acides aminés en biochimie. Les QCM exigent souvent de reconnaître une courbe (acide fort ou faible, une ou deux acidités), de lire un pK_a et de calculer une concentration en quelques lignes.

Suite en PASS : Tampons, polyacides et dosages

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. On titre $V_A = 20,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue pour $V_E = 15,0 \text{ mL}$. a) Écris la réaction support. b) Calcule la concentration C_A de l'acide.
2. Écris l'équation de la réaction support des titrages suivants et calcule sa constante d'équilibre : a) acide éthanóïque ($\text{pK}_a = 4,8$) par l'ion hydroxyde ; b) ammoniac (pK_a de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 = 9,2$) par l'ion oxonium ; c) acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($\text{pK}_a = 4,2$) par l'ion hydroxyde. Ces réactions sont-elles totales ?
3. À l'aide du tableau des indicateurs du cours, choisis un indicateur adapté à chaque titrage : a) $\text{pH}_E = 7,0$; b) $\text{pH}_E = 8,8$; c) $\text{pH}_E = 5,3$. Justifie.
4. Lors du titrage pH-métrique d'un acide faible par la soude, on trouve $V_E = 14,0 \text{ mL}$. Pour $V = 7,0 \text{ mL}$, le pH vaut 3,9. a) Que vaut le pK_a du couple ? b) Justifie la méthode. c) Le pH à l'équivalence est-il inférieur, égal ou supérieur à 7 ?
5. Calcule la conductivité d'une solution de chlorure de sodium de concentration $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, avec $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

Niveau 2 : type bac

6. Un comprimé de vitamine C (acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, considéré comme un monoacide de $\text{pK}_a = 4,1$) porte l'indication « 500 mg ». On le dissout dans une fiole jaugée de 100,0 mL. On titre 10,0 mL de cette solution par la soude à $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et on obtient $V_E = 28,0 \text{ mL}$. Données : $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
a) Écris la réaction support (note l'acide AH). b) Calcule la masse d'acide ascorbique dans le comprimé.
c) Calcule l'écart relatif avec l'indication du fabricant. d) Quel pH lit-on pour $V = 14,0 \text{ mL}$?

7. On dose les ions chlorure d'un sérum physiologique. On prélève 10,0 mL de sérum dilué dix fois, on ajoute 200 mL d'eau, puis on titre par une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) à $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en suivant la conductivité. Les deux segments se coupent en $V = 7,7 \text{ mL}$. $M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Écris la réaction support. b) Explique pourquoi σ diminue légèrement avant l'équivalence puis augmente nettement. c) Calcule la concentration en ions chlorure du sérum, puis sa concentration en masse de chlorure de sodium. d) Le fabricant annonce $9,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$: conclus.

8. On titre 10,0 mL d'une solution d'acide par la soude à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Près du saut, on relève :

V (mL)	9,0	9,5	9,8	10,0	10,2	10,5	11,0
pH	5,7	6,1	6,6	8,7	10,8	11,3	11,6

a) Calcule $\Delta\text{pH}/\Delta V$ entre chaque couple de mesures successives et attribue chaque valeur au volume moyen. b) Déduis-en V_E et la concentration de l'acide. c) L'acide est-il fort ou faible ? Justifie.

9. Un groupe titre de l'acide chlorhydrique : $C_B = 0,0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec $u(C_B) = 0,0005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_E = 12,4 \text{ mL}$ avec $u(V_E) = 0,1 \text{ mL}$; $V_A = 20,00 \text{ mL}$ avec $u(V_A) = 0,03 \text{ mL}$.

a) Calcule C_A . b) Calcule $u(C_A)$ et écris le résultat. c) La valeur attendue est $0,0300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: le résultat est-il compatible ? d) Propose une cause possible d'écart.

Niveau 3 : vers le PASS

10. Un mélange contient de l'acide chlorhydrique (C_1) et de l'acide éthanóïque (C_2 , $\text{pK}_a = 4,8$). On en titre 20,0 mL par la soude à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La courbe pH-métrique présente deux sauts, à $V_1 = 8,0 \text{ mL}$ et $V_2 = 20,0 \text{ mL}$.

a) Quel acide est titré en premier ? Justifie. b) Calcule C_1 et C_2 . c) Quel pH lit-on pour $V = 14,0 \text{ mL}$? d) Pourquoi le premier saut est-il peu marqué ?

11. On place 20,0 mL d'acide chlorhydrique à $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans un bécher avec 180 mL d'eau (volume total 200 mL) et on titre par la soude à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On néglige la dilution. Données en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$: H_3O^+ 35,0 ; HO^- 19,9 ; Na^+ 5,01 ; Cl^- 7,63.

a) Calcule V_E . b) Calcule σ au début, à l'équivalence et pour $V = 4,00 \text{ mL}$. c) Justifie que négliger la dilution est raisonnable.

12. Un élève titre l'acide éthanóïque ($\text{pK}_a = 4,8$) par la soude en utilisant l'hélianthine, dont la teinte jaune est obtenue dès $\text{pH} = 4,4$.

a) Calcule le rapport $[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$ à $\text{pH} = 4,4$. b) Quelle fraction de l'acide a été titrée quand l'indicateur vire ? Conclus sur le volume lu. c) Même question avec la phénolphthaléine, qui commence à virer à $\text{pH} = 8,2$: quelle fraction d'acide reste-t-il ?

13. On dissout 0,244 g d'un monoacide organique solide pur dans de l'eau et on le titre par la soude à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_E = 20,0 \text{ mL}$. À la demi-équivalence, $\text{pH} = 4,2$.

a) Calcule la masse molaire de l'acide. b) Parmi l'acide éthanóïque (CH_3COOH), l'acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) et l'acide lactique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, $\text{pK}_a = 3,9$), lequel est-ce ? Justifie par deux arguments. Données : $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Corrigés

1. a) $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- b) Les coefficients valent 1 : $C_A \times V_A = C_B \times V_E$, donc $C_A = 0,100 \times 15,0 / 20,0 = 7,50 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
2. a) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$; $K = K_a/K_e = 10^{14-4,8} = 10^9,2 \approx 1,6 \times 10^9$.
- b) $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$; $K = 1/K_a = 10^9,2 \approx 1,6 \times 10^9$. c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$; $K = 10^{14-4,2} = 10^9,8 \approx 6,3 \times 10^9$. Les trois constantes dépassent largement 10^4 : **les trois réactions sont quasi totales**, elles conviennent comme réactions support.
3. L'indicateur convient si sa zone de virage contient pH_E .
- a) $\text{pH}_E = 7,0$ est dans 6,0 à 7,6 : **bleu de bromothymol**. b) $\text{pH}_E = 8,8$ est dans 8,2 à 10,0 : **phénolphthaléine**. c) $\text{pH}_E = 5,3$ est dans 4,2 à 6,2 : **rouge de méthyle**.
4. a) $7,0 \text{ mL} = V_E/2$: demi-équivalence, donc **pKa = 3,9**.
- b) À la demi-équivalence, la moitié de AH a été transformée en A^- : $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$. Comme $\text{pH} = \text{pKa} + \log([\text{A}^-]/[\text{AH}])$ et $\log 1 = 0$, $\text{pH} = \text{pKa}$. c) À l'équivalence, la solution contient la base faible A^- : **$\text{pH}_E > 7$** .
5. Conversion : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ pour chaque ion.
 $\sigma = \lambda(\text{Na}^+)[\text{Na}^+] + \lambda(\text{Cl}^-)[\text{Cl}^-] = (5,01 + 7,63) \times 10^{-3} \times 2,0 = 25,3 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, soit $\sigma \approx 2,5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.
6. a) $\text{AH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- b) Quantité titrée dans 10,0 mL : $n = C_B \times V_E = 1,00 \times 10^{-2} \times 28,0 \times 10^{-3} = 2,80 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Dans la fiole de 100,0 mL (dix fois plus) : $2,80 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 6 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 6 \times 16,0 = 176,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $m = 2,80 \times 10^{-3} \times 176,0 = 0,493 \text{ g}$, soit **$m \approx 493 \text{ mg}$** . c) Écart relatif : $|493 - 500| / 500 = 0,014$, soit **1,4 %** : valeur cohérente avec l'indication. d) $14,0 \text{ mL} = V_E/2$: **$\text{pH} = \text{pKa} = 4,1$** .
7. a) $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$.
- b) Avant l'équivalence, chaque Cl^- ($\lambda = 7,63$) qui précipite est remplacé par un NO_3^- apporté ($\lambda = 7,14$) : σ diminue légèrement. Après l'équivalence, Ag^+ et NO_3^- ne réagissent plus et s'accumulent : σ augmente nettement. c) $n(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+) \text{ versé} = 2,00 \times 10^{-2} \times 7,7 \times 10^{-3} = 1,54 \times 10^{-4} \text{ mol}$ dans 10,0 mL, soit $1,54 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le sérum dilué, donc $[\text{Cl}^-] = 0,154 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le sérum. Chaque NaCl libère un Cl^- : $C_m = 0,154 \times 58,5 = 9,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. d) Le résultat coïncide avec l'indication du fabricant : **conforme**.
8. a) Taux de variation : $0,4/0,5 = 0,8$ (à 9,25 mL) ; $0,5/0,3 \approx 1,7$ (à 9,65 mL) ; $2,1/0,2 = 10,5$ (à 9,9 mL) ; $2,1/0,2 = 10,5$ (à 10,1 mL) ; $0,5/0,3 \approx 1,7$ (à 10,35 mL) ; $0,3/0,5 = 0,6$ (à 10,75 mL).
- b) Le maximum est atteint de façon symétrique entre 9,9 et 10,1 mL : **$V_E = 10,0 \text{ mL}$** . $C_A = 0,100 \times 10,0 / 10,0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) $\text{pH}_E \approx 8,7 > 7$: à l'équivalence la solution contient une base faible, donc **l'acide est faible**. Un acide fort aurait donné $\text{pH}_E = 7$.
9. a) $C_A = 0,0500 \times 12,4 / 20,00 = 3,10 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- b) Relatives : $0,0005/0,0500 = 1,0 \times 10^{-2}$; $0,1/12,4 = 8,1 \times 10^{-3}$; $0,03/20,00 = 1,5 \times 10^{-3}$. Somme des carrés : $1,00 \times 10^{-4} + 0,65 \times 10^{-4} + 0,02 \times 10^{-4} = 1,67 \times 10^{-4}$; racine : $1,29 \times 10^{-2}$. $u(C_A) = 0,0310 \times 1,29 \times 10^{-2} \approx 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $C_A = (0,0310 \pm 0,0004) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) $z = |0,0310 - 0,0300| / 4,0 \times 10^{-4} = 2,5 > 2$: **non compatible**. d) Erreur systématique possible : concentration réelle du titrant différente de 0,0500 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (soude carbonatée au contact de l'air), bulle d'air dans la burette, rinçage de la burette à l'eau au lieu du titrant (dilution du titrant, V_E surestimé).

10. a) L'acide le plus fort réagit en premier avec HO^- : H_3O^+ (acide chlorhydrique) est titré d'abord, puis CH_3COOH .

b) Premier saut : $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,100 \times 8,0 \times 10^{-3} = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$, donc $C_1 = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Second stade : $V_2 - V_1 = 12,0 \text{ mL}$, $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,20 \times 10^{-3} \text{ mol}$, donc $C_2 = 6,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) 14,0 mL est le milieu du second stade $(8,0 + 12,0/2)$: demi-équivalence de l'acide éthanoïque, $\text{pH} = 4,8$. d) Au premier point équivalent, la solution contient déjà l'acide éthanoïque, qui fixe le pH vers 3 : le pH ne monte que jusqu'à la zone tampon de l'acide faible. Le saut est donc faible.

11. a) $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,00 \times 10^{-2} \times 20,0 \times 10^{-3} = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $V_E = 2,00 \times 10^{-4} / 0,100 = 2,00 \text{ mL}$.

b) Concentrations dans 200 mL : $2,00 \times 10^{-4} / 0,200 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$. Début : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$; $\sigma_0 = (35,0 + 7,63) \times 10^{-3} \times 1,00 = 4,26 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Équivalence : $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$; $\sigma_E = (5,01 + 7,63) \times 10^{-3} = 1,26 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. $V = 4,00 \text{ mL}$: $n(\text{Na}^+) = 4,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$, soit $2,00 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$; excès $n(\text{HO}^-) = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$, soit $1,00 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$; $[\text{Cl}^-] = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$. $\sigma = (5,01 \times 2,00 + 19,9 \times 1,00 + 7,63 \times 1,00) \times 10^{-3} = 3,76 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. c) Le volume versé (4 mL au plus) représente 2 % du volume total : l'erreur due à la dilution est de l'ordre de 2 %, acceptable.

12. a) $\text{pH} = \text{pKa} + \log([\text{A}^-]/[\text{AH}])$, donc $[\text{A}^-]/[\text{AH}] = 10^{4,4 - 4,8} = 10^{-0,4} \approx 0,40$.

b) Fraction titrée : $0,40 / (1 + 0,40) \approx 0,28$. L'indicateur vire alors qu'environ 28 % de l'acide seulement a réagi : le volume lu vaut environ 0,28 V_E , **erreur considérable**. L'hélianthine est inadaptée. c) $[\text{AH}]/[\text{A}^-] = 10^{4,8 - 8,2} = 10^{-3,4} \approx 4,0 \times 10^{-4}$: il reste environ **0,04 %** d'acide non titré, erreur négligeable. La phénolphtaléine convient.

13. a) Monoacide, mole à mole : $n = 0,100 \times 20,0 \times 10^{-3} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $M = m/n = 0,244 / 2,00 \times 10^{-3} = 122 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b) $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,0$; $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 7 \times 12,0 + 6 \times 1,0 + 2 \times 16,0 = 122$; $M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 90,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La masse molaire et le pKa lu à la demi-équivalence (4,2) désignent l'**acide benzoïque**. L'acide lactique (pKa 3,9, $M = 90,0$) et l'acide éthanoïque (pKa 4,8, $M = 60,0$) sont exclus.

Cinétique chimique

COURS • C14 • TERMINALE

Spécialité de terminale, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	6
Méthodes et pièges	7
Vers le PASS	7
Exercices	7
Corrigés	9

Ce que tu dois savoir faire

- Distinguer une transformation lente d'une transformation rapide et citer des exemples de chacune.
- Choisir une méthode de suivi temporel d'une transformation (spectrophotométrie, conductimétrie, pression, volume de gaz, titrage après trempe).
- Identifier les facteurs cinétiques (température, concentration, surface de contact, catalyseur) et interpréter leur effet à l'échelle microscopique.
- Définir et calculer une vitesse volumique de disparition d'un réactif ou d'apparition d'un produit, notamment comme pente d'une tangente.
- Relier entre elles les vitesses des différentes espèces grâce aux coefficients stœchiométriques.
- Définir et déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.
- Identifier une loi de vitesse d'ordre 1, établir et exploiter l'expression $[A](t) = [A]_0 \exp(-kt)$ et la relation $t_{1/2} = \ln 2 / k$.
- Reconnaître un catalyseur, distinguer catalyse homogène, hétérogène et enzymatique.
- Décrire un mécanisme réactionnel : actes élémentaires, intermédiaires réactionnels, flèches courbes représentant les mouvements de doublets d'électrons.

Cours

1. Transformations lentes et transformations rapides

La **cinétique chimique** étudie l'évolution temporelle des systèmes chimiques : à quelle vitesse les réactifs disparaissent, à quelle vitesse les produits apparaissent, et ce qui gouverne cette vitesse. Elle complète la thermodynamique, qui dit seulement vers quel état final le système évolue.

Une transformation est dite **rapide** lorsqu'elle semble achevée dès la mise en contact des réactifs, c'est-à-dire en une durée inférieure à celle que l'œil ou l'instrument de mesure peut distinguer (moins d'une seconde environ). Exemples : les réactions acide-base en solution aqueuse, la précipitation du chlorure d'argent $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl(s)}$, la combustion explosive.

Une transformation est dite **lente** lorsque son évolution peut être suivie à l'œil ou par une mesure, sur des durées allant de quelques secondes à plusieurs jours. Exemples : l'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène (la solution brunit progressivement), la réaction des ions permanganate avec l'acide oxalique, l'hydrolyse d'un ester, la formation de la rouille.

Certaines transformations sont si lentes qu'elles ne semblent pas se produire : on parle de **système cinétiquement inerte**. Un mélange de dihydrogène et de dioxygène à température ambiante, sans étincelle, n'évolue pas de façon mesurable, bien que la réaction soit très favorable.

Suivre une transformation lente. On mesure au cours du temps une grandeur physique liée à la composition du système :

- l'**absorbance** A d'une espèce colorée, reliée à sa concentration par la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon \times \ell \times c$ (ϵ coefficient d'absorption molaire, ℓ longueur de solution traversée) ;
- la **conductivité** σ , si des ions apparaissent ou disparaissent (loi de Kohlrausch) ;
- la **pression** ou le **volume** d'un gaz formé (loi des gaz parfaits $pV = nRT$) ;
- la composition d'un prélèvement par **titrage**, après une **trempe** : on refroidit brutalement le prélèvement ou on le dilue dans de l'eau glacée pour figer sa composition le temps du titrage ;
- la présence des espèces par **chromatographie sur couche mince**, de façon qualitative.

Une méthode physique (absorbance, conductivité, pression) est préférée lorsqu'elle est possible : elle est continue et ne perturbe pas le système.

2. Les facteurs cinétiques

Un **facteur cinétique** est un paramètre qui modifie la vitesse d'une transformation.

Interprétation microscopique. Pour réagir, les entités doivent se rencontrer (**chocs**) et le choc doit être **efficace** : assez énergétique et bien orienté pour rompre et former des liaisons. Tout ce qui augmente le nombre de chocs efficaces par unité de temps et de volume accélère la réaction.

- **La température.** Plus elle est élevée, plus l'agitation thermique est grande : les chocs sont plus fréquents et surtout une plus grande proportion d'entre eux est efficace. En général, la vitesse augmente nettement avec la température. Applications : cuisson à l'autocuiseur (eau à environ 120 °C), conservation des aliments au réfrigérateur ou au congélateur, trempe d'un prélèvement pour stopper une réaction.
- **La concentration des réactifs.** Plus les réactifs sont concentrés, plus les chocs sont fréquents : la vitesse augmente en général avec la concentration. C'est pourquoi la vitesse d'une réaction diminue au cours du temps : les réactifs s'épuisent.
- **La surface de contact** entre réactifs, lorsqu'un réactif est solide : un solide divisé (poudre) réagit plus vite qu'un bloc, car la réaction n'a lieu qu'à l'interface. La farine en suspension dans l'air peut brûler de façon explosive.
- **Le solvant et la lumière** peuvent aussi intervenir (réactions photochimiques).
- **Le catalyseur** (paragraphe 6).

3. Vitesses volumiques de disparition et d'apparition

On considère une transformation en solution, à volume V constant. La **vitesse volumique de disparition** d'un réactif R est :

$$v_{\text{disp}}(\text{R}) = - d[\text{R}]/dt$$

La **vitesse volumique d'apparition** d'un produit P est :

$$v_{\text{app}}(\text{P}) = d[\text{P}]/dt$$

Elles s'expriment en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (ou $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$). Le signe moins rend la vitesse de disparition positive, puisque [R] diminue.

Lecture graphique. À un instant t, la vitesse est la **pente de la tangente** à la courbe $[\text{P}] = f(t)$ (ou l'opposé de la pente pour $[\text{R}] = f(t)$) au point d'abscisse t. On trace la tangente, on choisit deux points éloignés sur elle, et on calcule $\Delta[\text{P}]/\Delta t$. La **vitesse moyenne** entre deux instants, $\Delta[\text{P}]/\Delta t$ sur la courbe elle-même, est une autre grandeur, moins précise.

Lien avec l'avancement et la stœchiométrie. Pour $a \text{ A} + b \text{ B} \rightarrow c \text{ C} + d \text{ D}$ en solution de volume V, $[\text{C}] = [\text{C}]_0 + c x/V$ et $[\text{A}] = [\text{A}]_0 - a x/V$. On en déduit :

$$(1/a) v_{\text{disp}}(\text{A}) = (1/b) v_{\text{disp}}(\text{B}) = (1/c) v_{\text{app}}(\text{C}) = (1/d) v_{\text{app}}(\text{D}) = (1/V) dx/dt$$

Exemple : pour $2 \text{ N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{ NO}_2 + \text{O}_2$, si N_2O_5 disparaît à $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, NO_2 apparaît deux fois plus vite ($6,0 \times 10^{-5}$) et O_2 deux fois moins vite ($1,5 \times 10^{-5}$).

Évolution au cours du temps. En général, la courbe $[\text{P}] = f(t)$ est de plus en plus plate : la vitesse est maximale au début et diminue, car les concentrations des réactifs diminuent.

4. Temps de demi-réaction

Le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = x_f / 2$. Pour une transformation totale, c'est la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant.

Détermination graphique. Sur la courbe $[\text{P}] = f(t)$, on repère la valeur finale $[\text{P}]_f$ (asymptote), on calcule $[\text{P}]_f / 2$, et on lit l'abscisse correspondante. Sur la courbe d'un réactif limitant, on lit l'instant où sa concentration vaut la moitié de sa valeur initiale.

Intérêt. $t_{1/2}$ donne l'ordre de grandeur de la durée de la transformation : on considère généralement qu'elle est pratiquement achevée au bout de quelques $t_{1/2}$ (après 5 $t_{1/2}$, pour une loi d'ordre 1, il reste environ 3 % du réactif). Il permet aussi de choisir la méthode de suivi : la durée d'une mesure doit être très petite devant $t_{1/2}$.

5. Loi de vitesse d'ordre 1

Définition. Une réaction de réactif A suit une **loi de vitesse d'ordre 1** par rapport à A si la vitesse volumique de disparition de A est proportionnelle à sa concentration :

$$v_{\text{disp}}(\text{A}) = k \times [\text{A}]$$

La constante k est la **constante de vitesse** ; elle s'exprime en s^{-1} (ou min^{-1} , h^{-1}). Elle dépend de la température et de la présence d'un catalyseur, pas des concentrations.

Expression de $[\text{A}](t)$. La définition donne $-d[\text{A}]/dt = k [\text{A}]$, soit $d[\text{A}]/dt = -k [\text{A}]$. C'est une équation différentielle du type $y' = -k y$, dont les solutions sont $y = C \exp(-kt)$. Avec la condition initiale $[\text{A}](0) = [\text{A}]_0$:

$$[\text{A}](t) = [\text{A}]_0 \times \exp(-kt)$$

La concentration décroît **exponentiellement**. En prenant le logarithme népérien : $\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$. Le graphe de $\ln[\text{A}]$ en fonction de t est une **droite de pente -k**.

Temps de demi-réaction. À $t = t_{1/2}$, $[A] = [A]_0 / 2$, donc $\exp(-k t_{1/2}) = 1/2$, soit $k t_{1/2} = \ln 2$:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \approx 0,693 / k$$

Pour une loi d'ordre 1, $t_{1/2}$ **ne dépend pas de la concentration initiale**. Après n temps de demi-réaction, $[A] = [A]_0 / 2^n$.

Reconnaître une loi d'ordre 1. Trois tests équivalents :

- $\ln[A] = f(t)$ est une droite (pente $-k$) ;
- $v_{\text{disp}}(A) = f([A])$ est une droite passant par l'origine (pente k) ;
- $t_{1/2}$ est le même quelle que soit la concentration initiale, ou encore la concentration est divisée par le même facteur sur des intervalles de temps égaux.

Lorsqu'une grandeur mesurée est proportionnelle à $[A]$ (absorbance de A, par exemple), on peut tester directement $\ln A = f(t)$.

Dégénérescence de l'ordre. Lorsqu'une réaction fait intervenir plusieurs réactifs, on place souvent tous les réactifs sauf un en **large excès** : leurs concentrations restent quasi constantes, et la vitesse ne dépend plus que de celle du réactif en défaut. On observe alors souvent un ordre 1 apparent par rapport à ce réactif.

Tester une loi d'ordre 1

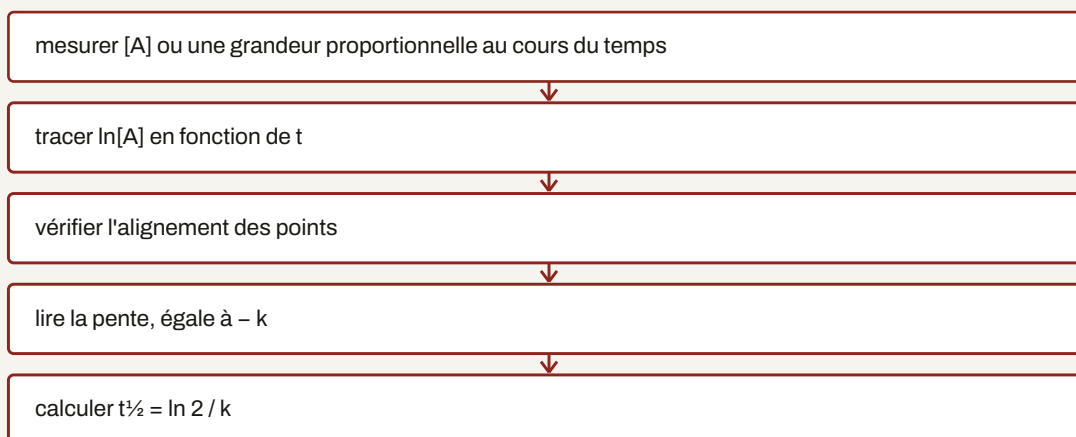


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

6. Catalyse

Un **catalyseur** est une espèce qui **accélère** une transformation sans figurer dans l'équation de la réaction : il est consommé lors d'une étape puis **régénéré** lors d'une autre. Il ne modifie **pas l'état final** du système (même composition finale, même constante d'équilibre) ; il permet seulement de l'atteindre plus vite. Une petite quantité suffit.

Un catalyseur agit en proposant un **autre mécanisme réactionnel**, formé d'étapes plus faciles.

- **Catalyse homogène** : catalyseur et réactifs sont dans la même phase. Exemple : les ions Fe^{3+} en solution pour la dismutation du peroxyde d'hydrogène $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$.
- **Catalyse hétérogène** : le catalyseur est dans une autre phase, en général un solide sur lequel les réactifs se fixent. Exemples : un fil de platine plongé dans l'eau oxygénée, le pot catalytique d'une

voiture (platine, palladium, rhodium). La surface du solide compte : on l'utilise finement divisé.

- **Catalyse enzymatique** : le catalyseur est une **enzyme**, protéine qui agit sur un substrat précis au niveau de son site actif. Exemple : la catalase, présente dans de nombreuses cellules, dismute le peroxyde d'hydrogène bien plus vite que les ions Fe^{3+} .

Un catalyseur peut être **sélectif** : quand plusieurs réactions sont possibles à partir des mêmes réactifs, il peut en accélérer une seule et orienter ainsi la production. Une enzyme est très sélective.

Les trois catalyses

homogène : même phase (Fe^{3+} en solution)

hétérogène : phase différente (platine solide)

enzymatique : enzyme spécifique (catalase)

Repères complémentaires, sans séquence causale

7. Mécanisme réactionnel

L'équation d'une réaction est un **bilan** : elle ne décrit pas ce qui se passe à l'échelle des entités. En réalité, la transformation se déroule souvent en plusieurs étapes.

Un **acte élémentaire** est une réaction qui se produit en **une seule étape** à l'échelle microscopique, lors d'un choc entre entités (ou par la transformation d'une seule entité). Il fait intervenir très peu d'entités, en général une ou deux.

Un **mécanisme réactionnel** est la suite des actes élémentaires qui rend compte de la transformation. La **somme** des actes élémentaires, après simplification, redonne l'équation bilan.

Un **intermédiaire réactionnel** est une espèce **formée** lors d'un acte élémentaire puis **consommée** lors d'un acte suivant. Il n'apparaît pas dans le bilan et sa durée de vie est souvent brève. À l'inverse, un **catalyseur** est **consommé** d'abord puis **régénéré** ensuite.

Exemple : la dismutation de H_2O_2 catalysée par les ions iodure. Étape 1 : $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{IO}^-$ Étape 2 : $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{IO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{I}^-$ Somme : $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. L'ion IO^- est un intermédiaire réactionnel ; l'ion I^- est le catalyseur.

Flèches courbes. Au cours d'un acte élémentaire, des liaisons se rompent et se forment par déplacement de **doublets d'électrons**. On représente chaque déplacement par une **flèche courbe** qui part d'un **site donneur** de doublet (doublet non liant d'un atome, ou doublet d'une liaison) et pointe vers un **site accepteur** (atome déficitaire en électrons, souvent porteur d'une charge partielle positive due à une liaison polarisée).

Exemple : action de l'ion hydroxyde sur le bromométhane, $\text{CH}_3\text{Br} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$, en un acte élémentaire. La liaison C-Br est polarisée (le brome est plus électronégatif que le carbone) : le carbone porte une charge partielle positive, c'est un site accepteur. Une première flèche courbe part d'un doublet non liant de l'oxygène de HO^- et pointe vers le carbone : une liaison C-O se forme. Une seconde flèche part du doublet de la liaison C-Br et pointe vers l'atome de brome : la liaison se rompt et le brome part avec le doublet, sous forme de Br^- . La charge est conservée : -1 à gauche, -1 à droite.

Interprétation des facteurs cinétiques. Le mécanisme éclaire les facteurs cinétiques : augmenter la concentration multiplie les chocs de chaque acte élémentaire ; élever la température rend plus de chocs efficaces ; un catalyseur remplace un acte difficile par plusieurs actes plus faciles.

Exemples résolus

Exemple 1 : suivi spectrophotométrique et vitesse

On étudie $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, avec $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ et les ions iodure et les ions H^+ en large excès. Le diiode, seule espèce colorée, est suivi par spectrophotométrie, ce qui donne :

t (min)	0	2	4	6	8	10	15	20	30
$[\text{I}_2] (\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	1,65	2,75	3,49	3,99	4,32	4,75	4,91	4,99

a) Quelle est la valeur finale de $[\text{I}_2]$? b) Déterminer $t_{1/2}$. c) La tangente à l'origine passe par le point (2,0 min ; $2,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). Calculer $v_{\text{app}}(\text{I}_2)$ à $t = 0$, puis $v_{\text{disp}}(\text{I}^-)$ au même instant.

Résolution. a) H_2O_2 est le réactif limitant (les autres sont en excès) et donne une mole de I_2 par mole : $[\text{I}_2]_{\text{f}} = 5,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, valeur vers laquelle tendent les mesures. b) On cherche l'instant où $[\text{I}_2] = 2,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$: entre 2 et 4 min. Interpolation : $2 + 2 \times (2,5 - 1,65)/(2,75 - 1,65) \approx 3,5 \text{ min}$. $t_{1/2} \approx 3,5 \text{ min}$. c) $v_{\text{app}}(\text{I}_2)(0) = (2,0 - 0)/(2,0 - 0) = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. D'après la stœchiométrie, $v_{\text{disp}}(\text{I}^-) = 2 \times v_{\text{app}}(\text{I}_2) = 2,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Exemple 2 : vérifier une loi d'ordre 1

La décomposition $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ est suivie à température constante :

t (s)	0	600	1 200	1 800	2 400
$[\text{N}_2\text{O}_5] (\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	20,0	14,8	11,0	8,1	6,0

a) Montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à N_2O_5 (vitesse $v = -d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt$). b) Calculer k et $t_{1/2}$.

Résolution. a) On calcule $\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$ (concentration en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) : 3,00 ; 2,69 ; 2,40 ; 2,09 ; 1,79. Les écarts successifs valent 0,31 ; 0,29 ; 0,31 ; 0,30 pour des intervalles égaux de 600 s : les points sont alignés, $\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$ décroît linéairement. **La loi est d'ordre 1.** b) Pente : $(1,79 - 3,00)/2 400 \approx -5,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, donc $k = 5,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. $t_{1/2} = \ln 2 / k = 0,693 / 5,0 \times 10^{-4} \approx 1,4 \times 10^3 \text{ s}$, soit environ 23 min. Vérification : à 1 200 s, $[\text{N}_2\text{O}_5] = 11,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ est un peu au-dessus de 10,0, cohérent avec $t_{1/2}$ légèrement supérieur à 1 200 s.

Exemple 3 : analyser un mécanisme

La dismutation du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions fer(III) suit le mécanisme : Étape 1 : $2 \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2 \text{H}^+$ Étape 2 : $2 \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ a) Écrire le bilan. b) Identifier le catalyseur et l'intermédiaire. c) De quel type de catalyse s'agit-il ?

Résolution. a) On additionne et on simplifie les espèces présentes des deux côtés (2Fe^{3+} , 2Fe^{2+} , 2H^+) : $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Les charges sont conservées dans chaque étape : $+6 = +4 + 2$ pour l'étape 1, $+4 + 2 = +6$ pour l'étape 2. b) Fe^{3+} est consommé à l'étape 1 et régénéré à l'étape 2 : c'est le **catalyseur**. Fe^{2+}

est formé à l'étape 1 et consommé à l'étape 2 : c'est l'**intermédiaire réactionnel**. (Les ions H^+ , formés puis consommés, n'apparaissent pas non plus dans le bilan.) c) Fe^{3+} et H_2O_2 sont tous deux en solution aqueuse : **catalyse homogène**.

Méthodes et pièges

- Méthode type pour une vitesse à un instant : trace la tangente, prends deux points éloignés sur la tangente (pas sur la courbe), calcule la pente et donne l'unité.
- N'oublie pas le signe moins dans la vitesse de disparition : une vitesse est positive.
- Divise par les coefficients stœchiométriques pour comparer les vitesses de deux espèces.
- $t_{1/2}$ se lit à la moitié de la valeur FINALE de $[P]$, pas à la moitié de la dernière valeur du tableau si la réaction n'est pas terminée.
- Pour tester l'ordre 1, trace $\ln[A]$ en fonction de t , pas $[A]$ en fonction de t : une courbe décroissante ne prouve rien.
- Ne confonds pas k (en s^{-1}) et $t_{1/2}$ (en s) : $t_{1/2} = \ln 2 / k$, la relation n'est valable que pour l'ordre 1.
- Un catalyseur ne change pas l'état final ni le rendement d'un équilibre : il fait gagner du temps.
- Intermédiaire : formé puis consommé. Catalyseur : consommé puis régénéré. Les deux sont absents du bilan.
- Une flèche courbe part toujours d'un doublet (non liant ou de liaison) et va vers un atome ou une liaison, jamais d'un atome nu vers un doublet.
- Vérifie la conservation des éléments et des charges dans chaque acte élémentaire.

Vers le PASS

En PASS, la cinétique sert d'abord à comprendre les enzymes : vitesse initiale, saturation du site actif, constante de Michaelis et inhibition sont étudiées en biochimie, et la notion de catalyseur sélectif devient celle d'enzyme spécifique d'un substrat. En chimie générale, tu étudieras les ordres 0, 1 et 2, la loi d'Arrhenius qui chiffre l'effet de la température par une énergie d'activation, et l'étape cinétiquement déterminante d'un mécanisme. La loi d'ordre 1 et la demi-vie se retrouvent aussi en pharmacologie (élimination d'un médicament, demi-vie plasmatique) et en physique (décroissance radioactive). Les QCM demandent souvent de passer de k à $t_{1/2}$, de reconnaître un ordre sur un graphe et d'identifier catalyseur et intermédiaire dans un mécanisme.

Suite en PASS : Cinétique chimique et méthodes expérimentales

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Classe ces transformations en lentes ou rapides : a) $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2 H_2O$; b) formation de la rouille sur un clou ; c) $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$; d) décoloration progressive d'une solution de permanganate par l'acide oxalique ; e) hydrolyse d'un ester à température ambiante.
2. Explique, à l'aide des chocs efficaces, chacune de ces observations : a) le lait se conserve plus longtemps au réfrigérateur ; b) on plonge un prélèvement dans l'eau glacée avant de le titrer ; c) la poudre de zinc réagit plus vite avec l'acide chlorhydrique qu'une plaque de zinc de même masse.

3. Pour la réaction $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$, la vitesse de disparition de N_2O_5 vaut $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à un instant donné. Calcule à cet instant les vitesses d'apparition de NO_2 et de O_2 .
4. Une réaction d'ordre 1 a pour constante de vitesse $k = 2,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. a) Calcule $t_{1/2}$. b) Quelle fraction du réactif reste-t-il au bout de $3 t_{1/2}$? c) Ce résultat dépend-il de la concentration initiale ?
5. On propose le mécanisme suivant : $\text{O}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$ puis $\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$. a) Écris le bilan. b) Identifie le catalyseur et l'intermédiaire réactionnel.

Niveau 2 : type bac

6. On suit la décoloration du cristal violet (noté CV^+) par les ions hydroxyde en large excès, par spectrophotométrie à une longueur d'onde où seul CV^+ absorbe :

t (min)	0	2	4	6	8	10
A	0,800	0,590	0,435	0,321	0,237	0,175

- a) Justifie que A est proportionnelle à $[\text{CV}^+]$. b) Montre que la réaction est d'ordre 1 par rapport à CV^+ . c) Calcule k. d) Calcule $t_{1/2}$. e) À quel instant l'absorbance vaut-elle 0,050 ?
7. On suit la concentration d'un produit P. La tangente à la courbe $[\text{P}] = f(t)$ à $t = 0$ passe par (0 ; 0) et (5,0 min ; $4,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). La tangente à $t = 10 \text{ min}$ passe par (0 ; $2,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) et (20 min ; $6,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).
 - a) Calcule $v_{\text{app}}(\text{P})$ à $t = 0$ et à $t = 10 \text{ min}$. b) Interprète l'évolution. c) La valeur finale est $[\text{P}]_{\text{f}} = 6,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on lit $[\text{P}] = 3,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $t = 4,2 \text{ min}$: que vaut $t_{1/2}$?
8. Une réaction d'ordre 1 a un temps de demi-réaction de 40 min à 20°C et de 20 min à 30°C .
 - a) Calcule k à chaque température. b) Établis l'expression de la durée t_{90} nécessaire pour consommer 90 % du réactif, puis calcule-la à 20°C et à 30°C . c) Quel facteur cinétique est mis en évidence ?
9. On réalise la dismutation de 100 mL de peroxyde d'hydrogène à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$. On recueille le dioxygène ; volume molaire des gaz $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - a) Calcule le volume maximal de dioxygène. b) Quel volume de dioxygène définit $t_{1/2}$? c) Quand on a recueilli 90 mL de dioxygène, quelle est la concentration restante en H_2O_2 ? d) On compare trois catalyseurs : des ions Fe^{3+} , un fil de platine, un morceau de navet (catalase). Nomme le type de catalyse de chacun.

Niveau 3 : vers le PASS

10. Après injection, la concentration plasmatique d'une molécule décroît selon une loi d'ordre 1, avec $C_0 = 8,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ et une demi-vie de 4,0 h.
 - a) Calcule k en h^{-1} . b) Calcule la concentration au bout de 10 h. c) Au bout de combien de temps la concentration passe-t-elle sous $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$?
11. La réaction $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{HO}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Br}^-$ se déroule en deux actes élémentaires : $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Br}^-$ (lent), puis $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{HO}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH}$ (rapide).
 - a) Vérifie que la somme redonne le bilan. b) Identifie l'intermédiaire réactionnel. c) Décris les flèches courbes de chaque étape. d) On admet que la vitesse globale est imposée par l'étape lente : de quelle concentration dépend-elle ? Quel ordre attend-on ?

12. On mesure la vitesse initiale de disparition d'un réactif A pour plusieurs concentrations initiales :

$[A]_0$ (mol·L ⁻¹)	0,020	0,050	0,100
v_0 (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)	$4,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$

a) Montre que la réaction est d'ordre 1 par rapport à A. b) Calcule k et $t_{1/2}$. c) Pour une autre réaction, on mesure $t_{1/2} = 50$ s avec $[B]_0 = 0,10$ mol·L⁻¹ et $t_{1/2} = 100$ s avec $[B]_0 = 0,05$ mol·L⁻¹. Cette réaction peut-elle être d'ordre 1 ? Justifie.

13. L'hydrolyse du saccharose, saccharose + eau → glucose + fructose, catalysée par les ions H⁺, suit une loi d'ordre 1 par rapport au saccharose avec $k = 3,6 \times 10^{-3}$ min⁻¹ dans les conditions de l'expérience.

a) Calcule $t_{1/2}$. b) Quel pourcentage du saccharose est hydrolysé au bout de 8,0 h ? c) On double la concentration en ions H⁺ ; on constate que k double. Que devient $t_{1/2}$? La quantité finale de glucose est-elle modifiée ? d) Que ferait une enzyme (l'invertase) à la place des ions H⁺ ?

Corrigés

1. a) **Rapide** (réaction acide-base). b) **Lente** (plusieurs jours). c) **Rapide** (précipitation instantanée). d) **Lente** (décoloration suivie à l'œil). e) **Lente**.

2. a) À basse température, l'agitation thermique est plus faible : moins de chocs, et une plus faible proportion de chocs efficaces ; les réactions de dégradation sont **ralenties**.

b) La trempe abaisse brutalement la température (et dilue) : la réaction devient très lente et la composition est **figée** pendant le titrage. c) La réaction a lieu à la surface du solide : la poudre offre une **surface de contact** bien plus grande, donc davantage de chocs entre H₃O⁺ et le zinc par unité de temps.

3. $(1/2) v_{\text{disp}}(\text{N}_2\text{O}_5) = (1/4) v_{\text{app}}(\text{NO}_2) = v_{\text{app}}(\text{O}_2)$.

$v_{\text{app}}(\text{NO}_2) = 2 \times 3,0 \times 10^{-5} = 6,0 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹·s⁻¹ ; $v_{\text{app}}(\text{O}_2) = 3,0 \times 10^{-5} / 2 = 1,5 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹·s⁻¹.

4. a) $t_{1/2} = \ln 2 / k = 0,693 / 2,3 \times 10^{-3} \approx 3,0 \times 10^2$ s (environ 5 min).

b) Après 3 $t_{1/2}$: $[A] = [A]_0 / 2^3 = [A]_0 / 8$, soit 12,5 %. c) **Non** : pour l'ordre 1, $t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$.

5. a) Somme : $\text{O}_3 + \text{Cl} + \text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2 + \text{Cl} + \text{O}_2$; après simplification, $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$.

b) Cl est consommé puis régénéré : **catalyseur**. ClO est formé puis consommé : **intermédiaire réactionnel**.

6. a) Loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon \times \ell \times [\text{CV}^+]$; seul CV⁺ absorbe, ε et ℓ sont constants : A est **proportionnelle** à $[\text{CV}^+]$.

b) Rapports successifs sur des intervalles de 2 min : $0,590/0,800 = 0,738$; $0,435/0,590 = 0,737$; $0,321/0,435 = 0,738$; $0,237/0,321 = 0,738$; $0,175/0,237 = 0,738$. Le facteur est constant : $A = A_0 \exp(-kt)$, donc $\ln A$ décroît linéairement. **Ordre 1**. c) $\exp(-2k) = 0,738$, donc $k = -\ln(0,738)/2 = 0,304/2 \approx 0,152$ min⁻¹. d) $t_{1/2} = 0,693 / 0,152 \approx 4,6$ min. e) $0,050 = 0,800 \exp(-kt)$, donc $t = \ln(0,800/0,050)/k = \ln 16 / 0,152 = 2,77/0,152 \approx 18$ min.

7. a) À $t = 0$: $v = 4,0/5,0 = 0,80$ mmol·L⁻¹·min⁻¹. À $t = 10$ min : $v = (6,2 - 2,2)/(20 - 0) = 0,20$ mmol·L⁻¹·min⁻¹.

b) La vitesse diminue car les réactifs sont consommés : leurs concentrations, facteur cinétique, baissent. c) $[P]_f / 2 = 3,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, atteint à $t = 4,2 \text{ min}$: $t_{1/2} = 4,2 \text{ min}$.

8. a) $k = \ln 2 / t_{1/2}$: à 20°C , $k = 0,693/40 \approx 1,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; à 30°C , $k = 0,693/20 \approx 3,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

b) Consommer 90 % : $[A] = 0,10 [A]_0$, donc $\exp(-k t_{90}) = 0,10$ et $t_{90} = \ln 10 / k$. À 20°C : $2,303/0,01733 \approx 1,3 \times 10^2 \text{ min}$; à 30°C : $\approx 66 \text{ min}$. c) La température : une hausse de 10°C double ici la constante de vitesse.

9. a) $n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,100 \times 0,100 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $n_{\text{max}}(\text{O}_2) = n_0/2 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $V_{\text{max}} = 5,00 \times 10^{-3} \times 24,0 = 0,120 \text{ L} = 120 \text{ mL}$.

b) $t_{1/2}$ correspond à $x = x_{\text{max}}/2$: $V(\text{O}_2) = 60 \text{ mL}$. c) $n(\text{O}_2) = 0,090/24,0 = 3,75 \times 10^{-3} \text{ mol}$; H_2O_2 consommé : $2 \times 3,75 \times 10^{-3} = 7,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$; restant : $2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$ dans $0,100 \text{ L}$, soit $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

d) Fe^{3+} : homogène ; platine : hétérogène ; navet (catalase) : enzymatique.

10. a) $k = \ln 2 / 4,0 \approx 0,17 \text{ h}^{-1}$ (0,173).

b) $10 \text{ h} = 2,5 t_{1/2}$: $C = 8,0 \times 2^{-2,5} = 8,0 \times 0,177 \approx 1,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. c) $8,0 / 1,0 = 8 = 2^3$: il faut 3 $t_{1/2}$, soit 12 h.

11. a) Somme : $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{HO}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Br}^- + (\text{CH}_3)_3\text{COH}$; après simplification, on retrouve $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{HO}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Br}^-$.

b) Le carbocation $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ est formé puis consommé : intermédiaire réactionnel. c) Étape 1 : une flèche part du doublet de la liaison C-Br et pointe vers Br, plus électronégatif ; la liaison se rompt, Br part avec le doublet (Br^-) et le carbone devient déficitaire (C^+). Étape 2 : une flèche part d'un doublet non liant de l'oxygène de HO^- et pointe vers le carbone chargé positivement ; la liaison C-O se forme.

d) L'étape lente ne fait intervenir que $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$: la vitesse dépend de $[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$ seulement, avec une loi attendue d'ordre 1 par rapport à ce réactif (et indépendante de $[\text{HO}^-]$).

12. a) $v_0/[A]_0 = 4,0 \times 10^{-4}/0,020 = 2,0 \times 10^{-2}$; $1,0 \times 10^{-3}/0,050 = 2,0 \times 10^{-2}$; $2,0 \times 10^{-3}/0,100 = 2,0 \times 10^{-2}$. Le rapport est constant : v_0 est proportionnelle à $[A]_0$, ordre 1.

b) $k = 2,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; $t_{1/2} = 0,693 / 2,0 \times 10^{-2} \approx 35 \text{ s}$. c) Pour une loi d'ordre 1, $t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration initiale. Ici $t_{1/2}$ double quand $[B]_0$ est divisée par deux : ce n'est pas un ordre 1.

13. a) $t_{1/2} = 0,693 / 3,6 \times 10^{-3} \approx 1,9 \times 10^2 \text{ min}$ (environ 3 h 13 min).

b) $8,0 \text{ h} = 480 \text{ min}$; fraction restante $\exp(-3,6 \times 10^{-3} \times 480) = \exp(-1,73) \approx 0,18$; hydrolysé : environ 82 %.

c) k double, donc $t_{1/2}$ est divisé par deux : $t_{1/2} \approx 96 \text{ min}$. Le catalyseur ne modifie pas l'état final : la quantité finale de glucose est inchangée. d) L'invertase est un catalyseur enzymatique, spécifique du saccharose : elle accélère l'hydrolyse, en général beaucoup plus que les ions H^+ , sans changer l'état final.



Transformations nucléaires et décroissance radioactive

COURS • C15 • TERMINALE

Spécialité de terminale, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	7
Méthodes et pièges	8
Vers le PASS	8
Exercices	9
Corrigés	10

Ce que tu dois savoir faire

- Décrire la composition d'un noyau à partir de sa notation symbolique (nombre de masse A en exposant, numéro atomique Z en indice) et reconnaître des isotopes.
- Exploiter le diagramme (N, Z) pour situer la vallée de stabilité et prévoir le type de radioactivité d'un noyau instable.
- Écrire l'équation d'une désintégration α , β^- ou β^+ et d'une émission γ en appliquant les lois de conservation.
- Établir et exploiter la loi de décroissance radioactive $N(t) = N_0 \exp(-\lambda t)$.
- Définir l'activité d'un échantillon, l'exprimer en becquerels et relier $A(t)$ à $N(t)$.
- Définir la demi-vie, établir $t_{1/2} = \ln 2 / \lambda$ et l'utiliser pour des calculs rapides en puissances de 2.
- Expliquer le principe d'une datation par radioactivité et déterminer un âge à partir de mesures d'activité.
- Citer des applications médicales des radio-isotopes et justifier le choix d'un isotope par sa demi-vie et son type d'émission.
- Connaître les unités de dose (gray, sievert) et les principes de radioprotection.

Cours

1. Le noyau atomique

Un atome est formé d'un **noyau** très petit (rayon de l'ordre de 10^{-15} m, soit cent mille fois moins que l'atome) entouré d'électrons. Le noyau contient des **nucléons** : les **protons**, de charge $+e$, et les **neutrons**, neutres. Les masses du proton et du neutron sont très voisines (environ $1,67 \times 10^{-27}$ kg) et environ 1 840 fois supérieures à celle de l'électron : presque toute la masse de l'atome est dans le noyau.

Un noyau se note par le symbole X de l'élément, précédé du **nombre de nucléons A** (nombre de masse) en exposant et du **nombre de protons Z** (numéro atomique, nombre de charge) en indice : $^{12}_6\text{C}$, $^{238}_{92}\text{U}$. Dans les écritures générales, on note simplement $X(A ; Z)$. Le nombre de neutrons est $N = A - Z$. Par exemple, le noyau $^{238}_{92}\text{U}$ contient 92 protons et $238 - 92 = 146$ neutrons.

Des **isotopes** sont des noyaux de même Z (même élément) mais de A différents, donc de nombres de neutrons différents. Le carbone possède ainsi les isotopes $^{12}_6\text{C}$ (98,9 % du carbone naturel), $^{13}_6\text{C}$ et $^{14}_6\text{C}$; ce dernier est radioactif. Des isotopes ont les mêmes propriétés chimiques, car celles-ci dépendent des électrons, donc de Z .

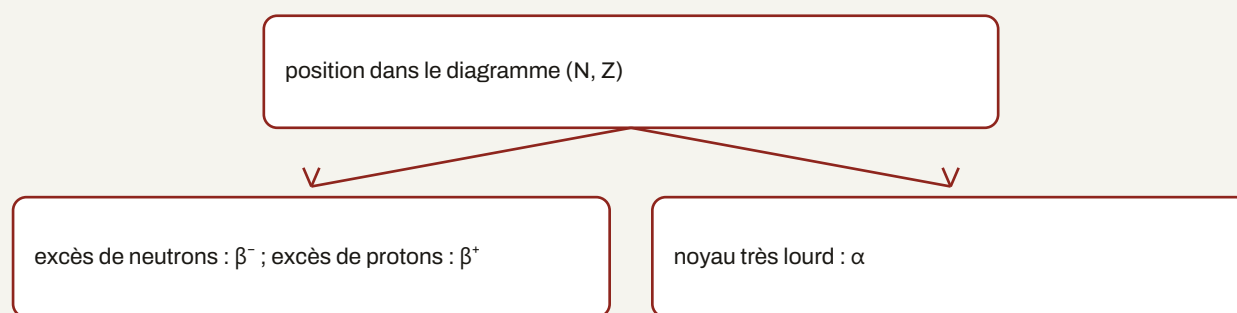
Cohésion du noyau. Les protons se repoussent par interaction électrique. La cohésion du noyau est assurée par l'**interaction forte**, attractive entre nucléons, très intense mais de très courte portée (de l'ordre de la taille du noyau). La stabilité d'un noyau dépend de l'équilibre entre ces deux interactions, donc de ses nombres de protons et de neutrons.

Diagramme (N, Z) et vallée de stabilité. En plaçant tous les noyaux connus dans un diagramme où l'on porte N en fonction de Z , les noyaux stables forment une bande étroite, la **vallée de stabilité**. Pour les noyaux légers (Z inférieur à 20 environ), elle suit la droite $N = Z$. Pour les noyaux plus lourds, elle s'incurve au-dessus de cette droite : il faut davantage de neutrons que de protons pour compenser la répulsion électrique. Au-delà de $Z = 83$ (bismuth), aucun noyau n'est stable.

La position d'un noyau instable par rapport à la vallée permet de prévoir son mode de désintégration :

- noyau **trop riche en neutrons** (au-dessus de la vallée) : radioactivité β^- ;
- noyau **trop riche en protons** (au-dessous de la vallée) : radioactivité β^+ ;
- noyau **trop lourd** (A supérieur à 200 environ) : radioactivité α .

Prévoir la désintégration d'un noyau instable



Deux branches distinctes • ce schéma ne relie pas les deux issues entre elles

2. Les radioactivités α , β^- , β^+ et l'émission γ

Un noyau **radioactif** est un noyau instable qui se transforme **spontanément** en un autre noyau, en émettant une particule et souvent un rayonnement. On parle de **désintégration**. Le noyau initial est le **noyau père**, celui qui est obtenu est le **noyau fils**.

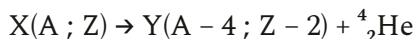
Lois de conservation (lois de Soddy). Au cours d'une transformation nucléaire, il y a conservation :

- du **nombre de nucléons** : la somme des A est la même avant et après ;

- de la **charge électrique** : la somme des Z est la même avant et après.

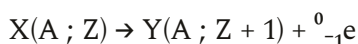
Ces deux lois suffisent pour compléter une équation de désintégration. Contrairement à une transformation chimique, une transformation nucléaire **change l'élément** : l'élément chimique n'est pas conservé.

Radioactivité α . Le noyau émet une particule α , c'est-à-dire un noyau d'hélium ${}^4_2\text{He}$:



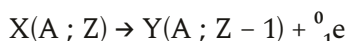
Exemple : ${}^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^4_2\text{He}$. Vérification : $238 = 234 + 4$ et $92 = 90 + 2$.

Radioactivité β^- . Un neutron du noyau se transforme en proton, avec émission d'un électron ${}^0_{-1}\text{e}$ (et d'un antineutrino, particule neutre de masse quasi nulle, souvent omise dans les équations au lycée) :



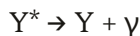
Exemple : ${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N} + {}^0_{-1}\text{e}$. Le nombre de nucléons ne change pas, Z augmente de 1. L'électron émis vient du noyau, pas du cortège électronique.

Radioactivité β^+ . Un proton se transforme en neutron, avec émission d'un **positon** ${}^0_1\text{e}$, antiparticule de l'électron, de même masse et de charge $+e$ (et d'un neutrino) :



Exemple : ${}^{18}_9\text{F} \rightarrow {}^{18}_8\text{O} + {}^0_1\text{e}$. Ce type concerne des noyaux artificiels, produits en cyclotron.

Émission γ . Après une désintégration, le noyau fils est souvent dans un **état excité**, noté avec un astérisque. Il se désexcite en émettant un **photon** γ , rayonnement électromagnétique de très haute énergie (de l'ordre du MeV, environ un million de fois l'énergie d'un photon visible) :



L'émission γ ne change ni A ni Z . Exemple : ${}^{60}_{27}\text{Co} \rightarrow {}^{60}_{28}\text{Ni} + {}^0_{-1}\text{e}$, puis ${}^{60}_{28}\text{Ni}^* \rightarrow {}^{60}_{28}\text{Ni} + \gamma$.

Désintégration	Particule émise	Variation de A	Variation de Z	Pouvoir de pénétration
α	noyau ${}^4_2\text{He}$	-4	-2	faible : arrêtée par une feuille de papier ou quelques cm d'air
β^-	électron ${}^0_{-1}\text{e}$	0	$+1$	moyen : arrêté par quelques mm d'aluminium
β^+	positon ${}^0_1\text{e}$	0	-1	le positon s'annihile très vite avec un électron
γ	photon	0	0	élevé : atténué par plusieurs cm de plomb ou du béton épais

Transformations provoquées et énergie. Les transformations nucléaires peuvent aussi être provoquées : **fission** d'un noyau lourd (uranium 235) frappé par un neutron, ou **fusion** de noyaux légers (dans les étoiles). Toutes obéissent aux mêmes lois de conservation. Elles libèrent des énergies de l'ordre du MeV par noyau, contre quelques eV par entité pour une réaction chimique, car la masse des

produits est légèrement inférieure à celle des réactifs (relation $E = \Delta m \times c^2$).

3. La loi de décroissance radioactive

Caractère aléatoire. On ne peut pas prévoir l'instant où un noyau donné va se désintégrer. La désintégration est **aléatoire** et **spontanée** : elle ne dépend ni de l'âge du noyau, ni de la température, ni de la pression, ni de la combinaison chimique dans laquelle se trouve l'atome. En revanche, pour un très grand nombre de noyaux identiques, le comportement global est parfaitement prévisible : c'est une loi **statistique**.

Chaque noyau d'une espèce donnée a une probabilité λ dt de se désintégrer pendant une durée dt très courte. La grandeur λ est la **constante radioactive**, caractéristique du noyau, en s^{-1} .

Mise en équation. Soit $N(t)$ le nombre de noyaux radioactifs présents à l'instant t . Pendant dt, le nombre de désintégrations est en moyenne $\lambda N(t) dt$, et N diminue d'autant :

$$dN = -\lambda N dt, \text{ soit } dN/dt = -\lambda N$$

C'est une équation différentielle du premier ordre, du type $y' = a y$ avec $a = -\lambda$. Ses solutions sont $N(t) = C \exp(-\lambda t)$. Avec $N(0) = N_0$:

$$N(t) = N_0 \times \exp(-\lambda t)$$

C'est la **loi de décroissance radioactive** : le nombre de noyaux radioactifs décroît exponentiellement. On définit aussi la **constante de temps** $\tau = 1/\lambda$: à $t = \tau$, $N = N_0/e$, soit environ 37 % de N_0 . La tangente à l'origine de la courbe $N(t)$ coupe l'axe des temps en $t = \tau$.

La loi est la même que celle d'une réaction chimique d'ordre 1 : λ joue le rôle de la constante de vitesse k .

4. L'activité d'un échantillon

L'**activité** A d'un échantillon est le nombre moyen de désintégrations qu'il subit par seconde :

$$A(t) = -dN/dt = \lambda \times N(t)$$

Elle s'exprime en **becquerels** (Bq) : 1 Bq = 1 désintégration par seconde. Comme A est proportionnelle à N :

$$A(t) = A_0 \times \exp(-\lambda t), \text{ avec } A_0 = \lambda N_0$$

L'activité est la grandeur que l'on mesure, avec un compteur Geiger ou un détecteur à scintillation : le détecteur compte les particules ou photons émis, et l'on corrige du **bruit de fond** (radioactivité naturelle ambiante, mesurée sans échantillon). Pour retrouver le nombre de noyaux, on utilise $N = A/\lambda$.

Ordres de grandeur : le corps humain a une activité d'environ 8 000 Bq (potassium 40 et carbone 14 surtout) ; un kilogramme de granite, environ 1 000 Bq ; une dose injectée pour une scintigraphie, quelques centaines de mégabecquerels.

5. Demi-vie

La **demi-vie** $t_{1/2}$ d'un noyau radioactif est la durée au bout de laquelle la moitié des noyaux initialement présents se sont désintégrés : $N(t_{1/2}) = N_0/2$.

Relation avec λ . $N_0 \exp(-\lambda t_{1/2}) = N_0/2$, donc $\exp(-\lambda t_{1/2}) = 1/2$, soit $\lambda t_{1/2} = \ln 2$:

$$t_{1/2} = \ln 2 / \lambda \approx 0,693 / \lambda$$

La demi-vie **ne dépend pas** de N_0 ni de l'instant de départ : au bout de chaque nouvelle demi-vie, le nombre de noyaux restants est encore divisé par deux. Après n demi-vies :

$$N = N_0 / 2^n \text{ et } A = A_0 / 2^n$$

Après 10 demi-vies, il reste 1/1 024, soit environ 0,1 % des noyaux : l'activité est souvent considérée comme négligeable.

Plus généralement, $N(t) = N_0 \times 2^{-t/t_{1/2}}$, écriture pratique pour les calculs.

Noyau	Désintégration	Demi-vie	Usage
Fluor 18	β^+	110 min	imagerie TEP
Technétium 99m	γ	6,0 h	scintigraphie
Iode 131	β^- et γ	8,0 jours	traitement de la thyroïde
Radon 222	α	3,8 jours	gaz naturel des sols granitiques
Cobalt 60	β^- et γ	5,3 ans	sources de rayonnement γ
Carbone 14	β^-	5 730 ans	datation archéologique
Potassium 40	β^- (principalement)	$1,25 \times 10^9$ ans	datation des roches
Uranium 238	α	$4,47 \times 10^9$ ans	datation des roches, âge de la Terre

Les demi-vies couvrent un domaine immense, de fractions de seconde à des milliards d'années.

Calculer avec la décroissance radioactive

1. identifier $t_{1/2}$ ou λ • 2. convertir les durées dans la même unité • 3. calculer $t/t_{1/2}$ • 4. appliquer $N = N_0 \times 2^{-t/t_{1/2}}$ ou $N = N_0 \exp(-\lambda t)$ • 5. revenir à l'activité par $A = \lambda N$

6. Datation par radioactivité

Principe. Si l'on connaît l'activité A_0 (ou le nombre de noyaux N_0) d'un échantillon à sa formation et son activité A aujourd'hui, la loi de décroissance donne la durée écoulée :

$$A = A_0 \exp(-\lambda t), \text{ donc } t = (1/\lambda) \times \ln(A_0/A) = (t_{1/2} / \ln 2) \times \ln(A_0/A)$$

Datation au carbone 14. Le carbone 14 est produit en permanence dans la haute atmosphère par l'action des neutrons cosmiques sur l'azote 14. Il s'intègre au dioxyde de carbone, puis aux êtres vivants par la photosynthèse et l'alimentation. Tant qu'un organisme vit, il échange du carbone avec son milieu : la proportion de carbone 14 dans son carbone reste constante, égale à celle de l'atmosphère, ce qui correspond à une activité d'environ 0,23 Bq par gramme de carbone. À sa mort, les échanges cessent : le carbone 14 n'est plus renouvelé et son activité décroît avec une demi-vie de 5 730 ans. On compare l'activité par gramme de carbone de l'échantillon à celle d'un organisme vivant.

Domaine de validité. Une méthode de datation n'est utilisable que si la durée à mesurer est du même ordre de grandeur que la demi-vie : trop courte, l'activité n'a presque pas changé ; trop longue, elle est devenue trop faible pour être mesurée. Le carbone 14 permet de dater jusqu'à 40 000 à 50 000 ans environ, et ne concerne que des restes d'êtres vivants (bois, os, tissus, charbon). Pour les roches, on utilise des noyaux de très longue demi-vie (potassium 40, uranium 238) en comparant les quantités de noyaux père et fils.

L'hypothèse de base, la constance de la teneur en carbone 14 de l'atmosphère au cours du temps, n'est qu'approximative ; on corrige les âges par des courbes d'étalonnage.

7. Applications médicales

Imagerie (diagnostic). On injecte un **traceur** : une molécule qui se fixe sur l'organe étudié, marquée par un isotope radioactif. Comme les isotopes ont les mêmes propriétés chimiques, la molécule marquée suit le même chemin que la molécule ordinaire. Un détecteur externe repère le rayonnement et reconstitue une image du fonctionnement de l'organe.

- **Scintigraphie** : le technétium ^{99m} émet des photons γ , qui traversent les tissus et sont détectés par une caméra. Sa demi-vie de 6,0 h suffit pour l'examen tout en limitant l'exposition.
- **Tomographie par émission de positons (TEP)** : le fluor 18, fixé sur une molécule analogue du glucose, émet des positons. Chaque positon s'annihile avec un électron voisin en produisant **deux photons γ** de même énergie (511 keV) émis dans des directions opposées ; leur détection simultanée localise l'émission. Les cellules qui consomment beaucoup de glucose, comme certaines cellules tumorales, apparaissent nettement.

Thérapie. On utilise des rayonnements pour détruire des cellules ciblées :

- **radiothérapie externe** : faisceaux de rayons X ou γ dirigés vers une tumeur (le cobalt 60 a longtemps servi, remplacé aujourd'hui surtout par des accélérateurs) ;
- **curiethérapie** : sources radioactives placées au contact de la tumeur ;
- **radiothérapie interne vectorisée** : l'iode 131, émetteur β^- , se fixe dans la thyroïde, où ses électrons, peu pénétrants, déposent leur énergie localement.

Le choix d'un isotope médical repose sur trois critères : le **type d'émission** (γ ou β^+ pour voir de l'extérieur, β^- ou α pour agir localement), une **demi-vie** courte mais compatible avec la préparation et l'examen, et la **chimie** de l'élément (fixation sur l'organe visé).

8. Effets biologiques et radioprotection

Les rayonnements α , β , γ sont **ionisants** : ils arrachent des électrons aux atomes et aux molécules qu'ils traversent, ce qui peut endommager les cellules, notamment l'ADN. Les effets dépendent de l'énergie reçue, de sa répartition dans le temps et de la nature du rayonnement.

Grandeurs de dose.

- La **dose absorbée** D est l'énergie reçue par unité de masse de matière : $D = E/m$, en **gray** ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$).
- La **dose efficace**, en **sievert (Sv)**, tient compte du type de rayonnement et de la sensibilité des organes exposés : à dose absorbée égale, un rayonnement α est environ 20 fois plus nocif qu'un rayonnement β ou γ (facteur de pondération 20 contre 1).

L'exposition moyenne d'une personne en France est de l'ordre de 4,5 mSv par an, d'origine naturelle (radon, rayonnement cosmique, sols, aliments) et médicale. La réglementation limite l'exposition ajoutée par les activités humaines à 1 mSv par an pour le public (hors exposition médicale et naturelle) et à 20 mSv par an pour les travailleurs exposés.

Principes de radioprotection. Toute exposition doit être **justifiée** (le bénéfice attendu dépasse le risque), **optimisée** (aussi faible que raisonnablement possible) et **limitée** (respect des valeurs réglementaires). En pratique, on se protège d'une source par trois moyens :

- le **temps** : réduire la durée d'exposition ;
- la **distance** : s'éloigner de la source, l'exposition diminuant rapidement avec la distance ;
- l'**écran** : interposer un matériau adapté (plexiglas pour les β , plomb ou béton pour les γ).

Exposition externe et interne. Une source α placée à l'extérieur du corps est peu dangereuse, car la couche superficielle de la peau arrête les particules. Inhalée ou ingérée, elle devient au contraire très dangereuse, car elle dépose toute son énergie dans les tissus voisins : c'est le cas du radon, gaz radioactif issu des sols granitiques, qui s'accumule dans les pièces mal aérées. Les sources γ , très pénétrantes, posent surtout un problème d'exposition externe.

Se protéger d'une source radioactive

temps : réduire la durée

distance : s'éloigner

écran : papier pour α , aluminium ou plexiglas pour β , plomb ou béton pour γ

Repères complémentaires, sans séquence causale

Exemples résolus

Exemple 1 : écrire des équations de désintégration

Écrire les équations de désintégration : a) du phosphore $^{32}_{15}\text{P}$, émetteur β^- ; b) du radium 226 ($^{226}_{88}\text{Ra}$), émetteur α ; c) du carbone 11 ($^{11}_6\text{C}$), émetteur β^+ . Données : Z = 5 (B), 6 (C), 7 (N), 16 (S), 84 (Po), 86 (Rn).

Résolution. a) β^- : on émet $^0_{-1}\text{e}$. Conservation de A : $32 = A + 0$, donc $A = 32$; de Z : $15 = Z - 1$, donc $Z = 16$, soufre. $^{32}_{15}\text{P} \rightarrow ^{32}_{16}\text{S} + ^0_{-1}\text{e}$. b) α : on émet ^4_2He . $A = 226 - 4 = 222$; $Z = 88 - 2 = 86$, radon. $^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow ^{222}_{86}\text{Rn} + ^4_2\text{He}$. c) β^+ : on émet $^0_{+1}\text{e}$. $A = 11$; $Z = 6 - 1 = 5$, bore. $^{11}_6\text{C} \rightarrow ^{11}_5\text{B} + ^0_{+1}\text{e}$.

Exemple 2 : datation d'un charbon de bois

Un charbon de bois découvert dans une grotte a une activité de 0,060 Bq par gramme de carbone. Un bois vivant a une activité de 0,230 Bq par gramme de carbone. $t_{1/2}(^{14}\text{C}) = 5\,730$ ans. Déterminer l'âge du charbon.

Résolution. L'activité par gramme décroît selon $A = A_0 \exp(-\lambda t)$ depuis la mort de l'arbre, avec $\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$. $t = (t_{1/2} / \ln 2) \times \ln(A_0/A) = (5\,730 / 0,693) \times \ln(0,230/0,060)$. $0,230/0,060 = 3,83$; $\ln 3,83 = 1,344$; 5

$730/0,693 = 8\,267$ ans. $t = 8\,267 \times 1,344 \approx 1,11 \times 10^4$ ans, soit environ 11 000 ans. Contrôle : $A/A_0 = 0,060/0,230 \approx 0,26$, légèrement supérieur à $1/4 = (1/2)^2$: l'âge est un peu inférieur à $2 t_{1/2} = 11\,460$ ans. Cohérent.

Exemple 3 : préparation d'une dose de fluor 18

Un laboratoire prépare à 7 h 00 une dose de fluor 18 d'activité 800 MBq. L'injection a lieu à 9 h 00. $t_{1/2}({}^{18}\text{F}) = 110$ min. a) Calculer l'activité au moment de l'injection. b) Calculer le nombre de noyaux de fluor 18 injectés. c) Quelle activité reste-t-il 24 h après la préparation ?

Résolution. a) Durée : $t = 120$ min, soit $t/t_{1/2} = 120/110 = 1,09$. $A = 800 \times 2^{-1,09} = 800 \times 0,469 \approx 376$ MBq. b) $\lambda = \ln 2 / t_{1/2} = 0,693 / (110 \times 60 \text{ s}) = 1,05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. $N = A/\lambda = 3,76 \times 10^8 / 1,05 \times 10^{-4} \approx 3,6 \times 10^{12}$ noyaux. c) $24 \text{ h} = 1\,440$ min, soit $1\,440/110 = 13,1$ demi-vies. $A = 800 \times 2^{-13,1} \approx 800 \times 1,15 \times 10^{-4} \approx 0,09$ MBq, soit environ 9×10^4 Bq : l'activité a été divisée par près de 9 000. La demi-vie courte limite la durée de l'exposition, mais impose de produire le fluor 18 près du lieu d'examen.

Méthodes et pièges

- Méthode type : écris l'équation de désintégration en vérifiant séparément la conservation de A et celle de Z, puis identifie l'élément fils par son Z.
- Pour un calcul de décroissance, vérifie d'abord si la durée est un nombre entier de demi-vies : la division par 2^n est alors immédiate.
- Mets t et $t_{1/2}$ dans la même unité ; pour calculer $A = \lambda N$, exprime λ en s^{-1} afin d'obtenir des becquerels.
- Ne confonds pas « la moitié des noyaux restent après $t_{1/2}$ » avec « tous les noyaux ont disparu après $2 t_{1/2}$ » : il en reste un quart.
- L'électron β^- vient de la transformation d'un neutron dans le noyau, pas du cortège électronique.
- Ne confonds pas noyau et atome : les équations nucléaires ne font pas intervenir les électrons du cortège, et les charges ne sont pas notées sur les noyaux.
- L'émission γ ne change pas l'élément : A et Z restent identiques.
- La demi-vie ne dépend ni de la quantité initiale, ni de la température, ni de l'état chimique.
- Pour une datation, l'âge mesuré doit être de l'ordre de quelques demi-vies : vérifie toujours la cohérence avec un calcul en puissances de 2.

Vers le PASS

En PASS, la radioactivité est approfondie en biophysique : énergie de liaison et défaut de masse, filiations radioactives et équilibres entre père et fils (le générateur molybdène 99 / technétium 99m), capture électronique et conversion interne, interactions des rayonnements avec la matière (effet photoélectrique, effet Compton, atténuation exponentielle des photons, couche de demi-atténuation), et dosimétrie. La période effective d'un radiopharmaceutique combine la demi-vie physique et l'élimination biologique, ce qui réutilise directement la loi exponentielle de ce chapitre. Les QCM portent souvent sur l'écriture d'une désintégration, un calcul d'activité en puissances de 2 et le choix d'un écran de protection.

Suite en PASS : Radioactivité, interactions et dosimétrie

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

- Donne le nombre de protons, de neutrons et de nucléons des noyaux $^{14}_6\text{C}$, $^{12}_6\text{C}$, $^{131}_{53}\text{I}$, $^{127}_{53}\text{I}$ et $^{235}_{92}\text{U}$.
Lesquels sont isotopes ? Justifie.
- Complète les équations à l'aide des lois de conservation (Z : He 2, Th 90, Ra 88, Pb 82, Po 84) :
a) $^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow \dots + {}^4_2\text{He}$; b) $^{234}_{90}\text{Th} \rightarrow {}^{234}_{91}\text{Pa} + \dots$; c) $^{210}_{84}\text{Po} \rightarrow \dots + {}^4_2\text{He}$.
- Identifie le type de désintégration : a) $^{40}_{19}\text{K} \rightarrow {}^{40}_{20}\text{Ca} + ?$; b) $^{210}_{84}\text{Po} \rightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + ?$; c) $^{22}_{11}\text{Na} \rightarrow {}^{22}_{10}\text{Ne} + ?$
- L'iode 131 a une demi-vie de 8,0 jours. a) Quelle fraction d'un échantillon reste-t-il au bout de 24 jours ? b) Au bout de combien de jours l'activité est-elle divisée par 16 ?
- Un échantillon contient $1,0 \times 10^{15}$ noyaux d'iode 131 ($t_{1/2} = 8,0$ jours). a) Calcule λ en s^{-1} . b) Calcule l'activité de l'échantillon.

Niveau 2 : type bac

- Un patient reçoit une gélule d'iode 131 d'activité 3,7 GBq ($t_{1/2} = 8,0$ jours).
a) Écris l'équation de la désintégration β^- de $^{131}_{53}\text{I}$ (Z du xénon : 54). b) Calcule l'activité au bout de 16 jours. c) Au bout de combien de temps l'activité devient-elle inférieure à 37 MBq ? d) Le noyau fils est formé dans un état excité : que se passe-t-il ensuite ?
- Une poutre de bois d'un site néolithique a une activité par gramme de carbone égale à 58 % de celle d'un bois vivant. $t_{1/2}({}^{14}\text{C}) = 5\,730$ ans.
a) Explique pourquoi l'activité d'un être vivant reste constante et pourquoi elle diminue après sa mort. b) Calcule l'âge de la poutre. c) Peut-on dater par le carbone 14 un fossile de 200 000 ans ? Justifie par un calcul.
- Pour une scintigraphie, on injecte 500 MBq de technétium 99m ($t_{1/2} = 6,0$ h, $M \approx 99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, émetteur γ pur ; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).
a) Écris l'équation de la désintégration ${}^{99}_{43}\text{Tc} \rightarrow {}^{99}_{43}\text{Tc} + \dots$ b) Calcule l'activité au bout de 24 h. c) Calcule le nombre de noyaux injectés puis leur masse. d) Pourquoi choisit-on un émetteur γ de demi-vie de quelques heures ?
- Radioprotection.
a) Classe les rayonnements α , β^- et γ par pouvoir de pénétration croissant et indique pour chacun un écran adapté. b) Un manipulateur de 70 kg reçoit une dose absorbée de 2,0 mGy sur tout le corps : quelle énergie a-t-il absorbée ? c) Cite les trois moyens pratiques de se protéger d'une source. d) Pourquoi le radon, émetteur α , est-il préoccupant alors que les α sont arrêtés par une feuille de papier ?

Niveau 3 : vers le PASS

- Dans une pièce fermée et non ventilée, l'activité volumique du radon 222 ($t_{1/2} = 3,8$ jours) vaut $300 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$; on suppose qu'aucun radon n'est plus apporté.
a) Écris l'équation de la désintégration α du radon 222 (Z = 86 ; Z du polonium : 84). b) Calcule l'activité volumique au bout de 10 jours. c) Calcule le nombre de noyaux de radon par mètre cube au départ.

11. L'uranium 238 se transforme en plomb 206 ($^{206}_{82}\text{Pb}$), stable, par une suite de désintégrations α et β^- . Détermine le nombre de désintégrations α et β^- de cette famille radioactive.
12. Caractère statistique.
- a) Quelle est la probabilité qu'un noyau donné de fluor 18 ($t_{1/2} = 110$ min) existe encore au bout de 330 min ? b) Calcule la probabilité qu'il se désintègre pendant une seconde donnée. c) Un échantillon contient 1 000 noyaux. Combien en restera-t-il en moyenne au bout de 220 min ? Pourquoi le résultat réel peut-il différer légèrement ? d) Pourquoi la loi de décroissance est-elle très bien vérifiée pour un échantillon de 10^{12} noyaux ?
13. Un détecteur mesure le nombre de désintégrations par minute d'un échantillon d'un radio-isotope inconnu, bruit de fond de 50 coups par minute déjà retranché :

t (min)	0	10	20	30	40
comptage (min^{-1})	8 000	5 040	3 175	2 000	1 260

- a) Montre que la décroissance est exponentielle. b) Détermine la demi-vie. c) Calcule λ en min^{-1} . d) Qu'aurait-on obtenu en oubliant de retrancher le bruit de fond, pour les mesures tardives ?

Corrigés

1. $^{14}_6\text{C}$: 6 protons, 8 neutrons, 14 nucléons. $^{12}_6\text{C}$: 6, 6, 12. $^{131}_{53}\text{I}$: 53, 78, 131. $^{127}_{53}\text{I}$: 53, 74, 127. $^{235}_{92}\text{U}$: 92, 143, 235.

Isotopes : $^{14}_6\text{C}$ et $^{12}_6\text{C}$ (même $Z = 6$), $^{131}_{53}\text{I}$ et $^{127}_{53}\text{I}$ (même $Z = 53$) ; ils ne diffèrent que par leur nombre de neutrons.

2. a) $A = 226 - 4 = 222$, $Z = 88 - 2 = 86$: $^{222}_{86}\text{Rn}$.

b) $A : 234 = 234 + A$, donc $A = 0$; $Z : 90 = 91 + Z$, donc $Z = -1$: $^0_{-1}\text{e}$ (désintégration β^-). c) $A = 210 - 4 = 206$, $Z = 84 - 2 = 82$: $^{206}_{82}\text{Pb}$.

3. a) A conservé, Z augmente de 1 : particule $^0_{-1}\text{e}$, β^- .

b) A diminue de 4, Z de 2 : particule ^4_2He , α . c) A conservé, Z diminue de 1 : particule ^0_1e , β^+ .

4. a) 24 jours = 3 $t_{1/2}$: il reste 1/8, soit 12,5 %.

b) $16 = 2^4$: il faut 4 $t_{1/2}$, soit 32 jours.

5. a) $t_{1/2} = 8,0 \times 24 \times 3\,600 = 6,91 \times 10^5$ s ; $\lambda = 0,693 / 6,91 \times 10^5 \approx 1,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

b) $A = \lambda N = 1,0 \times 10^{-6} \times 1,0 \times 10^{15} = 1,0 \times 10^9 \text{ Bq}$.

6. a) $^{131}_{53}\text{I} \rightarrow ^{131}_{54}\text{Xe} + ^0_{-1}\text{e}$ ($A : 131 = 131 + 0$; $Z : 53 = 54 - 1$).

b) 16 jours = 2 $t_{1/2}$: $A = 3,7 / 4 \approx 0,93 \text{ GBq}$. c) $3,7 \text{ GBq} / 37 \text{ MBq} = 100$. $2^{t/t_{1/2}} = 100$, donc $t = t_{1/2} \times \ln 100 / \ln 2 = 8,0 \times 4,605 / 0,693 \approx 53 \text{ jours}$. d) Le xénon excité se désexcite en émettant un photon γ : $^{131}_{54}\text{Xe}^* \rightarrow ^{131}_{54}\text{Xe} + \gamma$.

7. a) Vivant, l'organisme échange sans cesse du carbone avec l'atmosphère, dont la teneur en ^{14}C est constante : les noyaux désintégrés sont remplacés et l'activité par gramme reste constante. Après la mort, plus aucun renouvellement : l'activité décroît selon la loi exponentielle.

b) $t = (t_{1/2} / \ln 2) \times \ln(A_0/A) = 8\,267 \times \ln(1/0,58) = 8\,267 \times 0,545 \approx 4,5 \times 10^3 \text{ ans}$. c) 200 000 ans représentent $200\,000 / 5\,730 \approx 35$ demi-vies : $A/A_0 = 2^{-35} \approx 3 \times 10^{-11}$. **Activité indécélable** : la datation au carbone 14

est impossible.

8. a) ${}^{99}_{43}\text{Tc} \rightarrow {}^{99}_{43}\text{Tc} + \gamma$ (A et Z inchangés).

b) $24 \text{ h} = 4 \text{ t}\frac{1}{2}$: $A = 500 / 16 \approx 31 \text{ MBq}$. c) $\lambda = 0,693 / (6,0 \times 3\,600) = 3,21 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $N = A/\lambda = 5,00 \times 10^8 / 3,21 \times 10^{-5} \approx 1,6 \times 10^{13} \text{ noyaux}$. $n = N/N_A = 2,59 \times 10^{-11} \text{ mol}$; $m = n \times M \approx 2,6 \times 10^{-9} \text{ g}$, soit **2,6 ng** : une masse infime suffit. d) Les photons γ traversent les tissus et sont détectés à l'extérieur. Une demi-vie de quelques heures laisse le temps de l'examen tout en faisant décroître rapidement l'activité, donc l'exposition.

9. a) Pénétration croissante : $\alpha < \beta^- < \gamma$. Écrans : feuille de papier pour α , quelques millimètres d'aluminium ou de plexiglas pour β^- , plomb ou béton épais pour γ .

b) $E = D \times m = 2,0 \times 10^{-3} \times 70 = 0,14 \text{ J}$. c) **Temps** (réduire la durée), **distance** (s'éloigner), **écran** (s'abriter derrière un matériau adapté). d) Le radon est un gaz : il est **inhale**. Les particules α émises dans les poumons déposent toute leur énergie dans les tissus voisins, sans écran possible ; elles sont en outre environ 20 fois plus nocives que les γ à dose absorbée égale.

10. a) ${}^{222}_{86}\text{Rn} \rightarrow {}^{218}_{84}\text{Po} + {}^4_2\text{He}$.

b) $A = 300 \times 2^{-10/3,8} = 300 \times 2^{-2,63} \approx 300 \times 0,161 \approx 48 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$. c) $\lambda = 0,693 / (3,8 \times 86\,400) = 2,11 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; $N = A/\lambda = 300 / 2,11 \times 10^{-6} \approx 1,4 \times 10^8 \text{ noyaux par m}^3$.

11. Seules les désintégrations α changent A, de 4 à chaque fois : nombre de $\alpha = (238 - 206)/4 = 8$. Ces 8 désintégrations abaissent Z de 16 : $92 - 16 = 76$. Pour arriver à Z = 82, il faut augmenter Z de 6, chaque β^- l'augmentant de 1 : **6 désintégrations β^-** .

Bilan : ${}^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + 8 {}^4_2\text{He} + 6 {}^0_{-1}\text{e}$ (A : $238 = 206 + 32$; Z : $92 = 82 + 16 - 6$).

12. a) $330 \text{ min} = 3 \text{ t}\frac{1}{2}$: probabilité de survie $(1/2)^3 = 1/8 = 0,125$.

b) $\lambda = 0,693 / 6\,600 \text{ s} = 1,05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: la probabilité de désintégration pendant une seconde vaut $\lambda \times 1 \text{ s} \approx 1,05 \times 10^{-4}$. c) $220 \text{ min} = 2 \text{ t}\frac{1}{2}$: en moyenne **250 noyaux**. Le phénomène est aléatoire : le nombre réel fluctue autour de la moyenne (d'environ une quinzaine de noyaux ici). d) Les fluctuations relatives diminuent quand le nombre de noyaux augmente : pour 10^{12} noyaux, elles sont négligeables et la loi moyenne est suivie avec une excellente précision.

13. a) Rapports successifs sur 10 min : $5\,040/8\,000 = 0,630$; $3\,175/5\,040 = 0,630$; $2\,000/3\,175 = 0,630$; $1\,260/2\,000 = 0,630$. Le facteur est constant sur des intervalles égaux : **décroissance exponentielle**.

b) Le comptage est divisé par 4 en 30 min ($8\,000 \rightarrow 2\,000$), soit 2 demi-vies en 30 min : **$t\frac{1}{2} = 15 \text{ min}$** . c) $\lambda = \ln 2 / t\frac{1}{2} = 0,693 / 15 \approx 4,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (vérification : $\exp(-0,0462 \times 10) = 0,630$). d) Sans correction, les mesures tardives, faibles, seraient trop grandes de 50 coups par minute : la décroissance apparaîtrait plus lente et la **demi-vie serait surestimée**.

Sens d'évolution d'un système et équilibre chimique

COURS • C16 • TERMINALE

Spécialité de terminale, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	7
Méthodes et pièges	8
Vers le PASS	9
Exercices	9
Corrigés	10

Ce que tu dois savoir faire

- Calculer un taux d'avancement final à partir de l'avancement final et de l'avancement maximal.
- Distinguer une transformation totale d'une transformation non totale et interpréter l'état d'équilibre comme un état dynamique.
- Écrire l'expression du quotient de réaction Q_p pour une équation donnée, en phase aqueuse, avec un solide ou avec le solvant.
- Savoir que la constante d'équilibre K ne dépend que de la température et qu'à l'équilibre $Q_p, \text{éq} = K$.
- Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système en comparant Q_p, i à K .
- Prévoir l'effet d'un ajout de réactif, d'un retrait de produit ou d'une dilution sur un système à l'équilibre.
- Déterminer la composition d'un système à l'équilibre à partir de K et d'un tableau d'avancement.
- Écrire l'équation de dissolution d'un solide ionique et l'expression de son produit de solubilité K_s .
- Relier solubilité s et K_s , et prévoir l'apparition d'un précipité.
- Exploiter une mesure de pH ou de conductivité pour déterminer K ou τ .

Cours

1. Transformations totales et non totales

Une transformation chimique est modélisée par une réaction dont l'équation indique les proportions dans lesquelles les réactifs disparaissent et les produits apparaissent. Le **tableau d'avancement** permet de suivre les quantités de matière en fonction de l'**avancement** x (en mol).

L'**avancement maximal** x_{max} est la valeur de x pour laquelle au moins un réactif, le **réactif limitant**, est entièrement consommé. C'est une valeur théorique, calculée à partir de l'état initial.

L'**avancement final** x_f est la valeur effectivement atteinte quand le système n'évolue plus. On le détermine par une mesure (pH, conductivité, absorbance, masse de précipité).

- Si $x_f = x_{\max}$, la transformation est dite **totale** : le réactif limitant a disparu.
- Si $x_f < x_{\max}$, la transformation est dite **non totale** (on dit aussi limitée) : réactifs et produits coexistent à l'état final.

On définit le **taux d'avancement final** :

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

C'est un nombre sans unité, compris entre 0 et 1, souvent exprimé en pourcentage. Une transformation est considérée comme totale si τ est très proche de 1 (en pratique $\tau > 0,99$ selon la précision des mesures).

Exemple court : on introduit $1,0 \times 10^{-3}$ mol d'acide éthanóique dans 100 mL d'eau. L'avancement maximal de la réaction avec l'eau est $x_{\max} = 1,0 \times 10^{-3}$ mol. Une mesure de pH donne $x_f = 4,0 \times 10^{-5}$ mol. Alors $\tau = 0,040$: seulement 4,0 % des molécules d'acide ont réagi avec l'eau.

Pour signaler qu'une transformation est non totale, on écrit l'équation avec une double flèche $\rightleftharpoons$. La réaction peut se faire dans le sens direct (de gauche à droite) et dans le sens inverse (de droite à gauche).

2. L'état d'équilibre : un état dynamique

Quand une transformation non totale atteint son état final, les quantités de matière ne varient plus. Ce n'est pas pour autant un état figé. À l'échelle microscopique, des chocs efficaces continuent de se produire dans les deux sens :

- des réactifs se transforment en produits (sens direct) ;
- des produits se transforment en réactifs (sens inverse).

À l'état final, les deux sens ont la **même vitesse** : autant d'entités sont formées que consommées par unité de temps. Les concentrations restent constantes. On parle d'**état d'équilibre dynamique**.

Justification : au début, la concentration des réactifs est grande, donc la vitesse dans le sens direct est grande ; celle des produits est nulle, donc la vitesse dans le sens inverse est nulle. Au fil du temps, la première diminue et la seconde augmente, jusqu'à leur égalité. On peut le vérifier par marquage isotopique : si l'on ajoute à un équilibre une espèce marquée, on la retrouve peu à peu dans les autres espèces, alors que les quantités globales ne changent pas.



Atteinte de l'équilibre

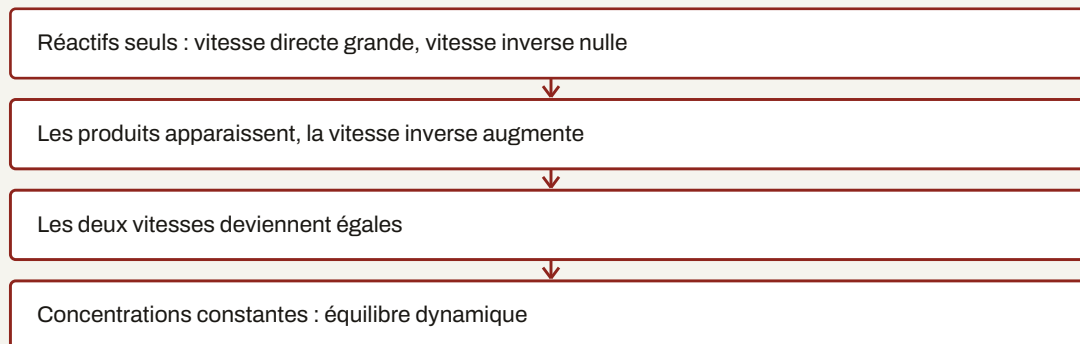
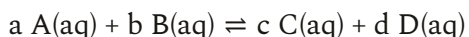


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

3. Le quotient de réaction Q_r

Pour une réaction d'équation générale en solution aqueuse



on définit le **quotient de réaction** dans un état quelconque du système :

$$Q_r = ([C]^c \times [D]^d) / ([A]^a \times [B]^b)$$

où les concentrations sont exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et divisées par la concentration standard $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le quotient Q_r est donc **sans unité**. Par convention, on écrit simplement $[A]$ pour $[A]/c^\circ$.

Règles d'écriture, à connaître parfaitement :

- Les produits sont au numérateur, les réactifs au dénominateur.
- Chaque concentration est élevée à la puissance de son nombre stœchiométrique.
- Le **solvant** (l'eau, notée $\text{H}_2\text{O}(l)$) n'apparaît pas : sa contribution vaut 1.
- Les **solides** (s) n'apparaissent pas : leur contribution vaut 1.
- Les espèces dissoutes (aq) apparaissent par leur concentration.

Exemples :

- $\text{CH}_3\text{COOH}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq)$: $Q_r = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$.
- $\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{Cu}(s)$: $Q_r = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$.
- $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$: $Q_r = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$.

Le quotient Q_r dépend de l'état du système : il varie au cours de la transformation. Dans l'état initial, on le note $Q_{r,i}$. Il dépend aussi de la façon dont on écrit l'équation : si l'on inverse l'équation, Q_r devient $1/Q_r$; si l'on multiplie tous les nombres stœchiométriques par 2, Q_r est élevé au carré.

Remarque : dans le cas d'une réaction en solvant non aqueux où l'eau est un produit et non le solvant (estérification), l'eau figure dans Q_r . Si la somme des nombres stœchiométriques est la même de chaque côté, le volume se simplifie et Q_r peut s'écrire avec les quantités de matière.

4. La constante d'équilibre K

Dans l'état d'équilibre, le quotient de réaction prend une valeur particulière notée Q_{eq} . L'expérience montre que cette valeur ne dépend pas de l'état initial : pour une équation donnée, elle ne dépend que de la **température**. On l'appelle **constante d'équilibre K** :

$$Q_{\text{eq}} = K(T)$$

Conséquences :

- K est sans unité.
- K ne dépend ni des concentrations initiales ni du volume ni de la présence d'un catalyseur. Un **catalyseur** accélère l'atteinte de l'équilibre (il accélère les deux sens) mais ne modifie pas K ni la composition finale.
- Modifier la température modifie K, donc l'état d'équilibre.
- Pour des réactions acido-basiques, la constante d'équilibre de la réaction d'un acide avec l'eau est la **constante d'acidité** K_a , avec $pK_a = -\log K_a$. Pour l'autoprotolyse de l'eau, $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$, on a $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$ à 25 °C.

Ordre de grandeur et taux d'avancement : plus K est grand, plus l'équilibre est déplacé vers les produits. En pratique, une réaction de constante $K > 10^4$ est souvent quasi totale, et une réaction de constante $K < 10^{-4}$ ne se produit presque pas. Mais le **taux d'avancement final dépend aussi de l'état initial** (concentrations, proportions) : pour une même valeur de K, τ change si l'on dilue ou si l'on met un réactif en excès. Les seuils 10^4 et 10^{-4} sont des repères, pas des lois.

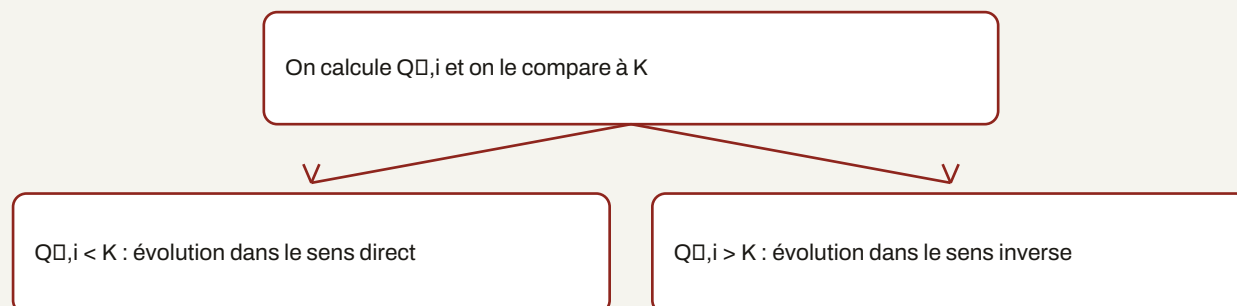
Exemple court : l'acide éthanoïque a pour $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ à 25 °C. Dans une solution de concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, τ vaut environ 4 % ; dans une solution 100 fois plus diluée, τ vaut environ 34 %. Même K, τ différent.

5. Critère d'évolution spontanée

Un système hors équilibre évolue spontanément de façon que son quotient de réaction tende vers K. On compare donc Q_{eq} à K :

- Si $Q_{\text{eq}} < K$: Q_{eq} doit augmenter. Le numérateur (produits) doit croître et le dénominateur (réactifs) diminuer : le système évolue dans le **sens direct**.
- Si $Q_{\text{eq}} > K$: Q_{eq} doit diminuer, le système évolue dans le **sens inverse**.
- Si $Q_{\text{eq}} = K$: le système est déjà à l'équilibre, il n'évolue pas (macroscopiquement).

Critère d'évolution spontanée



Deux branches distinctes • ce schéma ne relie pas les deux issues entre elles

Cas particulier : si un réactif est absent au départ ($Q_{\square,i}$ infini) le système ne peut évoluer que dans le sens où ce réactif est formé. Si un produit est absent ($Q_{\square,i} = 0$), le système évolue dans le sens direct.

Ce critère est général. Il sert pour les réactions acido-basiques, d'oxydoréduction (fonctionnement des piles), de précipitation et d'estérification. Il ne dit rien de la **vitesse** : un système peut évoluer spontanément dans le sens direct de façon si lente que rien ne s'observe à notre échelle de temps (on parle de blocage cinétique).

6. Déplacement d'un état d'équilibre

Un système à l'équilibre vérifie $Q_{\square} = K$. Si l'on modifie une concentration sans changer la température, $Q_{\square}$ change mais K reste le même : le système n'est plus à l'équilibre et évolue de nouveau jusqu'à ce que $Q_{\square} = K$. On dit que l'équilibre est **déplacé**.

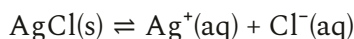
Méthode : calculer l'effet de la perturbation sur $Q_{\square}$, puis appliquer le critère.

- **Ajout d'un réactif** : le dénominateur augmente, $Q_{\square}$ diminue et devient inférieur à K . Évolution dans le sens direct : on consomme une partie du réactif ajouté et l'on forme des produits.
- **Ajout d'un produit** : $Q_{\square}$ augmente, $Q_{\square} > K$, évolution dans le sens inverse.
- **Retrait d'un produit** (distillation, précipitation, dégagement gazeux, complexation) : $Q_{\square}$ diminue, évolution dans le sens direct. C'est le moyen le plus efficace pour rendre une transformation quasi totale.
- **Dilution** : toutes les concentrations sont divisées par le même facteur. L'effet sur $Q_{\square}$ dépend des nombres stœchiométriques. Pour $\text{HA(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{A}^{\text{-}}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, $Q_{\square} = \frac{[\text{A}^{\text{-}}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$: une dilution d'un facteur 10 divise $Q_{\square}$ par 10, donc $Q_{\square} < K$ et l'acide se dissocie davantage. C'est pourquoi τ augmente quand on dilue un acide faible.
- **Mise en excès d'un réactif** dès l'état initial : x_{max} est fixé par l'autre réactif, et la condition $Q_{\square,\text{eq}} = K$ impose un avancement plus proche de x_{max} . Le taux d'avancement final augmente.
- **Changement de température** : K change. Le sens du déplacement dépend de la réaction ; on l'établit expérimentalement en lycée.

Ces résultats traduisent une tendance générale : un système à l'équilibre soumis à une perturbation évolue dans le sens qui modère cette perturbation.

7. Dissolution et produit de solubilité

Quand on introduit un solide ionique dans l'eau, il se dissout en ions. Exemple :



Tant que tout le solide se dissout, il n'y a pas d'équilibre : la dissolution est totale. Si l'on ajoute assez de solide, il en reste une partie non dissoute : la solution est **saturée**, et le solide est en équilibre avec ses ions. La constante de cet équilibre est le **produit de solubilité** K_s :

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}$$

Le solide n'apparaît pas dans l'expression (contribution égale à 1). Comme toute constante d'équilibre, K_s est sans unité et ne dépend que de la température. On utilise aussi $\text{p}K_s = -\log K_s$. Exemples à 25 °C : $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$; $K_s(\text{PbI}_2)$ de l'ordre de 10^{-8} ; $K_s(\text{CaF}_2)$ de l'ordre de 10^{-11} .

La **solubilité** s d'un solide est la quantité maximale de solide qu'on peut dissoudre par litre de solution (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), à une température donnée. On l'exprime aussi en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (solubilité massique = $s \times M$).

Relation entre s et K_s dans l'eau pure, à partir de l'équation :

- Type AB, par exemple AgCl : $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s$, donc $K_s = s^2$ et $s = \sqrt{K_s}$.
- Type AB₂, par exemple PbI₂(s) $\rightleftharpoons$ Pb²⁺(aq) + 2 I⁻(aq) : $[\text{Pb}^{2+}] = s$ et $[\text{I}^-] = 2s$, donc $K_s = s \times (2s)^2 = 4s^3$.
- Type A₂B, par exemple Ag₂CrO₄ : $[\text{Ag}^+] = 2s$ et $[\text{CrO}_4^{2-}] = s$, donc $K_s = 4s^3$.

Attention : comparer les K_s ne permet de comparer les solubilités que pour des solides de même type (même formule générale).

Prévoir une précipitation. On mélange deux solutions contenant des ions susceptibles de former un solide. On calcule le quotient de réaction de la dissolution, $Q_{\text{R}} = [\text{Ag}^+]_i \times [\text{Cl}^-]_i$, avec les concentrations juste après mélange (en tenant compte de la dilution) :

- si $Q_{\text{R}} < K_s$, la solution n'est pas saturée : pas de précipité ;
- si $Q_{\text{R}} > K_s$, la dissolution évolue dans le sens inverse : il se forme un **précipité** jusqu'à ce que $Q_{\text{R}} = K_s$;
- si $Q_{\text{R}} = K_s$, la solution est tout juste saturée.

Effet d'ion commun. Dans une solution contenant déjà des ions Cl⁻ (par exemple NaCl à 0,10 mol·L⁻¹), la solubilité de AgCl diminue : $[\text{Ag}^+] = s'$ et $[\text{Cl}^-] \approx 0,10$, d'où $s' = K_s / 0,10 = 1,8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, environ 7 000 fois moins que dans l'eau pure. C'est un déplacement d'équilibre : l'ajout du produit Cl⁻ fait évoluer la dissolution dans le sens inverse.

Facteurs de la solubilité. La solubilité dépend de la température (le plus souvent elle augmente quand T augmente), de la présence d'ions communs et du pH lorsque l'un des ions a des propriétés acido-basiques (un carbonate ou un hydroxyde se dissout mieux en milieu acide, car H₃O⁺ consomme l'anion et déplace la dissolution dans le sens direct).



Déplacer une dissolution

Ion commun ajouté : solubilité diminuée

Ion consommé par un acide ou un complexant : solubilité augmentée

Température modifiée : K_s modifié

Dilution d'une solution saturée : du solide se dissout

Repères complémentaires, sans séquence causale

8. Déterminer K et τ par la mesure

Deux mesures sont courantes au lycée.

Par pH-métrie. Pour un acide HA de concentration apportée c , on mesure le pH. On en déduit $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10^{\text{puissance}(-\text{pH})}$. Le tableau d'avancement dans un volume V donne $[\text{A}^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ (en négligeant l'autoprotolyse de l'eau) et $[\text{HA}]_{\text{eq}} = c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$. Alors :

$$\tau = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} / c \text{ et } K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2 / (c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}})$$

Par conductimétrie. La conductivité σ d'une solution vaut $\sigma = \sum \lambda_i [\text{X}_i]$, où λ_i est la conductivité molaire ionique de l'ion X_i (loi de Kohlrausch, valable en solution diluée). Avec $[\text{X}_i]$ en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, λ_i en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ et σ en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. Pour un acide faible : $\sigma = (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{A}^-)) \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$, ce qui donne $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$, puis τ et K . Attention à la conversion : $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1\,000 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

À retenir : Q décrit l'état actuel du système, K décrit l'état d'équilibre. La comparaison des deux donne le sens d'évolution, jamais la vitesse.

Exemples résolus

Exemple 1 : taux d'avancement et constante d'acidité de l'acide éthanóïque

Énoncé : on prépare une solution d'acide éthanóïque de concentration apportée $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Son pH, mesuré à 25°C , vaut 3,4. a) Écrire l'équation de la réaction de l'acide avec l'eau et l'expression de Q . b) Calculer le taux d'avancement final. c) Calculer la constante d'équilibre K_a et le $\text{p}K_a$.

Résolution : a) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$. L'eau est le solvant, elle n'apparaît pas : $Q = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$. b) $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10^{\text{puissance}(-3,4)} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 3,98 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Si la réaction était totale, on aurait $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{max}} = c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (l'eau est en excès).

Comme le volume est le même, $\tau = x_f / x_{\text{max}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} / c = 3,98 \times 10^{-4} / 1,0 \times 10^{-2} = 0,040$. $\tau = 4,0\%$: la transformation est très limitée. c) À l'équilibre, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 3,98 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 1,0 \times 10^{-2} - 3,98 \times 10^{-4} = 9,60 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $K_a = (3,98 \times 10^{-4})^2 / 9,60 \times 10^{-3} = 1,585 \times 10^{-7} / 9,60 \times 10^{-3} = 1,7 \times 10^{-5}$, d'où $\text{p}K_a = 4,8$. C'est cohérent avec la valeur tabulée (4,76) compte tenu de la précision du pH, donné avec un seul chiffre après la virgule.

Exemple 2 : sens d'évolution et composition finale d'une estérification

Énoncé : la réaction acide éthanoïque + éthanol $\rightleftharpoons$ éthanoate d'éthyle + eau a pour constante $K = 4,0$ à la température de l'expérience. Tous les constituants sont liquides et miscibles, l'eau n'est pas le solvant. Un mélange contient initialement 1,0 mol d'acide, 1,0 mol d'alcool, 0,50 mol d'ester et 0,50 mol d'eau. a) Dans quel sens le système évolue-t-il ? b) Déterminer la composition à l'équilibre.

Résolution : a) L'équation est $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Il y a deux espèces de chaque côté, avec des coefficients égaux à 1 : le volume V se simplifie, et $Q_{\text{P}} = (n(\text{ester}) \times n(\text{eau})) / (n(\text{acide}) \times n(\text{alcool}))$. $Q_{\text{P},i} = (0,50 \times 0,50) / (1,0 \times 1,0) = 0,25$. Comme $Q_{\text{P},i} = 0,25 < K = 4,0$, le système évolue dans le sens direct : il se forme de l'ester. b) Tableau d'avancement : $n(\text{acide}) = n(\text{alcool}) = 1,0 - x$; $n(\text{ester}) = n(\text{eau}) = 0,50 + x$. À l'équilibre : $(0,50 + x)^2 / (1,0 - x)^2 = 4,0$. Les deux membres étant positifs ($0 < x < 1,0$), on prend la racine carrée : $(0,50 + x) / (1,0 - x) = 2,0$, soit $0,50 + x = 2,0 - 2,0x$, donc $3,0x = 1,5$ et $x = 0,50$ mol. Composition : **0,50 mol d'acide, 0,50 mol d'alcool, 1,0 mol d'ester, 1,0 mol d'eau**. Vérification : $Q_{\text{P},\text{eq}} = (1,0 \times 1,0) / (0,50 \times 0,50) = 4,0 = K$.

Exemple 3 : solubilité du chlorure d'argent et test de précipitation

Énoncé : à 25 °C, $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$. $M(\text{AgCl}) = 143,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. a) Calculer la solubilité de AgCl dans l'eau pure, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ puis en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. b) On mélange 10,0 mL de nitrate d'argent à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10,0 mL de chlorure de sodium à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Observe-t-on un précipité ? c) Calculer la solubilité de AgCl dans une solution de chlorure de sodium à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Résolution : a) $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$. Dans l'eau pure, $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s$, donc $K_s = s^2$ et $s = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Solubilité massique : $s \times M = 1,34 \times 10^{-5} \times 143,4 = 1,9 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, soit environ 2 mg par litre. b) Après mélange, le volume total est 20,0 mL : chaque concentration est divisée par 2. $[\text{Ag}^+]_i = [\text{Cl}^-]_i = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. $Q_{\text{P}} = (5,0 \times 10^{-4})^2 = 2,5 \times 10^{-7}$. Comme $Q_{\text{P}} > K_s$, la dissolution évolue dans le sens inverse : **un précipité blanc de AgCl se forme**. c) $[\text{Cl}^-] \approx 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (la quantité apportée par AgCl est négligeable) et $[\text{Ag}^+] = s'$. $K_s = s' \times 0,10$ donc $s' = 1,8 \times 10^{-10} / 0,10 = 1,8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'hypothèse $s' \ll 0,10$ est vérifiée. La solubilité est divisée par environ 7 000 : effet d'ion commun.

Méthodes et pièges

- Méthode type : écris l'équation, écris Q_{P} (produits au numérateur, puissances = nombres stœchiométriques), calcule $Q_{\text{P},i}$, compare à K , conclus sur le sens, puis fais un tableau d'avancement pour l'état final.
- N'écris jamais l'eau solvant ni un solide dans Q_{P} . Mais si l'eau est un produit dans un milieu non aqueux (estérification), elle y figure.
- Ne confonds pas Q_{P} (variable, dépend de l'état) et K (fixe à température donnée).
- Ne conclus pas « K grand donc $\tau = 1$ » sans calcul : τ dépend aussi des concentrations initiales. Inversement, ne dis pas « τ dépend de K seulement ».
- Lors d'un mélange de solutions, recalcule toutes les concentrations avec le volume total avant de calculer Q_{P} .
- Pour un solide de type AB_2 ou A_2B , $K_s = 4s^3$ et non s^2 : n'oublie ni le coefficient 2 dans la concentration ni l'exposant 2.
- Ne compare deux solubilités par leurs K_s que si les solides sont du même type.

- Un catalyseur ne déplace pas l'équilibre : il ne modifie ni K ni τ , seulement la durée pour atteindre l'état final.
- Le critère d'évolution ne dit rien de la vitesse : « évolution spontanée » ne veut pas dire « évolution rapide ».
- Pour une racine carrée dans une équation d'équilibre, vérifie que l'avancement trouvé est compris entre 0 et $x_{\max}$.

Vers le PASS

En PASS, le quotient de réaction et la constante d'équilibre sont reliés à l'enthalpie libre de réaction : $\Delta \square G = \Delta \square G^\circ + RT \ln Q$, et $K = \exp(-\Delta \square G^\circ / RT)$. Le critère « $Q < K$ donc sens direct » devient « $\Delta \square G < 0$ donc évolution spontanée ». On étudie aussi l'effet quantitatif de la température sur K (relation de van 't Hoff), les équilibres acido-basiques en milieu biologique (tampon bicarbonate du sang), la solubilité des sels de calcium (calculs rénaux, minéralisation osseuse et dentaire) et les équilibres de fixation d'un ligand sur une protéine, qui obéissent exactement à la même logique de constante d'équilibre.

Suite en PASS : Thermodynamique et équilibres chimiques

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Écrire l'expression du quotient de réaction pour chacune des réactions suivantes. a) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$. b) $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$. c) $\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq})$. d) $2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$.
2. Une transformation a un avancement maximal $x_{\max} = 2,0 \times 10^{-3}$ mol et un avancement final $x_f = 1,5 \times 10^{-3}$ mol. a) Calculer le taux d'avancement final. b) La transformation est-elle totale ?
3. Une réaction a pour constante $K = 1,0 \times 10^3$ à 25 °C. Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système pour lequel : a) $Q_i = 25$; b) $Q_i = 5,0 \times 10^3$; c) $Q_i = 1,0 \times 10^3$; d) l'un des produits est absent dans l'état initial.
4. La solubilité du fluorure de calcium CaF_2 dans l'eau pure vaut $s = 2,1 \times 10^{-4}$ mol·L⁻¹ à 25 °C. a) Écrire l'équation de dissolution. b) Exprimer K_s en fonction de s . c) Calculer K_s et pK_s .
5. On dissout de l'acide méthanoïque HCOOH dans l'eau, à la concentration apportée $c = 0,10$ mol·L⁻¹. Le pH mesuré vaut 2,38. Calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ puis le taux d'avancement final.

Niveau 2 : type bac

6. Reprendre la solution de l'exercice 5. a) Écrire l'équation de la réaction et le tableau d'avancement pour un volume $V = 1,0$ L. b) Calculer les concentrations à l'équilibre de HCOOH et de HCOO^- . c) En déduire K_a et pK_a . d) On dilue la solution 10 fois. Montrer, sans calcul de pH, que le taux d'avancement final augmente.
7. On mélange 1,0 mol d'acide éthanoïque et 2,0 mol d'éthanol. Constante de l'estérification : $K = 4,0$. a) Calculer le taux d'avancement final. b) Le comparer au taux obtenu avec un mélange équimolaire de 1,0 mol de chaque réactif. c) Citer une autre méthode pour augmenter le taux d'avancement.
8. On mélange 20,0 mL d'une solution de nitrate de plomb à $2,0 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹ et 30,0 mL d'une solution d'iodure de potassium à $4,0 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹. On donne $K_s(\text{PbI}_2) = 1,0 \times 10^{-8}$ et $M(\text{PbI}_2) = 461,0$

- $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Observe-t-on un précipité jaune de PbI_2 ? b) Calculer la solubilité de PbI_2 dans l'eau pure, en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puis en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. c) Calculer sa solubilité dans une solution d'iodure de potassium à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
9. Une solution d'ammoniac de concentration apportée $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a un pH de 10,6 à 25°C .
a) Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac NH_3 avec l'eau et l'expression de Q_{P} . b) Calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ éq puis $[\text{HO}^-]$ éq ($K_e = 1,0 \times 10^{-14}$). c) Calculer le taux d'avancement final. d) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.
10. Les ions fer(III) et thiocyanate forment un ion complexe rouge : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$. Un système est à l'équilibre. Prévoir l'évolution de la couleur dans chacun des cas, en justifiant par Q_{P} : a) ajout de quelques gouttes de solution concentrée de Fe^{3+} ; b) ajout d'ions fluorure F^- , qui forment avec Fe^{3+} un complexe incolore très stable ; c) dilution d'un facteur 2 par ajout d'eau.

Niveau 3 : vers le PASS

11. On considère l'équilibre $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, de constante $K = 3,2$ à 25°C . On prépare un mélange contenant de la poudre d'argent en excès et les ions Ag^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , chacun à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. a) Dans quel sens le système évolue-t-il ? b) Calculer les concentrations des ions à l'équilibre.
12. Une solution contient des ions chlorure à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et des ions chromate CrO_4^{2-} à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On y ajoute progressivement des ions Ag^+ , sans variation notable de volume. $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$; $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \times 10^{-12}$. a) Calculer la concentration en Ag^+ à partir de laquelle chaque précipité apparaît. b) Lequel apparaît en premier ? c) Quelle proportion des ions chlorure reste en solution quand le précipité rouge de Ag_2CrO_4 commence à se former ? Conclure sur l'intérêt de cette méthode pour doser les chlorures.
13. Vrai ou faux ? Justifier chaque réponse. a) La constante d'équilibre d'une réaction dépend des concentrations initiales. b) Si l'on écrit l'équation dans le sens inverse, la constante devient $1/K$. c) Pour une réaction de constante $K = 10^4$, le taux d'avancement final vaut exactement 1. d) L'ajout d'un catalyseur augmente le taux d'avancement final. e) Le sel AgCl ($K_s = 1,8 \times 10^{-10}$) est plus soluble dans l'eau pure que Ag_2CrO_4 ($K_s = 1,1 \times 10^{-12}$).

Corrigés

1. On place les produits au numérateur, les réactifs au dénominateur, chaque concentration à la puissance de son nombre stœchiométrique, sans l'eau solvant ni les solides.
- a) $Q_{\text{P}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$ (l'eau est le solvant). b) $Q_{\text{P}} = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$ (Zn et Cu sont solides). c) $Q_{\text{P}} = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2$ (le solide n'apparaît pas, pas de dénominateur). d) $Q_{\text{P}} = [\text{Fe}^{2+}]^2 \times [\text{I}_2] / ([\text{Fe}^{3+}]^2 \times [\text{I}^-]^2)$.
2. a) $\tau = x_f / x_{\text{max}} = 1,5 \times 10^{-3} / 2,0 \times 10^{-3} = 0,75$, soit 75 %.
- b) $\tau < 1$: **la transformation n'est pas totale** ; à l'état final, il reste 25 % de l'avancement possible non réalisé, réactifs et produits coexistent.
3. On compare $Q_{\text{P},i}$ à $K = 1,0 \times 10^3$.
- a) $25 < K$: **sens direct**. b) $5,0 \times 10^3 > K$: **sens inverse**. c) $Q_{\text{P},i} = K$: **le système est déjà à l'équilibre**, pas d'évolution macroscopique. d) Un produit absent donne $Q_{\text{P},i} = 0 < K$: **sens direct**.
4. a) $\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^-(\text{aq})$.

b) Pour une mole de solide dissous on obtient 1 mol de Ca^{2+} et 2 mol de F^- : $[\text{Ca}^{2+}] = s$ et $[\text{F}^-] = 2s$. $K_s = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{F}^-]^2 = s \times (2s)^2 = 4s^3$. c) $s^3 = (2,1 \times 10^{-4})^3 = 9,26 \times 10^{-12}$; $K_s = 4 \times 9,26 \times 10^{-12} = 3,7 \times 10^{-11}$. $\text{p}K_s = -\log(3,7 \times 10^{-11}) = 10,4$.

5. $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10$ puissance $(-2,38) = 4,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'eau est en excès, l'acide est limitant : si la réaction était totale, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ vaudrait $c = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $\tau = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} / c = 4,17 \times 10^{-3} / 0,10 = 0,042$, soit 4,2 % : l'acide méthanoïque est un acide faible.

6. a) $\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$. Pour $V = 1,0 \text{ L}$: état initial $n(\text{HCOOH}) = 0,10 \text{ mol}$, eau en excès, 0 mol de HCOO^- et de H_3O^+ (on néglige l'autoprotolyse). État final : $n(\text{HCOOH}) = 0,10 - x_f$; $n(\text{HCOO}^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = x_f$, avec $x_f = 4,17 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (exercice 5). $x_{\text{max}} = 0,10 \text{ mol}$.

b) $[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 4,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} = 0,10 - 0,00417 = 9,58 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) $K_a = (4,17 \times 10^{-3})^2 / 9,58 \times 10^{-2} = 1,739 \times 10^{-5} / 9,58 \times 10^{-2} = 1,8 \times 10^{-4}$; $\text{p}K_a = -\log(1,8 \times 10^{-4}) = 3,7$ (valeur tabulée : 3,75). d) Juste après la dilution, toutes les concentrations sont divisées par 10. $Q_{\square} = [\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HCOOH}]$ est multiplié par $(1/10 \times 1/10) / (1/10) = 1/10$. On avait $Q_{\square} = K_a$, on a maintenant $Q_{\square} = K_a/10 < K_a$: le système évolue dans le sens direct, l'acide se dissocie davantage, τ augmente.

7. a) Tableau : acide $1,0 - x$; alcool $2,0 - x$; ester x ; eau x . L'acide est limitant : $x_{\text{max}} = 1,0 \text{ mol}$. Le volume se simplifie (coefficients égaux). À l'équilibre : $x^2 / ((1,0 - x)(2,0 - x)) = 4,0$, soit $x^2 = 4,0 \times (2,0 - 3,0x + x^2) = 8,0 - 12x + 4,0x^2$, d'où $3,0x^2 - 12x + 8,0 = 0$. Discriminant : $144 - 96 = 48$; $\sqrt{48} = 6,93$. Solutions : $x = (12 - 6,93)/6,0 = 0,845 \text{ mol}$ ou $x = (12 + 6,93)/6,0 = 3,15 \text{ mol}$. La seconde dépasse x_{max} : on garde $x_f = 0,845 \text{ mol}$. $\tau = 0,845 / 1,0 = 0,85$, soit 85 %.

b) Mélange équimolaire : $x^2 / (1,0 - x)^2 = 4,0$ donne $x / (1,0 - x) = 2,0$, soit $x = 2/3 = 0,67 \text{ mol}$ et $\tau = 67$ %. L'excès d'alcool fait passer τ de 67 % à 85 % : déplacement de l'équilibre dans le sens direct. c) Éliminer un produit au fur et à mesure, par exemple l'eau (appareil de Dean-Stark) ou l'ester par distillation : $Q_{\square}$ diminue, l'équilibre est déplacé dans le sens direct.

8. a) Volume total : 50,0 mL. $[\text{Pb}^{2+}]_i = 2,0 \times 10^{-3} \times 20,0 / 50,0 = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $[\text{I}^-]_i = 4,0 \times 10^{-3} \times 30,0 / 50,0 = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour $\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq})$: $Q_{\square} = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2 = 8,0 \times 10^{-4} \times (2,4 \times 10^{-3})^2 = 8,0 \times 10^{-4} \times 5,76 \times 10^{-6} = 4,6 \times 10^{-9}$. $Q_{\square} < K_s$: pas de précipité.

b) $K_s = 4s^3$ donc $s^3 = 2,5 \times 10^{-9}$ et $s = \sqrt[3]{2,5 \times 10^{-9}} = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1,357 \times 10^{-3}$). Solubilité massique : $1,357 \times 10^{-3} \times 461,0 = 0,63 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. c) $[\text{I}^-] \approx 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Pb}^{2+}] = s'$. $K_s = s' \times (0,10)^2$ donc $s' = 1,0 \times 10^{-8} / 1,0 \times 10^{-2} = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Hypothèse vérifiée ($2s' \ll 0,10$). La solubilité est divisée par plus de 1 000 (effet d'ion commun).

9. a) $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$; $Q_{\square} = [\text{NH}_4^+] \times [\text{HO}^-] / [\text{NH}_3]$.

b) $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10$ puissance $(-10,6) = 2,5 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 1,0 \times 10^{-14} / 2,51 \times 10^{-11} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) Si la réaction était totale, $[\text{HO}^-]$ vaudrait c . $\tau = 3,98 \times 10^{-4} / 1,0 \times 10^{-2} = 0,040$, soit 4,0 %. d) $[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 3,98 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = 1,0 \times 10^{-2} - 3,98 \times 10^{-4} = 9,60 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $K = (3,98 \times 10^{-4})^2 / 9,60 \times 10^{-3} = 1,7 \times 10^{-5}$.

10. $Q_{\square} = [\text{FeSCN}^{2+}] / ([\text{Fe}^{3+}] \times [\text{SCN}^-])$ et, à l'équilibre, $Q_{\square} = K$.

a) Le dénominateur augmente : $Q_{\square} < K$, évolution dans le sens direct, formation de FeSCN^{2+} : la couleur rouge s'intensifie. b) Les ions F^- consomment Fe^{3+} : $[\text{Fe}^{3+}]$ diminue, $Q_{\square} > K$, évolution dans le sens inverse, FeSCN^{2+} disparaît : la solution se décolore. c) Toutes les concentrations sont divisées par 2 : $Q_{\square}$ est multiplié par $(1/2) / (1/2 \times 1/2) = 2$. $Q_{\square} = 2K > K$: évolution dans le sens inverse, une partie du complexe se dissocie. La couleur pâlit, à la fois par dilution et par ce déplacement.

11. a) $Q_{\square} = [\text{Fe}^{3+}] / ([\text{Ag}^+] \times [\text{Fe}^{2+}])$ (l'argent solide n'apparaît pas). $Q_{\square,i} = 0,10 / (0,10 \times 0,10) = 10$. $Q_{\square,i} = 10 > K = 3,2$: **évolution dans le sens inverse** : l'argent est oxydé par Fe^{3+} (possible car l'argent solide est présent).

b) Notons y l'avancement volumique dans le sens inverse : $[\text{Fe}^{3+}] = 0,10 - y$; $[\text{Ag}^+] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,10 + y$. À l'équilibre : $(0,10 - y) / (0,10 + y)^2 = 3,2$, soit $0,10 - y = 3,2 \times (0,010 + 0,20y + y^2) = 0,032 + 0,64y + 3,2y^2$. D'où $3,2y^2 + 1,64y - 0,068 = 0$. Discriminant : $1,64^2 + 4 \times 3,2 \times 0,068 = 2,6896 + 0,8704 = 3,56$; $\sqrt{3,56} = 1,887$. Racine positive : $y = (-1,64 + 1,887) / 6,4 = 0,0386 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On obtient $[\text{Fe}^{3+}] = 0,061 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Ag}^+] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,139 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Vérification : $0,0614 / (0,1386)^2 = 0,0614 / 0,01921 = 3,2 = K$.

12. a) AgCl précipite quand $[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$ atteint K_s : $[\text{Ag}^+] = 1,8 \times 10^{-10} / 1,0 \times 10^{-2} = 1,8 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ag_2CrO_4 précipite quand $[\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}]$ atteint K_s : $[\text{Ag}^+] = \sqrt{(1,1 \times 10^{-12} / 1,0 \times 10^{-2})} = \sqrt{1,1 \times 10^{-10}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

b) Il faut beaucoup moins d'ions Ag^+ pour atteindre la saturation de AgCl : **AgCl précipite en premier**, bien que son K_s soit plus grand (les deux solides ne sont pas du même type). c) Quand Ag_2CrO_4 commence à précipiter, $[\text{Ag}^+] = 1,05 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et la solution est toujours saturée en AgCl : $[\text{Cl}^-] = 1,8 \times 10^{-10} / 1,05 \times 10^{-5} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Proportion restante : $1,7 \times 10^{-5} / 1,0 \times 10^{-2} = 1,7 \times 10^{-3}$, soit **0,17 %**. Plus de 99,8 % des chlorures ont précipité quand apparaît la couleur rouge : le chromate sert d'**indicateur de fin de dosage** des chlorures par les ions argent (méthode de Mohr).

13. a) **Faux** : K ne dépend que de la température (pour une équation donnée).

b) **Vrai** : le quotient de l'équation inverse est l'inverse du quotient, à l'équilibre il vaut $1/K$. c) **Faux** : à l'équilibre, réactifs et produits coexistent, donc $\tau < 1$ strictement ; τ est très proche de 1 si les concentrations le permettent, mais sa valeur dépend aussi de l'état initial. d) **Faux** : un catalyseur accélère les deux sens de la réaction, il réduit la durée pour atteindre l'équilibre sans modifier K ni τ . e) **Faux** malgré l'apparence : on ne compare pas des K_s de solides de types différents. $s(\text{AgCl}) = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; pour Ag_2CrO_4 , $K_s = 4s^3$ donne $s = \sqrt[3]{(1,1 \times 10^{-12} / 4)} = \sqrt[3]{2,75 \times 10^{-13}} = 6,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ag_2CrO_4 est **environ 5 fois plus soluble** en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Piles et électrolyse

COURS • C17 • TERMINALE

Spécialité de terminale, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	7
Méthodes et pièges	8
Vers le PASS	8
Exercices	8
Corrigés	9

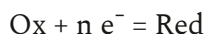
Ce que tu dois savoir faire

- Identifier un couple oxydant/réducteur et écrire sa demi-équation électronique ; écrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction.
- Décrire la constitution d'une pile : deux demi-piles, électrodes, électrolytes, pont salin, circuit extérieur.
- Justifier le sens de fonctionnement d'une pile par le critère d'évolution spontanée (comparaison de Q° et K).
- Déterminer la polarité d'une pile, le sens du courant, le sens de déplacement des électrons et des ions.
- Associer anode et oxydation, cathode et réduction, dans une pile comme dans un électrolyseur.
- Mesurer et exploiter la tension à vide d'une pile, utiliser le modèle $U = E - rI$.
- Calculer la capacité électrique d'une pile, $Q = n(e^-) \times F$, et la durée de fonctionnement $\Delta t = Q / I$.
- Interpréter une électrolyse comme une transformation forcée par un générateur et écrire les réactions aux électrodes.
- Relier la quantité d'électricité à la quantité de matière formée ou consommée lors d'une électrolyse.
- Décrire le fonctionnement d'un accumulateur (charge et décharge) et discuter le stockage chimique de l'énergie électrique.

Cours

1. Rappels d'oxydoréduction

Un **oxydant** est une espèce capable de capter un ou plusieurs électrons. Un **réducteur** est une espèce capable d'en céder. Un oxydant et un réducteur qui se transforment l'un en l'autre par échange d'électrons forment un **couple oxydant/réducteur**, noté Ox/Red, associé à une **demi-équation électronique** :



Exemples : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$; $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Zn}(\text{s})$; $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s})$; $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$;
 $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Une **oxydation** est une perte d'électrons (le réducteur se transforme en son oxydant conjugué). Une **réduction** est un gain d'électrons. Une réaction d'oxydoréduction est un transfert d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant d'un autre couple. Pour écrire son équation, on combine les deux demi-équations de façon que le nombre d'électrons cédés soit égal au nombre d'électrons captés ; les électrons n'apparaissent pas dans l'équation bilan.

Exemple : $\text{Zn}(\text{s}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$ et $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$ donnent $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$.

Pour équilibrer une demi-équation en milieu acide : équilibrer l'élément principal, puis l'oxygène avec H_2O , puis l'hydrogène avec H^+ , enfin les charges avec e^- .

2. Transfert direct et transfert indirect d'électrons

Si l'on plonge une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre, la lame se recouvre de cuivre et la solution se décolore : la réaction $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ est spontanée. Sa constante vaut environ $K = 2 \times 10^{37}$ à 25 °C. Dans ce **transfert direct**, les électrons passent du zinc aux ions Cu^{2+} au contact de la lame : l'énergie libérée est dissipée sous forme de chaleur.

Une **pile** réalise le même transfert de façon **indirecte** : on sépare l'oxydant et le réducteur dans deux compartiments, et les électrons sont obligés de passer par un circuit extérieur. On récupère ainsi une partie de l'énergie de la réaction sous forme d'énergie électrique.

3. Constitution et fonctionnement d'une pile

Une pile est constituée de :

- deux **demi-piles**, chacune formée d'un conducteur métallique, l'**électrode**, plongeant dans une solution ionique, l'**électrolyte** (exemple : lame de zinc dans une solution de Zn^{2+} , lame de cuivre dans une solution de Cu^{2+}) ;
- un **pont salin** (ou une paroi poreuse) : tube contenant un gel imprégné d'une solution ionique concentrée (par exemple K^+ et NO_3^-), qui relie les deux solutions.

On représente une pile par sa **chaîne électrochimique**, borne négative à gauche : $(-) \text{Zn}(\text{s}) \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Cu}(\text{s}) (+)$. Un trait vertical sépare deux phases, le double trait représente le pont salin.

Fonctionnement de la pile Daniell (zinc cuivre) quand on relie les électrodes par un conducteur ohmique :

- À l'électrode de zinc, il se produit une **oxydation** : $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$. L'électrode qui est le siège d'une oxydation est l'**anode**. Elle libère des électrons dans le circuit : c'est la **borne négative** de la pile. La lame de zinc s'amincit.
- À l'électrode de cuivre, il se produit une **réduction** : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$. L'électrode siège d'une réduction est la **cathode**. Elle reçoit les électrons : c'est la **borne positive**. Du cuivre s'y dépose.
- Dans le circuit extérieur, les **électrons** circulent de la borne négative (zinc) vers la borne positive (cuivre). Le **courant électrique**, par convention, circule en sens inverse : de la borne positive vers la borne négative à l'extérieur de la pile.
- Dans les solutions et le pont salin, le courant est porté par les **ions** : les cations se déplacent dans le sens du courant (vers la cathode), les anions en sens inverse (vers l'anode).

Rôle du pont salin : il ferme le circuit électrique et assure l'**électroneutralité** des solutions. Dans le compartiment du zinc, des ions Zn^{2+} apparaissent : des anions NO_3^- du pont y entrent. Dans le compartiment du cuivre, des ions Cu^{2+} disparaissent : des cations K^+ du pont y entrent. Sans pont salin, aucun courant ne circule.

Moyen mnémotechnique : anode et oxydation commencent par une voyelle ; cathode et réduction par une consonne. Cette association est **toujours vraie**, dans une pile comme dans un électrolyseur. En revanche, la polarité (+ ou -) de l'anode dépend du dispositif.

Fonctionnement d'une pile Daniell

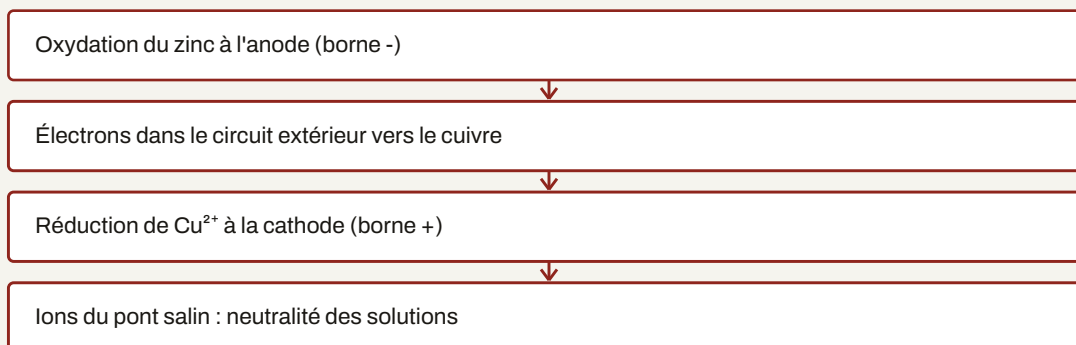


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

4. Pourquoi la pile fonctionne : critère d'évolution spontanée

Une pile est un système hors d'équilibre qui évolue spontanément. On applique le critère du chapitre sur l'équilibre chimique à la réaction $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$, de quotient $Q = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$.

Avec $[\text{Zn}^{2+}]_i = [\text{Cu}^{2+}]_i = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q_i = 1$, très inférieur à $K = 2 \times 10^{37}$: la réaction évolue dans le sens direct. C'est ce qui fixe la polarité : le zinc est oxydé, donc l'électrode de zinc est la borne négative.

Pour une pile inconnue, la méthode est la même : on écrit la réaction possible, on calcule Q_i , on compare à K , on en déduit le sens direct ou inverse, donc quelle électrode est le siège de l'oxydation (borne -). Expérimentalement, on détermine la polarité avec un voltmètre : s'il affiche une valeur positive, sa borne COM est reliée à la borne négative de la pile.

Au cours du fonctionnement, Q augmente (Zn^{2+} apparaît, Cu^{2+} disparaît) et se rapproche de K . Quand $Q = K$, la pile a atteint l'équilibre : elle ne débite plus, elle est **usée**. En pratique, une pile s'arrête aussi quand un réactif est épuisé (ici les ions Cu^{2+} ou le zinc).

5. Tension à vide et modèle électrique

La **tension à vide** E d'une pile (on dit aussi force électromotrice) est la tension entre ses bornes quand elle ne débite pas de courant. On la mesure avec un voltmètre, dont la résistance est très grande, donc le courant négligeable. Elle s'exprime en volts. Elle dépend de la nature des couples, et un peu des concentrations et de la température. Pour la pile Daniell dans les conditions usuelles, $E \approx 1,1 \text{ V}$. Plus Q est éloigné de K , plus la tension à vide est grande ; elle s'annule quand $Q = K$.

Quand la pile débite un courant d'intensité I , la tension U à ses bornes est inférieure à E . On modélise la pile par un générateur idéal de tension E en série avec une **résistance interne** r :

$$U = E - r \times I$$

La puissance électrique fournie au circuit extérieur est $P = U \times I$; une partie de l'énergie, $r \times I^2$ par unité de temps, est dissipée par effet Joule dans la pile.

6. Capacité électrique d'une pile

La **charge électrique** d'une mole d'électrons, en valeur absolue, est la **constante de Faraday** :

$$F = N_a \times e = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1,60 \times 10^{-19} \text{ C} \approx 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

où N_a est la constante d'Avogadro et e la charge élémentaire.

Si une quantité $n(e^-)$ d'électrons circule dans le circuit, la charge transportée vaut $Q = n(e^-) \times F$. Pour un courant d'intensité constante I pendant une durée Δt :

$$Q = I \times \Delta t \text{ (Q en coulombs C, I en ampères A, } \Delta t \text{ en secondes s)}$$

La **capacité électrique** d'une pile est la charge maximale qu'elle peut faire circuler au cours de sa vie. Elle est atteinte quand le réactif limitant est épuisé, à l'avancement maximal x_{max} :

$$Q_{\text{max}} = n(e^-)_{\text{max}} \times F$$

Si la demi-équation du réactif limitant fait intervenir n électrons pour une entité, et si l'équation bilan échange z électrons par avancement unitaire, alors $n(e^-)_{\text{max}} = z \times x_{\text{max}}$.

Unité pratique : l'**ampère-heure**, $1 \text{ A} \cdot \text{h} = 1 \text{ A} \times 3\,600 \text{ s} = 3\,600 \text{ C}$. Une batterie de téléphone de $4\,000 \text{ mA} \cdot \text{h}$ a une capacité de $4\,000 \text{ A} \cdot \text{h}$, soit $14\,400 \text{ C}$.

Durée de fonctionnement à intensité constante : $\Delta t = Q_{\text{max}} / I$.

Démarche type : quantités initiales, réactif limitant, x_{max} , $n(e^-) = z \times x_{\text{max}}$, $Q = n(e^-) \times F$, puis $\Delta t = Q / I$.

7. L'électrolyse : une transformation forcée

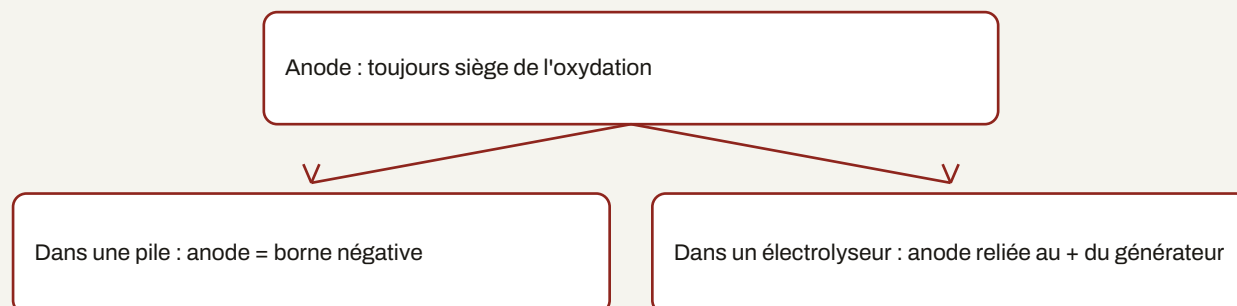
Une **électrolyse** est une transformation chimique **forcée** par un générateur électrique. Le générateur impose un courant dans le sens opposé à celui de la réaction spontanée : le système évolue dans le sens où $Q \square K$. Il faut fournir de l'énergie électrique, qui est en partie stockée sous forme d'énergie chimique.

Dans un **électrolyseur** (une cuve contenant un électrolyte et deux électrodes) :

- l'électrode reliée à la **borne positive** du générateur est le siège d'une **oxydation** : c'est l'**anode** (le générateur y « pompe » des électrons) ;
- l'électrode reliée à la **borne négative** du générateur est le siège d'une **réduction** : c'est la **cathode** (le générateur y apporte des électrons).

On remarque que dans un électrolyseur l'anode est reliée au +, alors que dans une pile l'anode est la borne -. La règle « anode = oxydation, cathode = réduction » reste vraie dans les deux cas.

Anode et cathode selon le dispositif



Deux branches distinctes • ce schéma ne relie pas les deux issues entre elles

Exemple : électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre avec des électrodes inertes (graphite).

- À la cathode (reliée au -) : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$. Un dépôt de cuivre apparaît.
- À l'anode (reliée au +) : l'eau est oxydée, $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$. Des bulles de dioxygène se dégagent.
- Bilan, avec 4 électrons échangés : $2 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{Cu}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq})$.

Cette réaction est l'inverse d'une réaction spontanée (le cuivre est oxydé par le dioxygène en milieu acide) : sans générateur, elle ne se produirait pas.

Bilan quantitatif. La relation $Q = I \times \Delta t = n(\text{e}^-) \times F$ reste valable. On en déduit la quantité de matière formée à chaque électrode avec la demi-équation : pour $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, $n(\text{Cu}) = n(\text{e}^-) / 2$; pour l'oxydation de l'eau, $n(\text{O}_2) = n(\text{e}^-) / 4$. Pour un gaz, $V = n \times V_m$ ($V_m \approx 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 20°C sous 1 bar).

Si une partie du courant sert à des réactions parasites, on définit un **rendement** (dit faradique) : rapport de la quantité d'électricité utile à la quantité d'électricité totale.

Applications :

- **Électrolyse de l'eau** : $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, pour produire du dihydrogène.
- **Électrodéposition** (cuvrage, argenture, zingage, chromage) : l'objet à recouvrir est placé à la cathode, et les ions métalliques se réduisent à sa surface. Le zingage protège l'acier de la corrosion.
- **Raffinage du cuivre** : anode en cuivre impur oxydé, cathode où se dépose du cuivre pur.
- **Production industrielle** de métaux (aluminium, zinc, sodium) et de dichlore.

8. Accumulateurs et stockage de l'énergie

Un **accumulateur** est une pile rechargeable. En **décharge**, il fonctionne comme une pile : réaction spontanée, conversion d'énergie chimique en énergie électrique. En **charge**, un générateur extérieur impose la réaction inverse : c'est une électrolyse, qui reconstitue les réactifs et stocke de l'énergie sous forme chimique. Pour cela, la tension appliquée doit être supérieure à la tension à vide de l'accumulateur.

Pendant la charge, les rôles s'échangent : l'électrode qui était l'anode en décharge devient la cathode, et inversement. La polarité (+ ou -) des bornes, elle, ne change pas.

Accumulateur au plomb (batterie de voiture) : électrodes de plomb Pb et de dioxyde de plomb PbO₂ dans l'acide sulfurique. En décharge :

- à la borne - : $\text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{e}^-$ (oxydation) ;
- à la borne + : $\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$ (réduction) ;
- bilan : $\text{Pb(s)} + \text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$.

Un élément fournit environ 2 V ; une batterie de 12 V associe 6 éléments en série.

Accumulateur lithium-ion (téléphones, ordinateurs, véhicules électriques) : des ions Li⁺ font la navette entre une électrode en graphite et une électrode en oxyde métallique. Tension d'environ 3,7 V par élément, grande énergie par unité de masse.

Énergie électrique stockée : un accumulateur de tension U qui fait circuler la charge Q fournit l'énergie $W = U \times Q$ (en joules), avec $P = U \times I$ et $W = P \times \Delta t$. Unité pratique : le watt-heure, $1 \text{ W}\cdot\text{h} = 3600 \text{ J}$. Le **rendement énergétique** d'un cycle est le rapport de l'énergie restituée en décharge à l'énergie reçue en charge.

Stockage de l'énergie et enjeux. L'électricité se stocke mal telle quelle. La conversion en énergie chimique permet de la stocker et de la transporter :

- les accumulateurs stockent l'énergie d'un réseau électrique ou d'un véhicule ;
- l'électrolyse de l'eau alimentée par une électricité d'origine renouvelable produit du dihydrogène, que l'on reconvertit en électricité dans une **pile à combustible** : à l'anode $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$, à la cathode $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O(l)}$, bilan $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$. Le seul produit est l'eau, mais le rendement global de la chaîne électrolyse puis pile reste modeste.

Les critères de choix sont l'énergie stockée par unité de masse, la puissance, le nombre de cycles, le coût, la disponibilité des matériaux (lithium, cobalt) et le recyclage.

Convertisseurs d'énergie

Pile : énergie chimique vers électrique, spontané

Électrolyseur : énergie électrique vers chimique, forcé

Accumulateur : les deux selon charge ou décharge

Pile à combustible : réactifs apportés en continu

Repères complémentaires, sans séquence causale

Exemples résolus

Exemple 1 : la pile Daniell, de la polarité à la durée de fonctionnement

Énoncé : une pile est formée d'une lame de zinc de masse 5,0 g plongeant dans 100 mL de solution de sulfate de zinc à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et d'une lame de cuivre plongeant dans 100 mL de sulfate de cuivre à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, reliées par un pont salin. $K = 2 \times 10^{37}$ pour $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$. $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Justifier la polarité de la pile. b) Calculer sa capacité en coulombs et en ampères-heures. c) Combien de temps peut-elle débiter un courant de 50 mA ? d) Quelle masse de zinc a disparu quand la pile est usée ?

Résolution : a) $Q_{\text{eq}} = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{i}} / [\text{Cu}^{2+}]_{\text{i}} = 0,10 / 0,10 = 1$, très inférieur à K : évolution dans le sens direct. Le zinc est oxydé (anode) : **la lame de zinc est la borne négative, la lame de cuivre la borne positive.** b) $n(\text{Zn}) = 5,0 / 65,4 = 7,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $n(\text{Cu}^{2+}) = 0,10 \times 0,100 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Les coefficients valent 1 : le réactif limitant est Cu^{2+} et $x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Deux électrons sont échangés par avancement unitaire : $n(e^-) = 2 \times x_{\text{max}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$. $Q_{\text{max}} = 2,0 \times 10^{-2} \times 9,65 \times 10^4 = 1,93 \times 10^3 \text{ C}$. En A·h : $1\,930 / 3\,600 = 0,536 \text{ A}\cdot\text{h}$. c) $\Delta t = Q_{\text{max}} / I = 1\,930 / 0,050 = 3,86 \times 10^4 \text{ s}$, soit **10,7 h**. d) Il a disparu $n(\text{Zn}) = x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$, soit $m = 1,0 \times 10^{-2} \times 65,4 = 0,65 \text{ g}$ de zinc. Il en reste plus de 4 g : c'est bien Cu^{2+} qui limite.

Exemple 2 : électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre

Énoncé : on électrolyse une solution de sulfate de cuivre entre deux électrodes de graphite, avec un courant d'intensité constante $I = 0,50 \text{ A}$ pendant 30 min. $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $V_{\text{m}} = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Préciser le rôle de chaque électrode et écrire les demi-équations. b) Calculer la masse de cuivre déposée. c) Calculer le volume de dioxygène dégagé.

Résolution : a) L'électrode reliée à la borne - du générateur est la **cathode** : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \rightarrow \text{Cu(s)}$. L'électrode reliée à la borne + est l'**anode** : $2 \text{ H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{ H}^+(\text{aq}) + 4 e^-$. b) $Q = I \times \Delta t = 0,50 \times 30 \times 60 = 900 \text{ C}$. $n(e^-) = Q / F = 900 / 9,65 \times 10^4 = 9,33 \times 10^{-3} \text{ mol}$. D'après la demi-équation, $n(\text{Cu}) = n(e^-) / 2 = 4,66 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $m(\text{Cu}) = 4,66 \times 10^{-3} \times 63,5 = 0,296 \text{ g}$. c) $n(\text{O}_2) = n(e^-) / 4 = 2,33 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $V = n \times V_{\text{m}} = 2,33 \times 10^{-3} \times 24,0 = 5,6 \times 10^{-2} \text{ L}$, soit **56 mL**.

Exemple 3 : énergie stockée dans un accumulateur lithium-ion

Énoncé : la batterie d'un téléphone porte les indications 3,7 V et 4 000 mA·h. On admet que sa tension reste égale à 3,7 V pendant la décharge. $M(\text{Li}) = 6,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Calculer sa capacité en coulombs. b) Calculer l'énergie stockée en joules et en watts-heures. c) Quelle est l'autonomie si le téléphone consomme en moyenne 0,40 A ? d) Chaque électron échangé correspond au passage d'un ion Li^+ d'une électrode à l'autre. Quelle masse de lithium fait la navette lors d'une décharge complète ? e) Une recharge complète consomme 16,8 W·h. Calculer le rendement énergétique du cycle.

Résolution : a) $Q = 4,000 \text{ A}\cdot\text{h} \times 3\,600 \text{ s}\cdot\text{h}^{-1} = 1,44 \times 10^4 \text{ C}$. b) $W = U \times Q = 3,7 \times 1,44 \times 10^4 = 5,3 \times 10^4 \text{ J}$. En W·h : $3,7 \text{ V} \times 4,000 \text{ A}\cdot\text{h} = 14,8 \text{ W}\cdot\text{h}$ (et $14,8 \times 3\,600 = 53\,280 \text{ J}$, cohérent). c) $\Delta t = Q / I = 4,000 / 0,40 = 10 \text{ h}$. d) $n(e^-) = 1,44 \times 10^4 / 9,65 \times 10^4 = 0,149 \text{ mol}$, donc $n(\text{Li}^+) = 0,149 \text{ mol}$ et $m = 0,149 \times 6,94 = 1,0 \text{ g}$. e) Rendement = $14,8 / 16,8 = 0,88$, soit **88 %**. L'énergie manquante est dissipée sous forme de chaleur (effet Joule, réactions parasites).

Méthodes et pièges

- Méthode pour une pile : écris la réaction, compare $Q_{\text{p,i}}$ à K , déduis le sens, identifie l'oxydation (anode, borne -) et la réduction (cathode, borne +).
- Anode = oxydation et cathode = réduction partout ; mais l'anode est la borne - d'une pile et reliée au + du générateur dans une électrolyse. Ne retiens pas « anode = + ».
- Les électrons circulent uniquement dans les conducteurs métalliques, jamais dans les solutions ni dans le pont salin, où ce sont les ions qui se déplacent.
- Le courant conventionnel va de + vers - dans le circuit extérieur, à l'opposé des électrons.
- Pour la capacité, cherche le réactif limitant AVANT de compter les électrons, et n'oublie pas le facteur z (2 électrons pour Zn/Zn^{2+} ou Cu^{2+}/Cu , 1 pour Ag^+/Ag , 4 pour O_2).
- Convertis les durées en secondes et les mA en A ; $1 \text{ A}\cdot\text{h} = 3\,600 \text{ C}$.
- Dans un accumulateur à plusieurs éléments en série, chaque élément est traversé par la même charge Q : la tension s'additionne, pas la capacité.
- Ne confonds pas tension à vide E (courant nul) et tension U en fonctionnement ($U = E - rI$).

Vers le PASS

En PASS, on relie la tension à vide aux potentiels d'oxydoréduction par la relation de Nernst, $E = E^\circ + (0,06/n) \log([Ox]/[Red])$ à 25°C , et l'on calcule les constantes d'équilibre à partir des potentiels standard : $\log K = n \times \Delta E^\circ / 0,06$. Ces outils servent à comprendre le potentiel de membrane des cellules (gradients électrochimiques, potentiel de repos du neurone), les électrodes de mesure du pH et des ions en biologie médicale, la chaîne respiratoire mitochondriale (transfert d'électrons entre couples rédox), la corrosion des implants métalliques et le fonctionnement des dispositifs médicaux sur batterie.

Suite en PASS : Oxydoréduction et électrochimie

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

- On réalise la pile (-) $\text{Ni(s)} \mid \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Ag}^+(\text{aq}) \mid \text{Ag(s)}$ (+). a) Écrire les demi-équations aux électrodes en précisant oxydation et réduction. b) Nommer l'anode et la cathode. c) Écrire l'équation de fonctionnement. d) Indiquer le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.
- Convertir en coulombs : a) $2\,500 \text{ mA}\cdot\text{h}$; b) $60 \text{ A}\cdot\text{h}$. c) Convertir $9,0 \times 10^3 \text{ C}$ en $\text{A}\cdot\text{h}$.
- Une pile débite un courant constant de $0,20 \text{ A}$ pendant $2 \text{ h } 30 \text{ min}$. a) Calculer la charge électrique qui a circulé. b) En déduire la quantité de matière d'électrons. $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Répondre brièvement. a) Quel est le rôle du pont salin ? b) Quels porteurs de charge assurent le passage du courant dans le pont salin ? c) Que se passe-t-il si l'on retire le pont salin ? d) Pourquoi dit-on qu'une pile est le siège d'une transformation spontanée ?
- On veut recouvrir de zinc une pièce d'acier par électrolyse d'une solution contenant des ions Zn^{2+} . a) À quelle borne du générateur faut-il relier la pièce ? b) Écrire la demi-équation à la surface de la pièce. c) Cette électrode est-elle l'anode ou la cathode ?

Niveau 2 : type bac

6. On réalise une pile cuivre argent : une lame de cuivre plonge dans 50 mL de solution de Cu^{2+} à $0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une lame d'argent dans 50 mL de solution de Ag^+ à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour $\text{Cu(s)} + 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)}$, $K = 4 \times 10^{15}$. Le cuivre est en large excès. $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Déterminer le sens d'évolution spontanée. b) Indiquer la polarité de la pile. c) Calculer sa capacité. d) Calculer sa durée de fonctionnement pour $I = 10 \text{ mA}$. e) Calculer la variation de masse de l'électrode d'argent quand la pile est usée.
7. On réalise l'électrolyse de l'eau légèrement acidifiée sous une intensité $I = 2,0 \text{ A}$ pendant $1,0 \text{ h}$. $V_m = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Écrire les demi-équations à chaque électrode et l'équation bilan. b) Calculer la quantité de matière d'électrons échangés. c) Calculer les volumes de dihydrogène et de dioxygène obtenus. d) Justifier que cette transformation est forcée.
8. Une batterie de voiture au plomb porte les indications 12 V et $60 \text{ A}\cdot\text{h}$. Elle comporte 6 éléments identiques en série. $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Calculer sa capacité en coulombs. b) Calculer l'énergie qu'elle peut fournir, en joules et en $\text{W}\cdot\text{h}$, en supposant sa tension constante. c) Calculer la masse de plomb consommée dans un élément lors d'une décharge complète, puis dans toute la batterie. d) Que se passe-t-il chimiquement pendant la recharge ?
9. Une pile de tension à vide $E = 1,5 \text{ V}$ et de résistance interne $r = 0,80 \Omega$ débite un courant $I = 0,30 \text{ A}$. a) Calculer la tension U à ses bornes. b) Calculer la puissance fournie au circuit extérieur. c) Calculer la puissance dissipée dans la pile. d) Vérifier le bilan de puissance.

Niveau 3 : vers le PASS

10. On veut argenter un objet de surface 50 cm^2 sur une épaisseur de $10 \mu\text{m}$, par électrolyse d'une solution contenant des ions Ag^+ . Masse volumique de l'argent : $10,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Calculer la masse d'argent à déposer. b) Calculer la quantité d'électricité nécessaire. c) Calculer la durée de l'électrolyse pour $I = 0,20 \text{ A}$. d) Reprendre c) si le rendement faradique n'est que de 80% .
11. Une cellule de pile à combustible à dihydrogène fonctionne sous $U = 0,70 \text{ V}$ et débite $I = 200 \text{ A}$. $M(\text{H}_2) = 2,016 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Écrire les demi-équations et l'équation bilan. b) Calculer la masse de dihydrogène consommée en $1,0 \text{ h}$. c) Calculer l'énergie électrique fournie pendant cette durée. d) Quelle masse de dihydrogène faut-il pour fournir $1,0 \text{ kW}\cdot\text{h}$ sous $0,70 \text{ V}$?
12. On reprend la pile Daniell de l'exemple 1 (100 mL de chaque solution à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Elle a débité $0,15 \text{ A}\cdot\text{h}$. a) Calculer l'avancement de la réaction. b) Calculer les concentrations en Zn^{2+} et en Cu^{2+} . c) Calculer Q et le comparer à $K = 2 \times 10^{37}$. d) Conclure : pourquoi la tension à vide d'une pile reste-t-elle presque constante pendant l'essentiel de sa vie, puis chute-t-elle à la fin ?
13. Vrai ou faux ? Justifier. a) Dans une pile, la cathode est la borne positive. b) Dans un électrolyseur, la cathode est reliée à la borne positive du générateur. c) Les électrons traversent le pont salin. d) Pendant la recharge d'un accumulateur, le quotient de réaction s'éloigne de la constante d'équilibre. e) Deux piles identiques associées en série ont une capacité double de celle d'une seule pile.

Corrigés

1. a) À l'électrode de nickel (borne -) : $\text{Ni(s)} \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$, oxydation. À l'électrode d'argent (borne +) : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$, réduction.
- b) L'électrode siège de l'oxydation est l'anode : le nickel. L'électrode siège de la réduction est la cathode : l'argent. c) On multiplie la demi-équation de l'argent par 2 pour égaliser les électrons : Ni(s)

+ 2 Ag⁺(aq) → Ni²⁺(aq) + 2 Ag(s). d) Les électrons sont produits au nickel et consommés à l'argent : ils vont de l'électrode de nickel vers l'électrode d'argent dans le circuit extérieur (le courant va en sens inverse).

2. a) $2\,500\text{ mA}\cdot\text{h} = 2,500\text{ A}\cdot\text{h}$; $Q = 2,500 \times 3\,600 = 9,0 \times 10^3\text{ C}$.

b) $Q = 60 \times 3\,600 = 2,16 \times 10^5\text{ C}$. c) $9,0 \times 10^3 / 3\,600 = 2,5\text{ A}\cdot\text{h}$.

3. a) $\Delta t = 2\text{ h } 30\text{ min} = 2,5 \times 3\,600 = 9\,000\text{ s}$. $Q = I \times \Delta t = 0,20 \times 9\,000 = 1,8 \times 10^3\text{ C}$.

b) $n(e^-) = Q / F = 1\,800 / 9,65 \times 10^4 = 1,87 \times 10^{-2}\text{ mol}$.

4. a) Le pont salin ferme le circuit et maintient l'électroneutralité de chaque solution en y apportant des ions.

b) Ce sont des ions (par exemple K⁺ et NO₃⁻) : aucun électron ne circule dans une solution. c) Le circuit est ouvert : aucun courant ne circule, la pile ne débite plus. d) La réaction de fonctionnement évolue d'elle-même, sans apport d'énergie extérieure, parce que $Q_{\text{P},i} < K$: le système tend vers l'équilibre.

5. a) Le zinc doit se déposer par réduction des ions Zn²⁺, donc la pièce doit recevoir des électrons : elle est reliée à la borne négative du générateur.

b) $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$. c) C'est le siège d'une réduction : la cathode.

6. a) $Q_{\text{P}} = [\text{Cu}^{2+}] / [\text{Ag}^+]^2$. $Q_{\text{P},i} = 0,050 / (0,10)^2 = 0,050 / 0,010 = 5,0$. $Q_{\text{P},i} = 5,0 \ll K$: évolution dans le sens direct, le cuivre est oxydé et les ions Ag⁺ réduits.

b) Oxydation au cuivre : le cuivre est la borne négative (anode), l'argent la borne positive (cathode). c) $n(\text{Ag}^+)i = 0,10 \times 0,050 = 5,0 \times 10^{-3}\text{ mol}$. Le cuivre est en excès, Ag⁺ est limitant : $5,0 \times 10^{-3} - 2x_{\text{max}} = 0$ donne $x_{\text{max}} = 2,5 \times 10^{-3}\text{ mol}$. L'équation échange 2 électrons : $n(e^-) = 2 \times x_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-3}\text{ mol}$ (un électron par ion Ag⁺, cohérent). $Q_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-3} \times 9,65 \times 10^4 = 4,8 \times 10^2\text{ C}$ (482 C). d) $\Delta t = 482 / 0,010 = 4,8 \times 10^4\text{ s}$, soit 13,4 h. e) Tout l'argent des ions se dépose : $n(\text{Ag}) = 5,0 \times 10^{-3}\text{ mol}$, $m = 5,0 \times 10^{-3} \times 107,9 = 0,54\text{ g}$. La masse de l'électrode d'argent augmente de 0,54 g.

7. a) Cathode (reliée au -) : $4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g})$. Anode (reliée au +) : $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$. Bilan (les H⁺ et les électrons se simplifient) : $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$.

b) $Q = 2,0 \times 3\,600 = 7\,200\text{ C}$; $n(e^-) = 7\,200 / 9,65 \times 10^4 = 7,46 \times 10^{-2}\text{ mol}$. c) $n(\text{H}_2) = n(e^-) / 2 = 3,73 \times 10^{-2}\text{ mol}$; $V(\text{H}_2) = 3,73 \times 10^{-2} \times 24,0 = 0,90\text{ L}$. $n(\text{O}_2) = n(e^-) / 4 = 1,87 \times 10^{-2}\text{ mol}$; $V(\text{O}_2) = 1,87 \times 10^{-2} \times 24,0 = 0,45\text{ L}$. On retrouve le rapport 2 entre les volumes, conforme à l'équation. d) La réaction spontanée est la combustion $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, de constante énorme. L'électrolyse réalise la réaction inverse : elle n'a lieu que grâce à l'énergie électrique fournie par le générateur, Q_{P} s'éloigne de K.

8. a) $Q = 60 \times 3\,600 = 2,16 \times 10^5\text{ C}$.

b) $W = U \times Q = 12 \times 2,16 \times 10^5 = 2,6 \times 10^6\text{ J}$, soit $12\text{ V} \times 60\text{ A}\cdot\text{h} = 720\text{ W}\cdot\text{h}$. c) Les 6 éléments en série sont traversés par la même charge, chacun délivre $2,16 \times 10^5\text{ C}$. Dans un élément : $n(e^-) = 2,16 \times 10^5 / 9,65 \times 10^4 = 2,24\text{ mol}$. D'après $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$, $n(\text{Pb}) = n(e^-) / 2 = 1,12\text{ mol}$; $m = 1,12 \times 207,2 = 2,3 \times 10^2\text{ g}$ par élément (232 g). Pour la batterie : $6 \times 232 = 1,4\text{ kg}$ de plomb. d) Le chargeur impose la réaction inverse (électrolyse) : le sulfate de plomb PbSO₄ est retransformé en Pb à une électrode et en PbO₂ à l'autre, et l'acide sulfurique se reconstitue. L'énergie électrique est stockée sous forme chimique.

9. a) $U = E - r \times I = 1,5 - 0,80 \times 0,30 = 1,5 - 0,24 = 1,26\text{ V}$.

b) $P = U \times I = 1,26 \times 0,30 = 0,378\text{ W}$. c) $P_j = r \times I^2 = 0,80 \times 0,30^2 = 0,80 \times 0,090 = 0,072\text{ W}$. d) Puissance totale convertie par la pile : $E \times I = 1,5 \times 0,30 = 0,45\text{ W}$; et $0,378 + 0,072 = 0,450\text{ W}$. Le bilan est vérifié.

10. a) Volume : $V = 50 \text{ cm}^2 \times 10 \times 10^{-4} \text{ cm} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$ ($10 \text{ } \mu\text{m} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ cm}$). $m = \rho \times V = 10,5 \times 5,0 \times 10^{-2} = 0,525 \text{ g}$.

b) $n(\text{Ag}) = 0,525 / 107,9 = 4,87 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$: $n(\text{e}^-) = n(\text{Ag})$. $Q = 4,87 \times 10^{-3} \times 9,65 \times 10^4 = 4,7 \times 10^2 \text{ C}$ (470 C). c) $\Delta t = 470 / 0,20 = 2,35 \times 10^3 \text{ s}$, soit **39 min**. d) Seuls 80 % de la charge servent au dépôt : $Q_{\text{totale}} = 470 / 0,80 = 587 \text{ C}$; $\Delta t = 587 / 0,20 = 2,93 \times 10^3 \text{ s}$, soit **49 min**.

11. a) Anode : $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$; cathode : $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; bilan : $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

b) $Q = 200 \times 3\,600 = 7,20 \times 10^5 \text{ C}$; $n(\text{e}^-) = 7,20 \times 10^5 / 9,65 \times 10^4 = 7,46 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2) = n(\text{e}^-) / 2 = 3,73 \text{ mol}$; $m = 3,73 \times 2,016 = 7,5 \text{ g}$. c) $W = U \times Q = 0,70 \times 7,20 \times 10^5 = 5,0 \times 10^5 \text{ J}$ (504 kJ, soit 0,14 kW·h). d) $1,0 \text{ kW}\cdot\text{h} = 3,6 \times 10^6 \text{ J}$. $Q = W / U = 3,6 \times 10^6 / 0,70 = 5,14 \times 10^6 \text{ C}$. $n(\text{e}^-) = 5,14 \times 10^6 / 9,65 \times 10^4 = 53,3 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2) = 26,6 \text{ mol}$; $m = 26,6 \times 2,016 = 54 \text{ g de dihydrogène}$. Ce résultat ne dépend pas du nombre de cellules : il ne dépend que de la tension par cellule.

12. a) $Q = 0,15 \times 3\,600 = 540 \text{ C}$; $n(\text{e}^-) = 540 / 9,65 \times 10^4 = 5,60 \times 10^{-3} \text{ mol}$; deux électrons par avancement : $x = 2,80 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

b) $n(\text{Zn}^{2+}) = 1,0 \times 10^{-2} + 2,80 \times 10^{-3} = 1,28 \times 10^{-2} \text{ mol}$, soit $[\text{Zn}^{2+}] = 0,128 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $n(\text{Cu}^{2+}) = 1,0 \times 10^{-2} - 2,80 \times 10^{-3} = 7,20 \times 10^{-3} \text{ mol}$, soit $[\text{Cu}^{2+}] = 0,072 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) $Q_{\text{eq}} = 0,128 / 0,072 = 1,8$, toujours immensément inférieur à $K = 2 \times 10^{37}$. d) Q_{eq} reste très loin de K tant qu'il reste des ions Cu^{2+} en quantité notable : la « force » de la réaction, donc la tension à vide, varie peu. **Ce n'est qu'à la toute fin, quand $[\text{Cu}^{2+}]$ devient extrêmement faible, que Q_{eq} augmente brutalement et que la tension chute : la pile s'arrête par épuisement du réactif limitant bien avant que l'équilibre n'impose sa limite.**

13. a) **Vrai** : dans une pile, la cathode reçoit les électrons du circuit extérieur, c'est la borne positive.

b) **Faux** : la cathode est le siège d'une réduction, elle doit recevoir des électrons, elle est donc **reliée à la borne négative** du générateur. c) **Faux** : les électrons ne circulent que dans les conducteurs métalliques ; dans le pont salin, **ce sont des ions qui se déplacent**. d) **Vrai** : la recharge est une électrolyse, transformation forcée ; le système évolue dans le sens opposé au sens spontané, Q_{eq} **s'éloigne de K** . e) **Faux** : en série, les deux piles sont traversées par le même courant pendant la même durée, la **capacité reste celle d'une pile** ; c'est la tension qui double (et donc l'énergie).

Stratégie de synthèse et chimie organique

COURS • C18 • TERMINALE

Spécialité de terminale, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	2
Exemples résolus	9
Méthodes et pièges	10
Vers le PASS	11
Exercices	11
Corrigés	12

Ce que tu dois savoir faire

- Reconnaître les familles fonctionnelles (alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide, halogénoalcane) à partir d'une formule.
- Nommer une molécule simple de ces familles et écrire sa formule semi-développée à partir de son nom.
- Distinguer isomérisation de constitution (de chaîne, de position, de fonction) et stéréoisomérisation.
- Identifier une isomérisation Z/E, un atome de carbone asymétrique, une molécule chirale ; représenter un carbone asymétrique en représentation de Cram.
- Reconnaître deux énantiomères et deux diastéréoisomères, et connaître leurs différences de propriétés.
- Classer une réaction en substitution, addition ou élimination, et repérer une modification de chaîne ou de groupe caractéristique.
- Identifier les sites donneurs et accepteurs de doublets d'électrons à l'aide de l'électronégativité, et représenter un acte élémentaire par des flèches courbes.
- Proposer des conditions pour accélérer une synthèse et pour en augmenter le rendement ; calculer un rendement.
- Justifier la nécessité de protéger un groupe caractéristique dans une synthèse à plusieurs étapes.
- Reconnaître un polymère, son motif et son monomère ; distinguer polyaddition et polycondensation.

Cours

1. Les familles fonctionnelles

Une molécule organique comporte un squelette carboné et, le plus souvent, un ou plusieurs **groupes caractéristiques** qui déterminent sa réactivité. L'ensemble des molécules possédant le même groupe forme une **famille fonctionnelle**.

Famille	Groupe caractéristique	Exemple	Nom
Alcool	hydroxyle -OH sur un carbone tétraédrique	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	éthanol
Aldéhyde	carbonyle -CHO en bout de chaîne	$\text{CH}_3\text{-CHO}$	éthanal
Cétone	carbonyle C=O entre deux carbones	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	propanone
Acide carboxylique	carboxyle -COOH	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	acide éthanóïque
Ester	-COO- entre deux chaînes carbonées	$\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$	éthanoate d'éthyle
Amine	azote lié à 1, 2 ou 3 carbones : -NH ₂ , -NH-, -N<	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	éthanamine
Amide	-CO-N< (azote lié au carbone du carbonyle)	$\text{CH}_3\text{-CO-NH}_2$	éthanamide
Halogénoalcane	halogène X (F, Cl, Br, I) sur un carbone tétraédrique	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$	chloroéthane

Remarques importantes :

- Une **amine** a un atome d'azote avec un **doublet non liant** : c'est une base et un bon site donneur. On distingue les amines primaires (N lié à un seul carbone), secondaires (deux) et tertiaires (trois).
- Dans un **amide**, l'azote est lié directement au carbone d'un C=O. Un azote lié à un carbone qui porte lui-même un C=O plus loin n'est pas un amide.
- Dans un **ester**, le carbone du C=O est lié à un oxygène lui-même lié à un carbone. Un ester se forme à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool.

Les esters, amides et amines sont omniprésents dans le vivant : les lipides sont des esters, les protéines sont des enchaînements d'amides (liaisons peptidiques), et de nombreuses molécules actives contiennent un groupe amine.

2. Nomenclature

On nomme une molécule en suivant ces étapes :

- Étape 1 : Repérer le groupe caractéristique principal, qui fixe le suffixe.

- Étape 2 : Identifier la **chaîne principale** : la plus longue chaîne carbonée contenant le groupe principal (et la double liaison, s'il y en a une).
- Étape 3 : **Numéroter** la chaîne pour donner au groupe principal le plus petit numéro possible, puis aux ramifications.
- Étape 4 : Nommer les ramifications (méthyl, éthyl...) en préfixes, par ordre alphabétique, précédés de leur numéro.

Règles propres à chaque famille :

- **Alcool** : suffixe -ol (propan-2-ol). **Aldéhyde** : suffixe -al, le carbone 1 est celui du CHO (butanal). **Cétone** : suffixe -one (butan-2-one). **Acide** : acide ...oïque (acide propanoïque).
- **Amine** : suffixe -amine, avec le numéro du carbone porteur de N (propan-2-amine : $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_3$). Les groupes carbonés portés par l'azote sont indiqués par le préfixe N- (N-méthyléthanamine : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$).
- **Amide** : suffixe -amide, le carbone 1 est celui du C=O (propanamide : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-NH}_2$). Les groupes portés par l'azote sont précédés de N- (N-méthylpropanamide : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_3$; N,N-diméthyléthanamide : $\text{CH}_3\text{-CO-N}(\text{CH}_3)_2$).
- **Ester** : nom en deux mots, « alcanolate d'alkyle ». La partie « alcanolate » vient de l'acide (elle contient le carbone du C=O), la partie « alkyle » vient de l'alcool (elle est liée à l'oxygène simple). $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$: éthanoate de propyle. H-COO-CH_3 : méthanoate de méthyle.
- **Halogénoalcane** : l'halogène est un préfixe (fluoro, chloro, bromo, iodo) avec son numéro, classé par ordre alphabétique parmi les ramifications. $\text{CH}_3\text{-CBr}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$: 2-bromo-2-méthylpropane.
- **Alcène** : suffixe -ène avec le numéro du premier carbone de la double liaison (but-2-ène). Avec un groupe principal : pent-3-èn-2-ol.

Astuce pour un ester : coupe mentalement la liaison entre le C=O et l'oxygène simple. La partie avec le C=O donne l'acide, la partie avec O donne l'alcool.

3. Isomérisation de constitution

Des **isomères** ont la même formule brute mais des structures différentes. Des **isomères de constitution** diffèrent par l'enchaînement de leurs atomes (leur formule semi-développée est différente). On distingue :

- l'isomérisation de **chaîne** : squelette différent (butan-1-ol et 2-méthylpropan-1-ol, tous deux $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) ;
- l'isomérisation de **position** : même squelette et même groupe, placé ailleurs (butan-1-ol et butan-2-ol) ;
- l'isomérisation de **fonction** : groupes caractéristiques différents (éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ et méthoxyméthane $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$, tous deux $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; propanal et propanone, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; acide propanoïque et éthanoate de méthyle, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$).

Les isomères de constitution sont des espèces chimiques différentes, avec des propriétés physiques et chimiques différentes.

4. Stéréoisomérisation

Des **stéréoisomères** ont la même formule semi-développée mais une disposition différente des atomes dans l'espace. On ne passe de l'un à l'autre qu'en rompant des liaisons.

À distinguer des **conformations** : la libre rotation autour d'une liaison simple C-C donne une infinité de dispositions spatiales d'une même molécule, qui se transforment l'une en l'autre sans rupture de liaison. Ce ne sont pas des isomères.

Représentation de Cram. Pour représenter un carbone tétraédrique : deux liaisons dans le plan de la feuille (traits simples), une liaison vers l'avant (triangle plein, la pointe vers le carbone), une liaison vers l'arrière (triangle hachuré).

Isomérisation Z/E. La double liaison C=C empêche la rotation. Si **chacun des deux carbones** de la double liaison porte deux groupes différents, il existe deux stéréoisomères :

- **Z** : les deux groupes prioritaires (au lycée, les deux atomes autres que H, ou les deux groupes les plus lourds) sont du même côté de la double liaison ;
- **E** : ils sont de part et d'autre.

Exemple : le but-2-ène $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ existe en (Z)-but-2-ène et (E)-but-2-ène. Le but-1-ène $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH}_3$ n'a pas d'isomère Z/E, car son carbone 1 porte deux H.

Chiralité. Un objet est **chiral** s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir (comme une main). Une molécule chirale existe sous deux formes images l'une de l'autre, non superposables : ce sont deux **énantiomères**.

Un **atome de carbone asymétrique**, noté C, est un carbone tétraédrique lié à **quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents**. Une molécule qui possède **un seul C** est chirale. Exemple : le butan-2-ol $\text{CH}_3\text{-C}^*\text{H(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$, dont le carbone 2 porte H, OH, CH_3 et C_2H_5 . Le propan-2-ol, dont le carbone 2 porte deux CH_3 , n'est pas chiral.

Pour dessiner deux énantiomères en Cram, on dessine le premier, puis on échange deux des quatre groupes : on obtient l'autre.

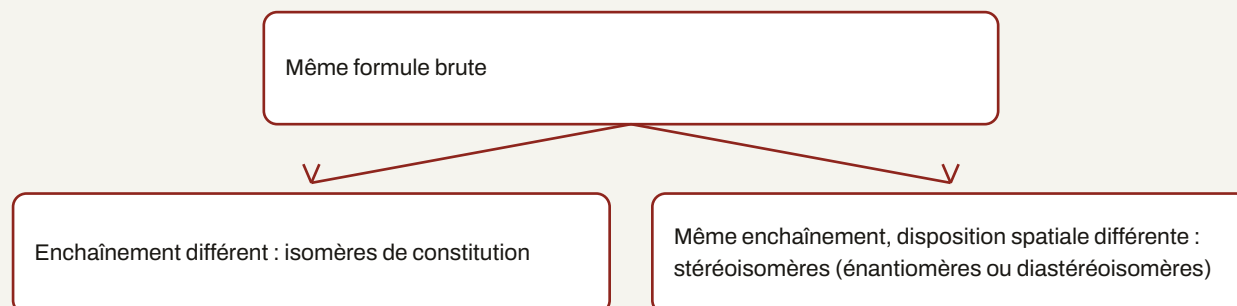
Diastéréoisomères. Deux stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères sont des **diastéréoisomères**. C'est le cas :

- des isomères Z et E (ils ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir) ;
- de certaines molécules à deux C. Une molécule à n atomes de carbone asymétriques possède **au plus 2^n** stéréoisomères. Avec deux C (et des substituants différents), il y en a 4 : deux couples d'énantiomères, et chaque stéréoisomère est diastéréoisomère des deux qui ne sont pas son image.

Propriétés.

- Deux énantiomères ont les **mêmes propriétés physiques** (températures de changement d'état, solubilité, densité) et les mêmes propriétés chimiques vis-à-vis d'espèces non chirales. Ils se distinguent par leur action sur la lumière polarisée et par leurs interactions avec d'autres espèces chirales, notamment les récepteurs et enzymes du vivant : les deux énantiomères de la carvone ont des odeurs différentes (menthe verte et carvi).
- Deux diastéréoisomères ont des **propriétés physiques et chimiques différentes** : on peut les séparer par distillation, recristallisation ou chromatographie.

Classer deux isomères



Deux branches distinctes • ce schéma ne relie pas les deux issues entre elles

5. Les grandes catégories de réactions

Une transformation en chimie organique peut modifier la **chaîne carbonée** (allongement, raccourcissement, ramification, cyclisation, polymérisation) ou le **groupe caractéristique**, ou les deux. Pour la classer, on compare réactifs et produits :

- **Substitution** : un atome ou groupe d'atomes est remplacé par un autre.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{Br}^-$ L'estérification est classée parmi les substitutions :
 $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{CH}_3\text{-OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COO-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (le groupe OH de l'acide est remplacé par O-CH₃).

- **Addition** : deux molécules s'unissent en une seule ; une liaison multiple devient simple.

$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (hydratation, catalysée par un acide) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br}$

- **Élimination** : une molécule perd des atomes portés par deux carbones voisins, et une liaison multiple se forme.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (déshydratation, en milieu acide à chaud)

Addition et élimination sont, sur le papier, inverses l'une de l'autre. D'autres catégories existent : réactions **acide-base** (transfert de H⁺) et d'**oxydoréduction** (oxydation d'un alcool en aldéhyde, cétone ou acide carboxylique).

6. Mécanisme réactionnel : sites donneurs, sites accepteurs, flèches courbes

L'équation d'une réaction décrit le bilan. Le **mécanisme réactionnel** décrit, à l'échelle microscopique, la succession d'**actes élémentaires** qui mènent des réactifs aux produits. Chaque acte élémentaire correspond à des formations et ruptures de liaisons. Les espèces formées dans un acte et consommées dans un autre sont des **intermédiaires réactionnels**.

Électronégativité et polarisation. L'électronégativité χ d'un atome traduit sa capacité à attirer vers lui les électrons d'une liaison. Valeurs de Pauling : H 2,20 ; C 2,55 ; N 3,04 ; O 3,44 ; Cl 3,16 ; Br 2,96. Une liaison entre deux atomes d'électronégativités différentes est **polarisée** : l'atome le plus électronégatif porte une charge partielle négative δ^- , l'autre une charge partielle positive δ^+ . Exemples : C(δ^+)-Br(δ^-), C(δ^+)=O(δ^-), O(δ^-)-H(δ^+). La liaison C-H est considérée comme non polarisée.

Site donneur de doublet d'électrons : zone riche en électrons :

- atome porteur d'un **doublet non liant** (O, N, halogènes), surtout s'il porte une charge négative (HO^- , CH_3O^-);
- **liaison multiple** $\text{C}=\text{C}$ (doublet de la liaison double);
- atome porteur d'une charge partielle δ^- .

Site accepteur de doublet d'électrons : zone pauvre en électrons :

- atome porteur d'une **charge positive** (H^+ , carbocation C^+);
- atome porteur d'une **charge partielle positive** δ^+ (le carbone d'une liaison $\text{C}-\text{Br}$ ou $\text{C}=\text{O}$, l'hydrogène d'une liaison $\text{O}-\text{H}$).

Flèche courbe. Un acte élémentaire se représente par une ou plusieurs **flèches courbes**. Chaque flèche part d'un **doublet d'électrons** (doublet non liant ou doublet de liaison) d'un site donneur et pointe vers un site accepteur. Elle représente le mouvement d'un doublet :

- si elle va d'un doublet non liant vers un atome, une liaison se forme ;
- si elle part d'un doublet de liaison et pointe vers un des deux atomes, la liaison se rompt et cet atome garde le doublet.

Les charges doivent être conservées dans chaque acte élémentaire.

Exemple : substitution du bromoéthane par les ions hydroxyde. En un seul acte élémentaire :

- une première flèche part d'un doublet non liant de l'oxygène de HO^- (site donneur, chargé négativement) et pointe vers le carbone lié au brome (site accepteur, δ^+) : la liaison $\text{C}-\text{O}$ se forme ;
- une seconde flèche part du doublet de la liaison $\text{C}-\text{Br}$ et pointe vers l'atome de brome : la liaison se rompt, le brome part sous forme Br^- .

Exemple : addition de l'eau sur l'éthène en milieu acide.

- Étape 1 : Le doublet de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ (site donneur) attaque H^+ (site accepteur) : il se forme le carbocation $\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$ (intermédiaire).
- Étape 2 : Un doublet non liant de l'oxygène de H_2O attaque le carbone chargé positivement : on obtient $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}_2^+$.
- Étape 3 : Le doublet de la liaison $\text{O}-\text{H}$ se replie sur l'oxygène, un H^+ est libéré : on obtient l'éthanol.

L'ion H^+ consommé à l'étape 1 est régénéré à l'étape 3 : c'est un **catalyseur**. Il intervient dans le mécanisme mais n'apparaît pas dans le bilan.

Hydratation de l'éthène catalysée par H^+

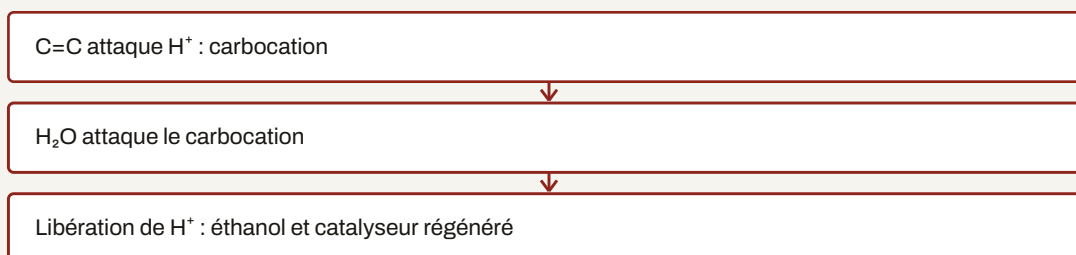


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

7. Stratégie et optimisation d'une synthèse

Une synthèse se déroule en quatre temps :

- Étape 1 : **Transformation** : choix des réactifs, du solvant, du catalyseur, de la température, du montage (chauffage à reflux, qui accélère la réaction sans perte de matière, les vapeurs étant condensées et renvoyées dans le ballon).
- Étape 2 : **Isolement** du produit brut : filtration (solide), extraction liquide-liquide par ampoule à décanter (choix d'un solvant non miscible à l'eau dans lequel le produit est très soluble), lavage, séchage.
- Étape 3 : **Purification** : recristallisation (solide), distillation (liquide).
- Étape 4 : **Analyse** : température de fusion (banc Kofler), chromatographie sur couche mince, spectroscopie infrarouge (bande large O-H vers 3 200 à 3 400 cm^{-1} , bande fine et intense C=O vers 1 700 à 1 750 cm^{-1} , bande N-H vers 3 300 à 3 500 cm^{-1}).

Optimiser la vitesse (facteurs cinétiques) :

- élever la **température** (chauffage à reflux) ;
- utiliser un **catalyseur** (acide sulfurique, enzyme), qui ne change pas l'état final ;
- augmenter les **concentrations** des réactifs.

Optimiser le rendement (pour une transformation non totale, facteurs liés à l'équilibre) :

- introduire un **réactif en excès**, de préférence le moins cher ;
- **éliminer un produit** au fur et à mesure : distillation de l'ester ou de l'eau, appareil de Dean-Stark pour l'eau. Le quotient de réaction reste inférieur à K et l'équilibre est déplacé dans le sens direct.
- remplacer un réactif par un réactif plus réactif qui rend la transformation totale (par exemple un anhydride d'acide à la place de l'acide carboxylique pour former un ester).

Le **rendement** est le rapport de la quantité de produit obtenu à la quantité maximale attendue :

$$\eta = n(\text{obtenu}) / n(\text{max}) = m(\text{obtenue}) / m(\text{max})$$

où $n(\text{max})$ se calcule avec l'avancement maximal (réactif limitant). Pour une synthèse en plusieurs étapes, le rendement global est le **produit** des rendements de chaque étape.

On cherche aussi à respecter les principes de la **chimie verte** : économie d'atomes, solvants peu nocifs ou absents, catalyse plutôt que réactifs en grande quantité, économie d'énergie, réduction des déchets.

Sélectivité et protection de groupes. Quand une molécule possède plusieurs groupes susceptibles de réagir avec un même réactif, une réaction peut ne pas être **sélective** : elle transforme aussi un groupe qu'on voulait conserver. On peut alors **protéger** ce groupe :

- Étape 1 : on le transforme en un groupe inerte dans les conditions de l'étape suivante (étape de protection) ;
- Étape 2 : on réalise la transformation voulue sur l'autre groupe ;
- Étape 3 : on régénère le groupe initial (étape de déprotection).

Un bon groupe protecteur se fixe sélectivement, résiste aux conditions de l'étape centrale et se retire facilement avec un bon rendement. Le prix à payer : deux étapes de plus, donc un rendement global plus faible et plus de déchets.

Exemple : synthèse du dipeptide glycine-alanine (Gly-Ala). La glycine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ et l'alanine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ ont chacune un groupe amine et un groupe carboxyle. Sans précaution, la formation de la liaison amide peut donner quatre dipeptides : Gly-Gly, Ala-Ala, Gly-Ala et Ala-Gly. On protège donc le groupe amine de la glycine et le groupe carboxyle de l'alanine, on forme la liaison amide, puis on déprotège. On obtient uniquement $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$.

Stratégie de protection

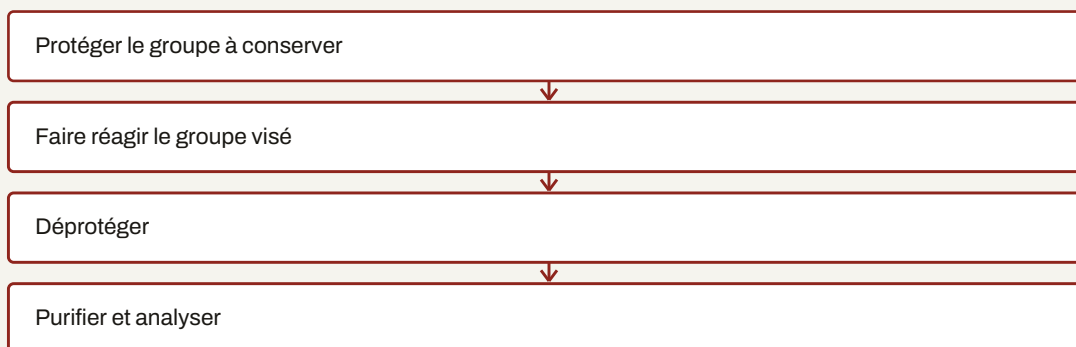


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

8. Les polymères

Un **polymère** est une macromolécule formée par la répétition d'un grand nombre de fois d'un même **motif**. Il est obtenu à partir de petites molécules, les **monomères**, par une réaction de **polymérisation**. Le nombre n de motifs est le **degré de polymérisation** :

$$n = M(\text{polymère}) / M(\text{motif})$$

Comme les chaînes n'ont pas toutes la même longueur, $M(\text{polymère})$ est une masse molaire moyenne.

Polyaddition : les monomères, porteurs d'une double liaison $\text{C}=\text{C}$, s'additionnent les uns aux autres sans perte d'atomes. Le motif a la même formule brute que le monomère.

- $n \text{ CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow -(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$: polyéthylène (emballages, flacons).
- $n \text{ CH}_2=\text{CHCl} \rightarrow -(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-$: polychlorure de vinyle, PVC (tuyaux, gaines).
- $n \text{ CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow$ polystyrène.

Exemple : un polyéthylène de masse molaire moyenne $2,8 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a un degré de polymérisation $n = 2,8 \times 10^5 / 28 = 1,0 \times 10^4$.

Polycondensation : les monomères portent chacun **deux** groupes caractéristiques ; ils réagissent par substitution (estérification, formation d'amide) en libérant une petite molécule, souvent l'eau.

- Polyesters : un diacide et un dialcool (acide téréphtalique et éthane-1,2-diol donnent le PET des bouteilles).
- Polyamides : un diacide et une diamine (acide hexanedioïque et hexane-1,6-diamine donnent le nylon 6,6, de motif $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$).

Polymères naturels : cellulose et amidon (enchaînements de glucose), protéines (enchaînements d'acides aminés par liaisons amide), ADN (enchaînement de nucléotides), caoutchouc naturel.

Les propriétés d'un polymère (souplesse, résistance, température de ramollissement) dépendent de la longueur des chaînes, de leurs ramifications et des interactions entre chaînes. Leur fin de vie pose la question du recyclage et de la biodégradabilité.

À retenir : une synthèse se pense en trois questions. Quelle réaction (catégorie, mécanisme) ? Comment l'accélérer et en augmenter le rendement ? Faut-il protéger un groupe pour la rendre sélective ?

Exemples résolus

Exemple 1 : nommer et classer

Énoncé : identifier la famille et nommer chacune des molécules suivantes. a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$; b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_3$; c) $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$; d) $\text{CH}_3\text{-CBr(CH}_3\text{)-CH}_3$. e) Écrire la formule semi-développée du butanoate de méthyle.

Résolution : a) Azote lié à un seul carbone et à deux H : **amine**. Chaîne de 3 carbones, N sur le carbone 1 : **propan-1-amine**. b) Azote lié au carbone d'un C=O : **amide**. Chaîne principale contenant le C=O : 3 carbones ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-}$), le carbone 1 est celui du C=O : propanamide ; l'azote porte un méthyle : **N-méthylpropanamide**. c) Groupe -COO- entre deux chaînes : **ester**. On coupe entre C=O et O : la partie $\text{CH}_3\text{-CO-}$ vient de l'acide éthanoïque (éthanoate), la partie $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ vient du propan-1-ol (propyle) : **éthanoate de propyle**. d) Brome sur un carbone tétraédrique : **halogénoalcane**. Chaîne principale : 3 carbones, le carbone central porte Br et un méthyle : **2-bromo-2-méthylpropane** (bromo avant méthyl par ordre alphabétique). e) « Butanoate » : partie acide à 4 carbones, C=O compris ; « méthyle » : partie alcool à 1 carbone liée à l'oxygène simple. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_3$.

Exemple 2 : stéréoisomères du pent-3-èn-2-ol

Énoncé : on considère le pent-3-èn-2-ol $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH=CH-CH}_3$. a) Montrer que la molécule possède un atome de carbone asymétrique. b) Montrer qu'elle présente une isomérisation Z/E. c) Combien de stéréoisomères existe-t-il ? Préciser les relations entre eux.

Résolution : a) Le carbone 2 est lié à quatre groupes différents : H, OH, CH_3 et CH=CH-CH_3 . C'est un **carbone asymétrique**, la molécule est chirale. b) Double liaison entre C3 et C4. C3 porte H et CH(OH)-CH_3 (deux groupes différents) ; C4 porte H et CH_3 (deux groupes différents). **Les deux conditions sont remplies : isomérisation Z/E**. c) Chaque élément de stéréoisomérisation offre deux possibilités, indépendantes : $2 \times 2 = 4$ **stéréoisomères**. Notons-les (Z, forme 1), (Z, forme 2), (E, forme 1), (E, forme 2), où « forme 1 » et « forme 2 » désignent les deux configurations du C*.

- (Z, 1) et (Z, 2) sont **énantiomères** : images l'une de l'autre dans un miroir (le miroir conserve la géométrie Z de la double liaison et inverse le C*). De même (E, 1) et (E, 2).
- Un isomère Z et un isomère E sont **diastéréoisomères** : ils ne sont pas images l'un de l'autre. Il y a donc 4 couples de diastéréoisomères : (Z,1)/(E,1), (Z,1)/(E,2), (Z,2)/(E,1), (Z,2)/(E,2).

Exemple 3 : synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle

Énoncé : l'éthanoate de 3-méthylbutyle (odeur de banane) se prépare en chauffant à reflux 0,20 mol d'acide éthanoïque et 0,10 mol de 3-méthylbutan-1-ol, avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Après isolement et purification, on obtient 9,1 g d'ester. $M(\text{ester}) = 130 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Écrire l'équation de la réaction et indiquer sa catégorie. b) Justifier le chauffage à reflux, l'acide sulfurique et l'excès d'acide éthanoïque. c) Calculer le rendement. d) Dans la première étape du mécanisme, l'acide sulfurique apporte H^+ , qui se fixe sur l'oxygène du $\text{C}=\text{O}$ de l'acide. Identifier le site donneur et le site accepteur de l'étape suivante, où l'alcool attaque l'acide protoné.

Résolution : a) $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Le groupe OH de l'acide est remplacé : **substitution** (estérification, transformation non totale). b) Le **chauffage** accélère la réaction, le **reflux** évite les pertes de matière (les vapeurs sont condensées et retombent). L'**acide sulfurique** est un catalyseur : il accélère la réaction sans modifier l'état final. L'**excès d'acide éthanoïque** déplace l'équilibre dans le sens direct et augmente le rendement par rapport à l'alcool, réactif limitant. c) Coefficients égaux à 1, l'alcool est limitant : $n(\text{max}) = 0,10 \text{ mol}$, $m(\text{max}) = 0,10 \times 130 = 13 \text{ g}$. $n(\text{obtenu}) = 9,1 / 130 = 7,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$. $\eta = 7,0 \times 10^{-2} / 0,10 = 0,70$, soit **70 %**. d) Après protonation, le carbone du groupe carbonyle porte une charge positive accrue : c'est le **site accepteur**. L'oxygène de l'alcool, porteur de deux doublets non liants, est le **site donneur**. La flèche courbe part d'un doublet non liant de cet oxygène et pointe vers ce carbone.

Méthodes et pièges

- Pour nommer : trouve d'abord le groupe principal, puis la chaîne la plus longue qui le contient, puis numérote pour lui donner le plus petit numéro.
- Pour un ester, coupe entre le $\text{C}=\text{O}$ et l'oxygène simple : la partie avec $\text{C}=\text{O}$ donne « alcanoate », l'autre « alkyle ». Ne les inverse pas.
- Un azote lié au carbone d'un $\text{C}=\text{O}$ est un amide, pas une amine ; un oxygène entre deux carbones sans $\text{C}=\text{O}$ voisin est un éther, pas un ester.
- Isomérisie Z/E : vérifie que CHACUN des deux carbones de la double liaison porte deux groupes différents.
- Carbone asymétrique : il doit être tétraédrique (pas de double liaison) et porter quatre groupes différents en regardant tout le groupe, pas seulement le premier atome.
- Une flèche courbe part toujours d'un doublet d'électrons (jamais d'un atome H ni d'une charge +) et pointe vers un site accepteur.
- Ne confonds pas vitesse et rendement : un catalyseur ou une température plus haute accélèrent, mais seuls un excès de réactif ou l'élimination d'un produit augmentent le rendement d'une transformation non totale.
- Pour un rendement, calcule $n(\text{max})$ avec le réactif limitant ; pour plusieurs étapes, multiplie les rendements.
- En polyaddition, le motif a la même formule brute que le monomère ; en polycondensation, il manque la petite molécule libérée.

Vers le PASS

En PASS, la stéréochimie est approfondie : règles de priorité de Cahn, Ingold et Prelog, descripteurs R et S d'un carbone asymétrique, projections de Fischer et de Newman, composés méso, et pouvoir rotatoire. Ces outils sont indispensables pour les sucres (série D), les acides aminés (série L), la reconnaissance d'un médicament par son récepteur et l'activité différente de deux énantiomères. Les mécanismes de substitution (SN1, SN2) et d'élimination (E1, E2), dont le lycée donne les bases avec les flèches courbes, y sont étudiés en détail, ainsi que la réactivité des carbonyles et des dérivés d'acides (esters, amides, liaison peptidique).

Suite en PASS : Conformation, configuration et stéréochimie

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Identifier la famille fonctionnelle et nommer chaque molécule. a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$; b) $\text{CH}_3\text{-CO-NH}_2$; c) H-COO-CH_3 ; d) $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_3$.
2. Écrire la formule semi-développée de : a) propanoate d'éthyle ; b) N,N-diméthyléthanamide ; c) butan-2-amine ; d) 1-bromo-2-méthylpropane.
3. Classer chaque réaction en substitution, addition ou élimination. a) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br}$; b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$; c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{Br}^-$; d) $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{CH}_3\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COO-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
4. Parmi les molécules suivantes, lesquelles présentent une isomérie Z/E ? Justifier. a) but-1-ène $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_3$; b) but-2-ène $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$; c) 2-méthylbut-2-ène $(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-CH}_3$; d) pent-2-ène $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$.
5. Les molécules suivantes possèdent-elles un atome de carbone asymétrique ? Si oui, le repérer. a) butan-2-ol $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$; b) propan-2-ol $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$; c) 2-chlorobutane $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{-CH}_3$; d) acide lactique $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$.

Niveau 2 : type bac

6. On considère les isomères de formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. a) Écrire et nommer les quatre alcools de cette formule. b) Quel type d'isomérie relie le butan-1-ol et le butan-2-ol ? le butan-1-ol et le 2-méthylpropan-1-ol ? le butan-1-ol et l'éthoxyéthane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$? c) Lequel des quatre alcools est chiral ? d) Représenter ses deux énantiomères en Cram et préciser ce qui les distingue.
7. On étudie la réaction $\text{CH}_3\text{-Cl} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{-OH} + \text{Cl}^-$, qui se fait en un seul acte élémentaire. Électronégativités : C 2,55 ; Cl 3,16 ; O 3,44 ; H 2,20. a) Indiquer la polarisation de la liaison C-Cl. b) Identifier le site donneur et le site accepteur. c) Décrire les flèches courbes de l'acte élémentaire. d) Préciser la catégorie de la réaction.
8. On synthétise l'aspirine (acide acétylsalicylique, $M = 180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) à partir de 5,0 g d'acide salicylique ($M = 138 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et d'un excès d'anhydride éthanöique. On obtient 4,8 g d'aspirine sèche. Une mole d'acide salicylique donne au plus une mole d'aspirine. a) Calculer la quantité de matière d'acide salicylique. b) Calculer la masse maximale d'aspirine. c) Calculer le rendement. d) Proposer une technique de purification et deux méthodes pour contrôler la pureté du produit. e) Pourquoi utilise-t-on l'anhydride éthanöique plutôt que l'acide éthanöique ?

9. a) Le PVC est obtenu à partir du chloroéthène $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ($M = 62,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Écrire l'équation de polymérisation, préciser son type et calculer le degré de polymérisation d'un PVC de masse molaire moyenne $1,00 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. b) Le nylon 6,6 a pour motif $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$. Calculer la masse molaire du motif ($C : 12,0$; $H : 1,0$; $N : 14,0$; $O : 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), puis le degré de polymérisation d'un échantillon de masse molaire moyenne $4,52 \times 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. c) Quel est le type de cette polymérisation et quelle petite molécule est libérée ?

Niveau 3 : vers le PASS

10. a) Repérer les atomes de carbone asymétriques du 3-chlorobutan-2-ol $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHCl}-\text{CH}_3$. b) Combien de stéréoisomères possède-t-il ? Combien de couples d'énantiomères et de couples de diastéréoisomères ? c) Le 2,3-dibromobutane $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ possède aussi deux C^* , mais seulement trois stéréoisomères. Proposer une explication.
11. On veut synthétiser le dipeptide Gly-Ala, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$, à partir de glycine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ et d'alanine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$. a) Écrire l'équation de la formation directe de Gly-Ala et nommer la fonction créée. b) Combien de dipeptides peut-on obtenir sans précaution ? Les écrire en notation abrégée. c) Quels groupes faut-il protéger ? d) La synthèse comporte quatre étapes : protection de la glycine (90 %), protection de l'alanine (85 %), couplage (80 %), déprotection (90 %). Calculer le rendement global, en considérant que chaque rendement s'applique au réactif limitant de l'étape.
12. L'estérification acide éthanoïque + éthanol a pour constante $K = 4,0$. a) Calculer le rendement obtenu avec 1,0 mol d'éthanol et 3,0 mol d'acide éthanoïque. b) Comparer au rendement d'un mélange équimolaire (67 %). c) On ajoute de l'acide sulfurique et l'on chauffe : quel est l'effet sur la durée et sur le rendement ? d) Quelle modification du montage permettrait d'approcher un rendement de 100 % avec un mélange équimolaire ?
13. L'hydratation du propène en milieu acide donne majoritairement le propan-2-ol. Le mécanisme est analogue à celui de l'éthène. a) Écrire l'équation de la réaction et préciser sa catégorie. b) Décrire les trois étapes du mécanisme menant au propan-2-ol, en précisant pour chacune le site donneur, le site accepteur et l'espèce formée. c) Identifier les intermédiaires réactionnels. d) Justifier le rôle de catalyseur de H^+ .

Corrigés

1. a) N lié à un seul carbone : **amine, éthanamine**.
b) N lié au carbone du $\text{C}=\text{O}$: **amide, éthanamide**. c) $-\text{COO}-$ entre $\text{H}-\text{C}(=\text{O})$ et CH_3 : **ester**. Partie acide à un carbone (méthanoate), partie alcool à un carbone (méthyle) : **méthanoate de méthyle**. d) Cl sur un carbone tétraédrique : **halogénoalcane, 2-chloropropane**.
2. a) Partie acide à 3 carbones avec $\text{C}=\text{O}$, partie alcool à 2 carbones : **$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$** .
b) Éthanamide dont l'azote porte deux méthyles : **$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$** . c) Chaîne de 4 carbones, NH_2 sur le carbone 2 : **$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$** . d) Chaîne de 3 carbones, Br sur C1, méthyle sur C2 : **$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$** .
3. a) Deux molécules donnent une seule, la double liaison disparaît : **addition**.
b) L'alcool perd H et OH portés par deux carbones voisins, une double liaison apparaît : **élimination**.
c) Br est remplacé par OH : **substitution**. d) Le groupe OH de l'acide est remplacé par $\text{O}-\text{CH}_3$: **substitution** (estérification).

4. a) Le carbone 1 porte deux H : **pas d'isomérisation Z/E**.
 b) C2 porte H et CH₃, C3 porte H et CH₃ : **isomérisation Z/E**. c) C2 porte deux CH₃ : **pas d'isomérisation Z/E**. d) C2 porte H et CH₃, C3 porte H et C₂H₅ : **isomérisation Z/E**.
5. a) Le carbone 2 porte H, OH, CH₃, C₂H₅ : **oui, C2 est asymétrique**.
 b) Le carbone 2 porte deux CH₃ : **non**, aucun C*. c) Le carbone 2 porte H, Cl, CH₃, C₂H₅ : **oui, C2**. d) Le carbone 2 porte H, OH, CH₃, COOH : **oui, C2** (l'acide lactique est chiral).
6. a) **Butan-1-ol** CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-OH ; **butan-2-ol** CH₃-CH(OH)-CH₂-CH₃ ; **2-méthylpropan-1-ol** (CH₃)₂CH-CH₂-OH ; **2-méthylpropan-2-ol** (CH₃)₃C-OH.
 b) Butan-1-ol et butan-2-ol : même chaîne, même groupe, position différente : **isomérisation de position**. Butan-1-ol et 2-méthylpropan-1-ol : squelettes différents : **isomérisation de chaîne**. Butan-1-ol et éthoxyéthane : groupes caractéristiques différents (alcool et éther) : **isomérisation de fonction**. c) Seul le **butan-2-ol** possède un C (H, OH, CH₃, C₂H₅) ; les autres ont un carbone porteur de deux groupes identiques ou de deux H. d) **Premier énantiomère** : C au centre, H et CH₃ dans le plan, OH vers l'avant (triangle plein), C₂H₅ vers l'arrière (triangle hachuré). **Second énantiomère** : on échange deux groupes, par exemple OH vers l'arrière et C₂H₅ vers l'avant. **Ils sont images l'un de l'autre dans un miroir et non superposables** ; ils ont les mêmes propriétés physiques et se distinguent par leur action sur la lumière polarisée et leurs interactions avec des espèces chirales.
7. a) $\chi(\text{Cl}) = 3,16 > \chi(\text{C}) = 2,55$: **C porte δ^+ et Cl porte δ^-** .
 b) **Site donneur** : l'oxygène de HO⁻, porteur de doublets non liants et d'une charge négative. **Site accepteur** : le carbone δ^+ lié au chlore. c) **Flèche 1** : d'un doublet non liant de O vers le carbone (formation de la liaison C-O). **Flèche 2** : du doublet de la liaison C-Cl vers l'atome de chlore (rupture de la liaison, départ de Cl⁻). Les charges sont conservées : -1 à gauche, -1 à droite. d) Cl est remplacé par OH : **substitution**.
8. a) $n = m / M = 5,0 / 138 = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ($3,62 \times 10^{-2}$).
 b) L'anhydride est en excès : l'acide salicylique est limitant. $n(\text{max}) = 3,62 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $m(\text{max}) = 3,62 \times 10^{-2} \times 180 = 6,5 \text{ g}$. c) $\eta = 4,8 / 6,52 = 0,74$, soit **74 %**. d) Purification : **recristallisation** dans un solvant où l'aspirine est très soluble à chaud et peu soluble à froid, les impuretés restant dissoutes. Contrôle : **mesure de la température de fusion** au banc Kofler (comparaison à la valeur tabulée), **chromatographie sur couche mince** (une seule tache, au même niveau que l'aspirine de référence) ; on peut aussi utiliser la spectroscopie infrarouge. e) La réaction avec l'acide éthanóïque serait **lente et non totale** (équilibre d'estérification) ; avec l'anhydride, plus réactif, elle est **plus rapide et quasi totale**, ce qui améliore le rendement.
9. a) $n \text{ CH}_2=\text{CHCl} \rightarrow -(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-$; c'est une **polyaddition** (monomère à double liaison, pas de perte d'atomes). Le motif a la masse molaire du monomère : $n = 1,00 \times 10^5 / 62,5 = 1,60 \times 10^3$.
 b) Motif : 12 C, 22 H, 2 N, 2 O (6 + 6 carbones des CH₂, plus 2 des C=O ; 12 + 8 H des CH₂ plus 2 H des NH). $M = 12 \times 12,0 + 22 \times 1,0 + 2 \times 14,0 + 2 \times 16,0 = 144 + 22 + 28 + 32 = 226 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. $n = 4,52 \times 10^4 / 226 = 200$. c) Diamine et diacide réagissent par formation d'amides en libérant de l'eau : **polycondensation, libération de H₂O**.
10. a) C2 porte H, OH, CH₃ et CHCl-CH₃ ; C3 porte H, Cl, CH₃ et CH(OH)-CH₃ : deux carbones asymétriques.
 b) Au plus $2^2 = 4$ **stéréoisomères** ; les substituants des deux C sont différents, donc les 4 existent. Ils forment **2 couples d'énantiomères**. Chaque stéréoisomère est diastéréoisomère des deux qui ne sont pas son image : il y a **4 couples de diastéréoisomères** (6 couples au total, moins les 2 couples d'énantiomères). c) Les

deux C portent les mêmes groupes (H, Br, CH₃ et l'autre moitié identique). Une des combinaisons possède un **plan de symétrie interne** : elle est superposable à son image, donc non chirale, bien qu'elle ait deux C*. Les deux « énantiomères » attendus pour cette combinaison sont en fait la même molécule. Il reste **un couple d'énantiomères et cette forme symétrique** (appelée composé méso en PASS), soit 3 stéréoisomères. La règle « 2ⁿ » est bien un maximum.

11. a) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH} \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$; la fonction créée est un **amide** (liaison peptidique).

b) Le groupe carboxyle de chaque acide aminé peut réagir avec le groupe amine de l'un ou de l'autre : **4 dipeptides** : Gly-Gly, Gly-Ala, Ala-Gly, Ala-Ala. c) Pour que seul le COOH de la glycine réagisse avec le NH₂ de l'alanine, on **protège le groupe amine de la glycine et le groupe carboxyle de l'alanine**. d) Rendement global = $0,90 \times 0,85 \times 0,80 \times 0,90 = 0,765 \times 0,80 \times 0,90 = 0,612 \times 0,90 = 0,55$, soit **55 %**. Les étapes de protection et de déprotection garantissent la sélectivité mais font baisser le rendement global.

12. a) Tableau : éthanol 1,0 - x ; acide 3,0 - x ; ester x ; eau x. L'éthanol est limitant : $x_{\text{max}} = 1,0$ mol. À l'équilibre : $x^2 / ((1,0 - x)(3,0 - x)) = 4,0$, soit $x^2 = 4,0 \times (3,0 - 4,0x + x^2) = 12 - 16x + 4,0x^2$, d'où $3,0x^2 - 16x + 12 = 0$. Discriminant : $256 - 144 = 112$; $\sqrt{112} = 10,58$. $x = (16 - 10,58) / 6,0 = 0,903$ mol (l'autre racine, 4,43 mol, dépasse x_{max}). $\eta = 0,903 / 1,0 = 90 \%$.

b) **Le rendement passe de 67 % à 90 %** grâce à l'excès d'acide, qui déplace l'équilibre dans le sens direct. c) Le catalyseur et le chauffage **diminuent la durée** pour atteindre l'équilibre mais **ne modifient pas le rendement** (K et l'état final inchangés ; on suppose K peu sensible à la température, ce qui est le cas de l'estérification). d) **Éliminer l'eau au fur et à mesure avec un appareil de Dean-Stark** (ou distiller l'ester s'il est le constituant le plus volatil) : $Q < K$ reste inférieur à K et la réaction se poursuit jusqu'à épuisement du réactif limitant.

13. a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$: deux molécules en donnent une, la double liaison disparaît : **addition**.

b) **Étape 1** : le doublet de la liaison C=C (site donneur) attaque H⁺ (site accepteur) ; H se fixe sur le carbone 1, il se forme le carbocation CH₃-CH⁺-CH₃. **Étape 2** : un doublet non liant de l'oxygène de l'eau (site donneur) attaque le carbone chargé positivement (site accepteur) ; il se forme CH₃-CH(OH₂⁺)-CH₃. **Étape 3** : le doublet de la liaison O-H se replie sur l'oxygène, un ion H⁺ est libéré ; on obtient CH₃-CH(OH)-CH₃, le **propan-2-ol**. c) Les **intermédiaires réactionnels** sont le carbocation CH₃-CH⁺-CH₃ et l'ion CH₃-CH(OH₂⁺)-CH₃ : formés puis consommés, ils n'apparaissent pas dans le bilan. d) H⁺ est consommé à l'étape 1 et **régénéré à l'étape 3** : il intervient dans le mécanisme, accélère la réaction et n'apparaît pas dans l'équation bilan. **C'est un catalyseur**.