

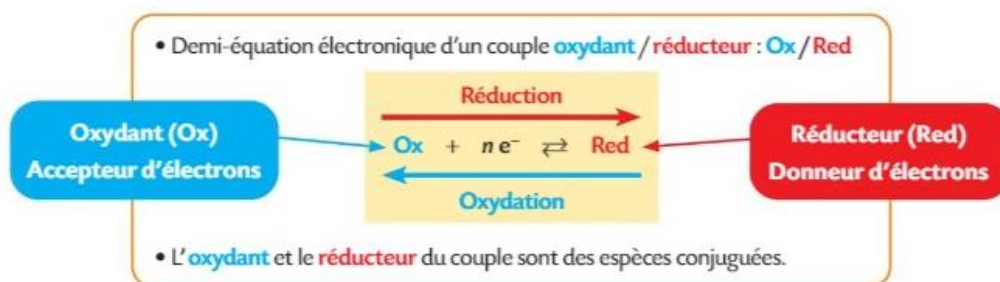
OBJECTIF TERMINALE

PARTIE CHIMIE

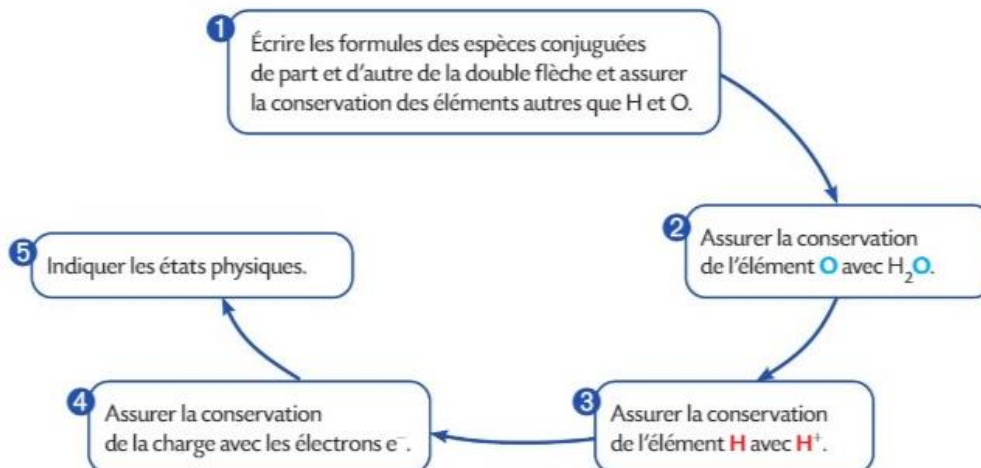
QUELQUES ELEMENTS DE COURS : Notions à revoir avant de faire les exercices

LES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

1 Les oxydants et les réducteurs

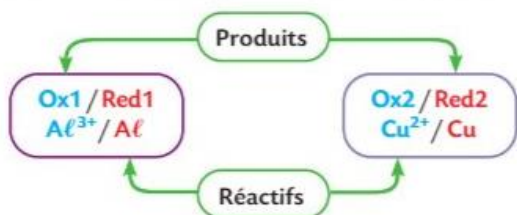


Pour établir une demi-équation électronique il faut :



2 Les réactions d'oxydoréduction

• Au cours d'une **réaction d'oxydoréduction**, des électrons sont transférés entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple. Il se forme les espèces conjuguées de chacun des réactifs.



Exemple :

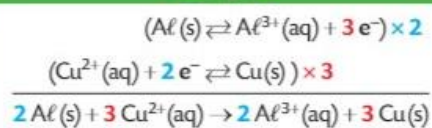


TABLEAU D'AVANCEMENT ; TRANSFORMATION TOTALE OU NON TOTALE (LIMITEE)

1 Le tableau d'avancement

L'avancement x décrit l'évolution du système chimique entre l'état initial et l'état final.

Quantités initiales des réactifs.

Nombres stœchiométriques. Le nombre 1 n'est généralement pas écrit.

Équation de la réaction					
		2 Al(s)	+	$6 \text{ H}^+(\text{aq})$	$\rightarrow 2 \text{ Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{ H}_2(\text{g})$
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
		$n(\text{Al})$	$n(\text{H}^+)$	$n(\text{Al}^{3+})$	$n(\text{H}_2)$
État initial	$x = 0$	$n_0(\text{Al})$	$n_0(\text{H}^+)$	0	0
État intermédiaire	$0, x, x_f$	$n_0(\text{Al}) - 2x$	$n_0(\text{H}^+) - 6x$	$0 + 2x$	$0 + 3x$
État final	$x = x_f$	$n_0(\text{Al}) - 2x_f$	$n_0(\text{H}^+) - 6x_f$	$0 + 2x_f$	$0 + 3x_f$

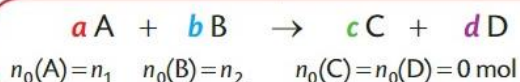
Transformation totale : $x_f = x_{\max}$
Transformation non totale : $x_f, x_{\max}$

Le signe « - » indique que les quantités des réactifs diminuent.

Le signe « + » indique que les quantités des produits augmentent.

2 Les transformations totales et non totales

TRANSFORMATION TOTALE : $x_f = x_{\max}$



REACTIF LIMITANT

Réactif totalement consommé en fin de réaction.

Hypothèse 1 :

$$n_1 - ax_{\max} = 0$$

soit $x_{\max} = \frac{n_1}{a}$

Hypothèse 2 :

$$n_2 - bx_{\max} = 0$$

soit $x_{\max} = \frac{n_2}{b}$

La plus petite des deux valeurs est celle de $x_{\max}$.
Le réactif associé est le réactif limitant.

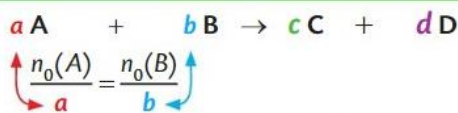
La connaissance de $x_{\max}$ permet de faire un bilan de matière.

TRANSFORMATION NON TOTALE : $x_f, x_{\max}$

Il faut connaître la valeur de x_f pour faire un bilan de matière.

3 Le mélange stœchiométrique

MÉLANGE INITIAL STœCHIO MÉTRIQUE :

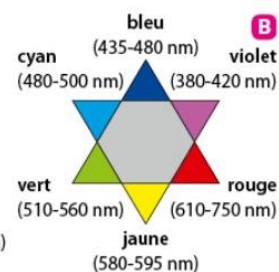
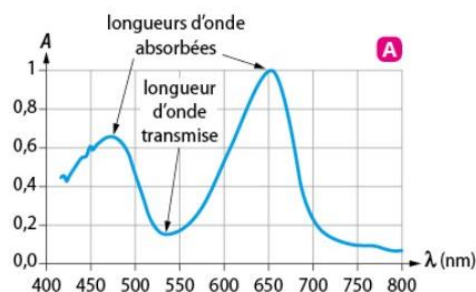


Les quantités finales des réactifs sont nulles :
 $n_f(\text{A}) = n_f(\text{B}) = 0 \text{ mol}$.

SPECTROPHOTOMETRIE et DOSAGE PAR ETALONNAGE

► L'**absorbance** mesure la capacité d'une solution à absorber la lumière.

► La couleur d'une solution est déterminée à partir de son **spectre d'absorption** $A = f(\lambda)$ **A** et de l'étoile chromatique **B**. La solution prend la couleur correspondant aux longueurs d'ondes transmises.



► La **loi de Beer-Lambert** établit une proportionnalité entre l'absorbance d'une solution et sa concentration en quantité de matière :

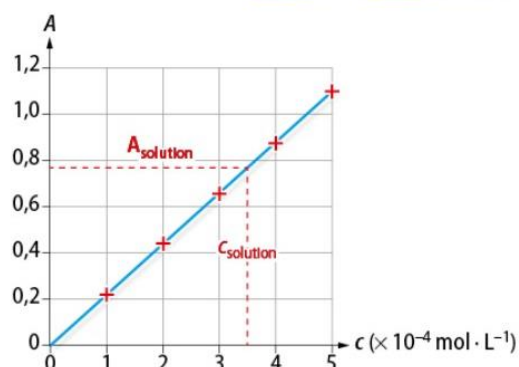
$$\text{absorbance (sans unité)} \rightarrow A = k \cdot c \leftarrow \text{concentration (en mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

coefficient de proportionnalité (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)

► Les mesures doivent être effectuées à la longueur d'onde du maximum d'absorption.

► Un **dosage par étalonnage** permet de déterminer la concentration d'une solution inconnue.

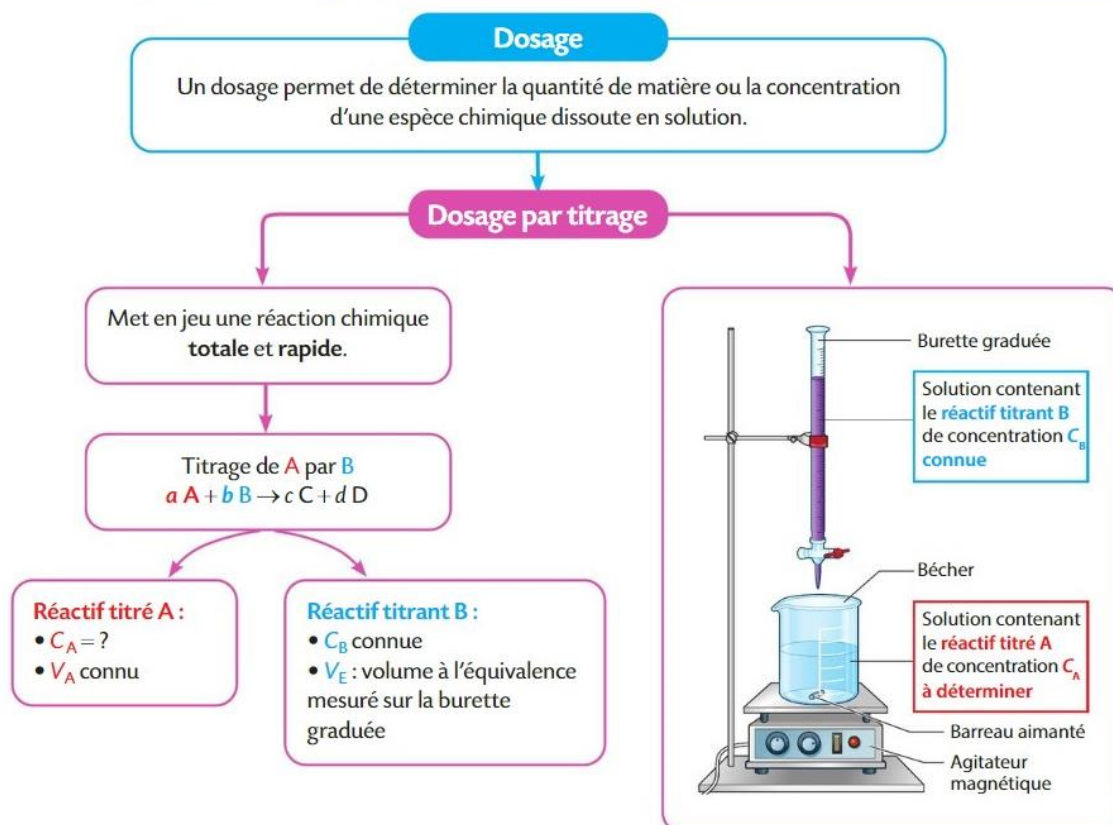
- 1 Préparer une **gamme étalon** par dilution.
- 2 Tracer la courbe d'étalonnage $A = f(c)$.
- 3 Mesurer l'absorbance de la solution à doser, et en déduire sa concentration en quantité de matière en utilisant la **courbe d'étalonnage**.



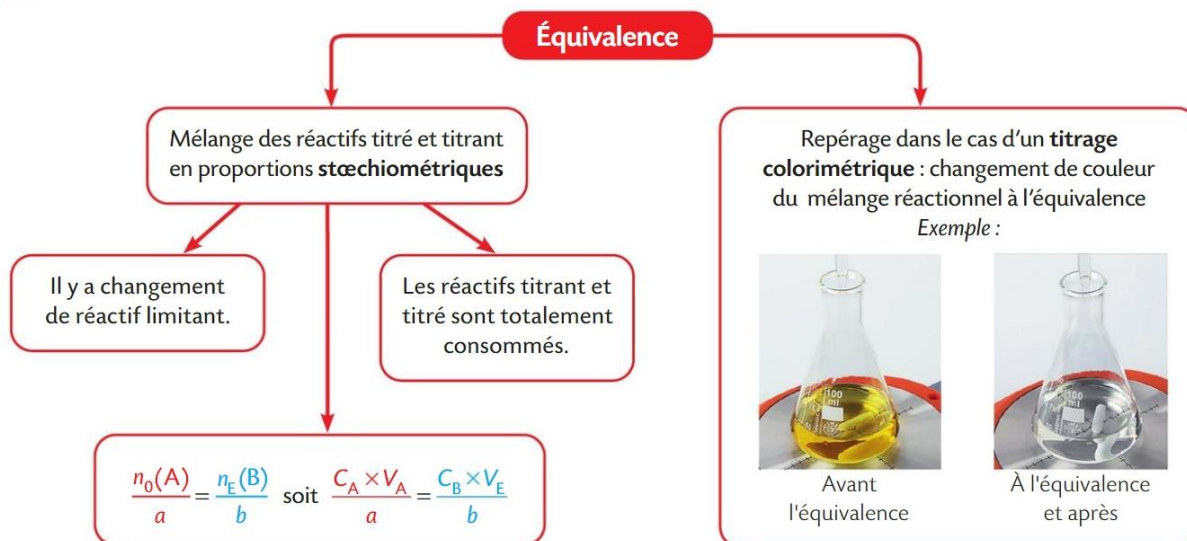
Le spectrophotomètre mesure uniquement l'absorbance des solutions relativement diluées.

DOSAGES PAR TITRAGE

1 Les dosages par titrage



2 La détermination de la concentration du réactif titré



PREPARATIONS DE SOLUTIONS ; CONCENTRATION APPORTEE ET CONCENTRATION EFFECTIVE

Calculs de quantité de matière, préparation des solutions par dissolution et dilution, concentrations C et C_m , équation de dissolution, concentration effective des ions en solution.

Le cours en video : <https://eprofs.fr/1ere-specialite-2/>

CHIMIE ORGANIQUE

Nomenclature, spectroscopie IR, électronégativité, géométrie d'une molécule, polarité d'une molécule, solubilité/miscibilité, extraction liquide-liquide, synthèse d'une espèce chimique, calcul des quantités de matière, rendement d'une synthèse.

Le cours en video : <https://eprofs.fr/1ere-specialite-2/>

EXERCICES DE REVISIONS :

OXYDOREDUCTION

Exercice 1

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

DOC 1 Principe de la gravure

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

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



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

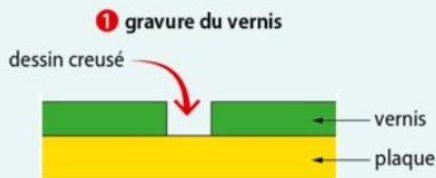
À l'aide d'une pointe en métal, l'artiste dessine sur une plaque de cuivre recouverte de vernis **1**.

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

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

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

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



3 rinçage à l'eau et grattage du vernis



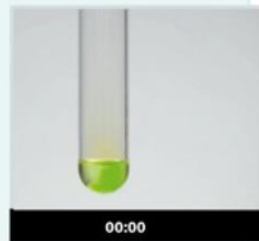
vue en coupe de la plaque

DOC 3 Modélisation de la réaction

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

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

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



00:00

DÉMARCHE EXPERTE

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

DÉMARCHE AVANCÉE

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

DOSAGES

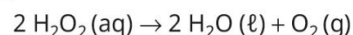
Exercice 2 : Eau oxygénée

L'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ est utilisée comme antiseptique ou comme agent de blanchiment pour les textiles. Elle participe à deux couples oxydant/réducteur : $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$.

Données : couple oxydant/réducteur : $\text{MnO}_4^- (\text{aq})/\text{Mn}^{2+} (\text{aq})$; $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Volume molaire à 0°C et sous la pression atmosphérique : $V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Toutes les espèces en solution sont incolores à part les ions permanganate, qui sont violets.

1. Écrire la demi-équation électronique d'oxydoréduction associée à chaque couple.
2. Quelle est la particularité de l'eau oxygénée ?
3. Les lentilles de contact doivent être décontaminées et nettoyées après usage. Pour cela une solution d'eau oxygénée peut être utilisée. Sur l'étiquette du produit, on peut lire : concentration en masse d'eau oxygénée $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour contrôler cette indication, on dose un échantillon de $10,0 \text{ mL}$ de cette solution préalablement acidifiée par une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq})$) de concentration en quantité de matière $c' = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- a. Écrire les deux demi-équations électroniques d'oxydo-réduction mises en jeu dans le titrage.
- b. Établir l'équation de la réaction de titrage.
- c. Le volume V_{eq} versé à l'équivalence est $17,6 \text{ mL}$. En s'aidant d'un tableau d'avancement, déterminer la quantité de matière d'eau oxygénée se trouvant dans l'échantillon.
- d. En déduire la concentration en quantité de matière et la concentration en masse d'eau oxygénée de la solution étudiée. Le résultat correspond-il aux indications de l'étiquette ?
- e. Une eau oxygénée est dite à N volumes si elle libère N litres de dioxygène lors de la décomposition de $1,00 \text{ L}$ de cette eau oxygénée selon la réaction :



Ce volume est mesuré à 0°C et sous une pression d'une atmosphère.

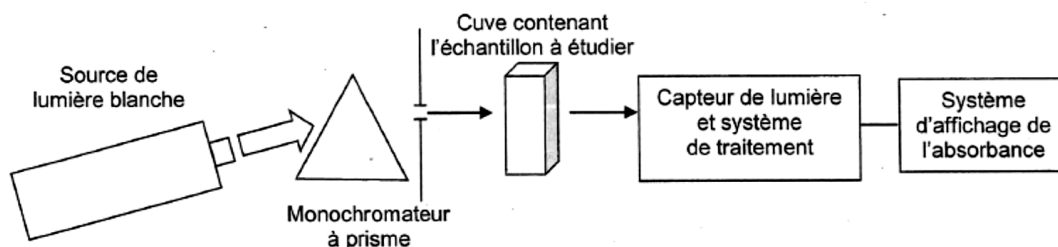
Que vaut N pour l'eau oxygénée étudiée ?

Exercice 3 : Spectrophotométrie (Bac S Pondichéry 2012)

La lumière est un « outil » précieux en chimie analytique. En effet, toute espèce chimique est susceptible d'interagir avec des radiations lumineuses. Par exemple, une espèce colorée X absorbe certaines radiations visibles.

Le principe de la spectrophotométrie repose sur la mesure de l'absorbance A de l'espèce X en solution dans un solvant Y . Cette grandeur A est le résultat de la comparaison de deux intensités lumineuses : celle d'une radiation monochromatique ayant traversé une cuve transparente contenant le solvant Y , et celle de la même radiation émergeant de la même cuve contenant la solution de l'espèce X dans le solvant Y .

Schéma de principe d'un spectrophotomètre à prisme :



1^{ère} partie : Lumière et spectrophotométrie

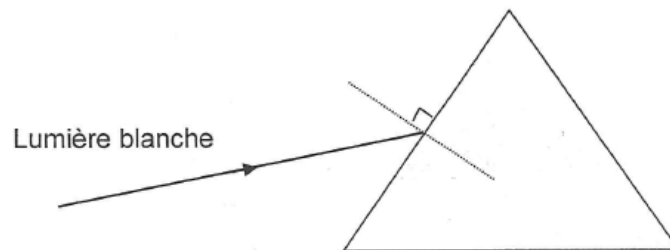
- 1.1. Donner les valeurs limites des longueurs d'onde du spectre visible dans le vide et les couleurs correspondantes.
- 1.2. Situer, du point de vue de leur longueur d'onde, les rayonnements ultraviolets et infrarouges par rapport au spectre visible.
- 1.3. Le rôle du monochromateur dans un spectrophotomètre est de sélectionner une radiation monochromatique particulière. Donner la définition d'une lumière monochromatique.
- 1.4. Certains monochromateurs comportent un prisme de verre.

1.4.1. Définir l'indice de réfraction n d'un milieu transparent.

1.4.2. De quel paramètre caractéristique d'une radiation lumineuse dépend l'indice n pour un milieu transparent donné ?

1.4.3. Le prisme de verre décompose la lumière blanche. Nommer le phénomène responsable de cette décomposition et le décrire brièvement en quelques lignes.

1.4.4. Lors d'une réfraction air-verre, la déviation d'une radiation lumineuse est d'autant plus importante que la longueur d'onde de la radiation est faible. Sans faire de calcul, compléter la figure ci-dessous en y faisant figurer le trajet d'un rayon lumineux bleu et d'un rayon rouge à l'intérieur du prisme et après sa sortie.



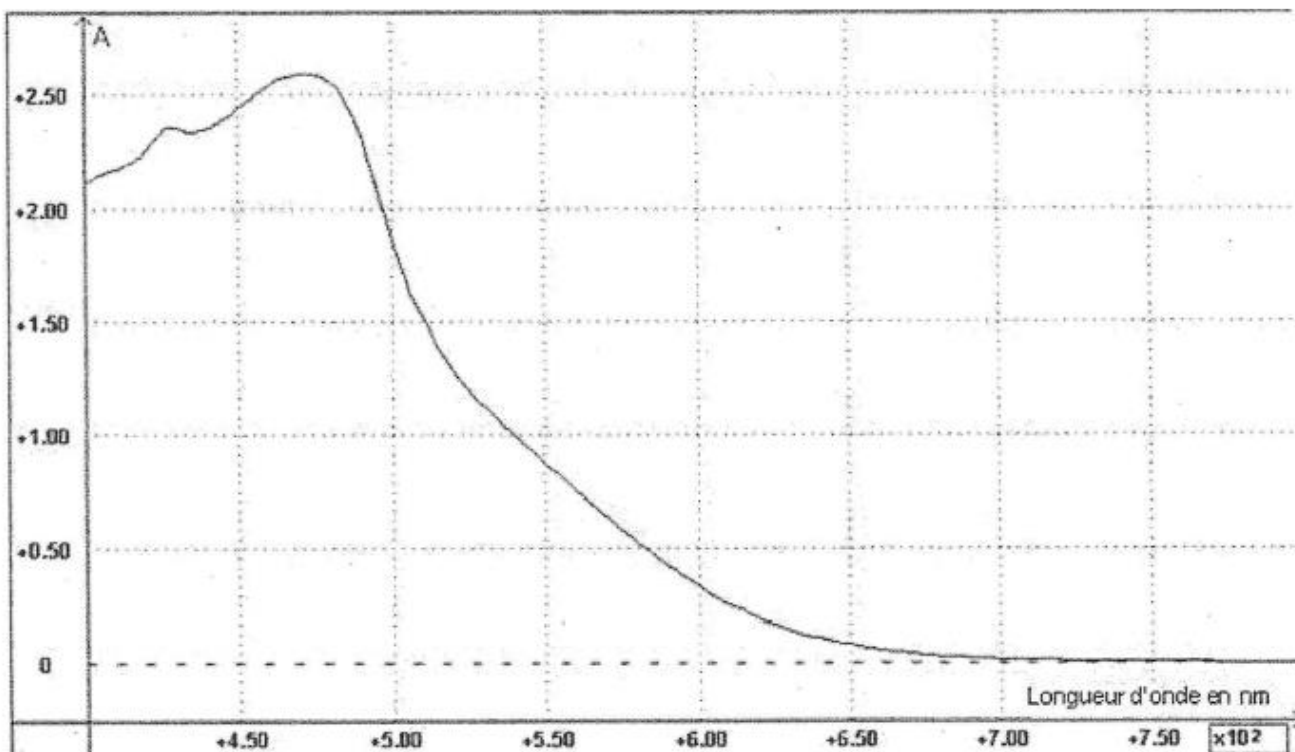
2^{ème} partie : Dosage colorimétrique par étalonnage

On se propose de déterminer la concentration en diiode dans une teinture d'iode officinale. On commence par diluer 200 fois la teinture d'iode (trop concentrée pour une étude spectrophotométrique directe). La solution aqueuse obtenue à l'issue de cette dilution est appelée solution S.

Par ailleurs, on dispose d'un ensemble de solutions aqueuses de diiode notées D_i (D_1 , D_2 , etc.) de concentrations connues toutes différentes. Ces solutions ont des colorations proches de celle de la solution S.

Données :

Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de diiode de concentration molaire $C = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$



Masse molaire atomique de l'iode : 127 g.mol^{-1}

Écart relatif entre une valeur expérimentale G_{exp} et une valeur attendue G_a d'une grandeur quelconque G :

$$\left| \frac{G_{\text{exp}} - G_a}{G_a} \right|.$$

2.1. On peut trouver expérimentalement un encadrement de la concentration en diiode de la solution S, sans utiliser un spectrophotomètre.

2.1.1. Expliquer brièvement la méthode.

2.1.2. Pourquoi lors de la mise en œuvre de cette méthode, faut-il que les récipients utilisés (tubes à essais ou béchers) soient tous identiques ?

2.2. À l'aide d'un spectrophotomètre, on mesure l'absorbance A_i de chaque solution D_i de diiode, puis celle de la solution S.

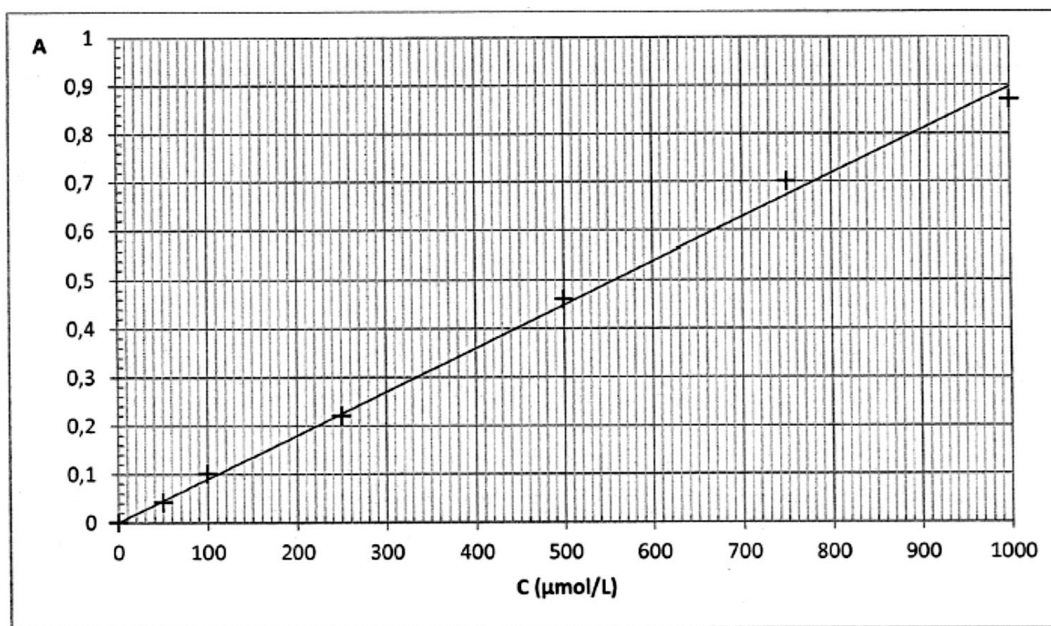
2.2.1. Donner la valeur d'une longueur d'onde qui vous paraît bien appropriée pour ces mesures. Justifier brièvement.

2.2.2. On obtient les résultats suivants :

Concentration C de la solution en $\mu\text{mol.L}^{-1}$	50	100	250	500	750	1000
Absorbance A de la solution	0,041	0,10	0,22	0,46	0,70	0,87

Absorbance de la solution S : $A = 0,78$.

Ci-dessous la courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration molaire C en diiode :



La relation entre l'absorbance A et la concentration C est appelée loi de Beer-Lambert.

Elle s'écrit : $A = k \times C$ avec k une constante et C la concentration molaire de l'espèce colorée dans la solution. La courbe d'étalonnage obtenue est-elle en accord avec cette loi ? Justifier.

2.2.3. Déterminer graphiquement la concentration molaire $C_{\text{s.exp}}$ en diiode de la solution S. En déduire la concentration molaire C_{exp} en diiode de la teinture d'iode officinale.

2.3. La teinture d'iode officinale est étiquetée à 5,0 % en masse de diiode. Sa masse volumique est

$$\rho = 9,0 \times 10^2 \text{ g.L}^{-1}$$

- 2.3.1. À partir de ces données, vérifier que la concentration massique C_m en diiode attendue dans cette teinture est 45 g.L^{-1} .
- 2.3.2. En déduire la valeur de la concentration molaire attendue en diiode dans cette teinture. On la notera C_a .
- 2.3.3. Calculer l'écart relatif entre la valeur expérimentale C_{exp} à la valeur C_a . Conclure.

PREPARATIONS DE SOLUTIONS ; CONCENTRATION APPORTEE ET CONCENTRATION EFFECTIVE

Exercice 4 : Solution de chlorure de fer (III)

La solution de chlorure de fer (III) est utilisée en usage pharmaceutique pour ses propriétés hémostatiques (pour arrêter les hémorragies). On prépare un volume $V = 150,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de chlorure de fer (III) en dissolvant une masse $m = 8,1 \text{ g}$ du solide ionique de formule FeCl_3 .

Données : Masses molaires $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Fe}) = 55,9 \text{ g.mol}^{-1}$

1. Ecrire l'équation de dissolution du solide ionique dans l'eau.
2. Calculer la quantité de matière de soluté apporté.
3. Calculer la concentration en quantité de matière de soluté apporté.
4. Calculer les concentrations en quantité de matière des ions $[\text{Fe}^{3+}]$ et $[\text{Cl}^-]$ dans la solution.

Exercice 5 : L'acide chlorhydrique

Le chlorure d'hydrogène $\text{HCl}_{(g)}$ est un gaz très soluble dans l'eau ce qui permet de préparer une solution d'acide chlorhydrique. Au laboratoire, on utilise un volume de gaz $V_{\text{gaz}} = 200 \text{ mL}$ pour préparer un volume $V_{\text{solution}} = 250,0 \text{ mL}$ de solution d'acide chlorhydrique notée S_0 .

1. Calculer la quantité de matière n_{gaz} de chlorure d'hydrogène utilisée pour la préparation de cette solution.
2. Vérifier que la concentration C_0 de la solution S_0 est égale à $3,20 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
3. A partir de la solution S_0 , on souhaite fabriquer une solution S_1 de volume $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ et de concentration $C_1 = 6,40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Avec le matériel disponible, élaborer le protocole expérimental de cette dilution.

Donnée : Volume molaire dans les conditions de l'expérience $V_m = 25,0 \text{ L.mol}^{-1}$

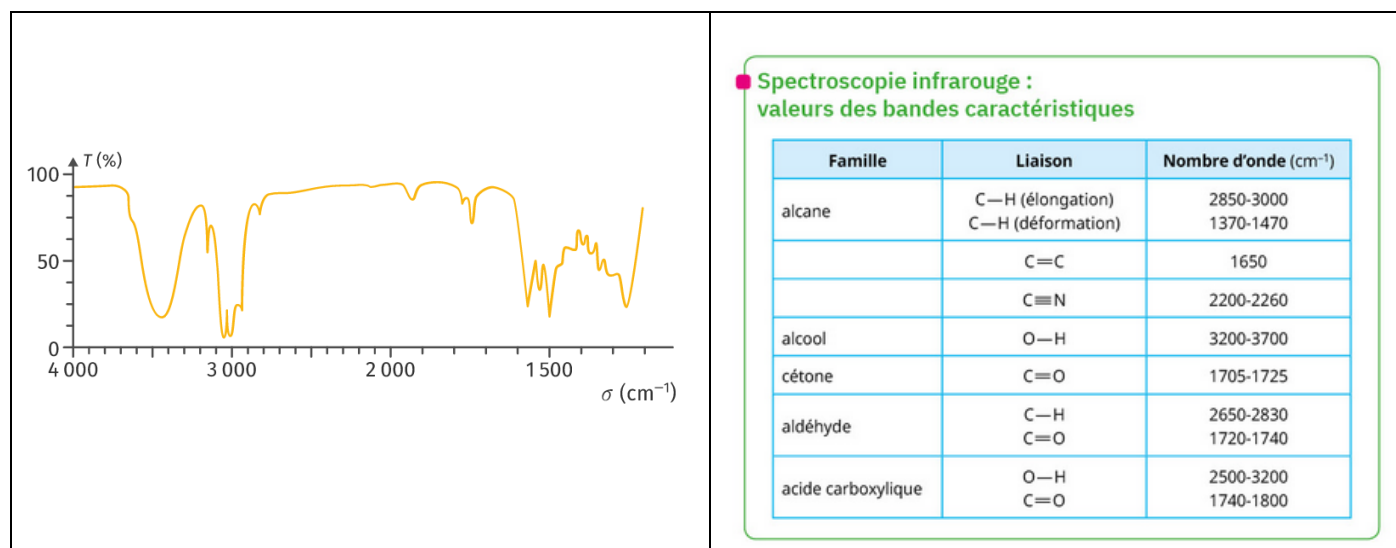
Matériel disponible : Pipettes jaugées de volume 10,0 ; 20,0 ; 25,0 mL

Fioles jaugées de volume 50,0 ; 100,0 ; 150,0 mL

CHIMIE ORGANIQUE

Exercice 6 : Qui suis-je ?

La molécule organique à identifier possède le spectre IR suivant :



1. Pour chaque molécule, préciser le groupe caractéristique et la famille.

Molécule A	Molécule B	Molécule C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{OH} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$

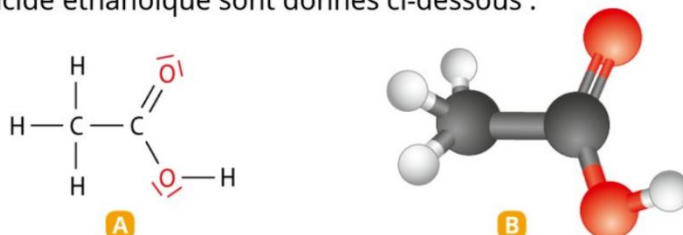
2. Parmi les 3 molécules proposées, laquelle correspond à la molécule recherchée ? Justifier.
 3. Donner la formule brute, la formule semi-développée et le nom de la molécule recherchée.

Exercice 7 : Solubilité du vinaigre dans l'eau

Données : Electronegativités de quelques atomes $\chi(\text{H}) = 2,2$; $\chi(\text{C}) = 2,6$; $\chi(\text{O}) = 3,4$.

Question préliminaire : Quelle est la géométrie autour de chacun des atomes de carbone et de l'atome d'oxygène lié à un atome d'hydrogène ?

Le vinaigre est une solution aqueuse d'acide éthanóïque.
 La formule **A** et le modèle moléculaire **B** de la molécule d'acide éthanóïque sont donnés ci-dessous :



Comment justifier la très grande solubilité de l'acide éthanóïque dans l'eau ?

Exercice 8 : Extraction du benzaldéhyde

Le benzaldéhyde, molécule de formule C_7H_6O , possède une odeur d'amande amère. On souhaite l'extraire d'un sirop d'orgeat dilué dans l'eau.

1. Choisir le solvant d'extraction le plus approprié. Justifier votre choix.
2. Indiquer la composition des phases avant, puis après agitation. Schématiser l'ampoule à décanter après agitation.
3. Quelle est la phase qui doit être conservée ?

Données :

Espèce chimique	Solubilité du benzaldéhyde	Densité	Miscibilité avec l'eau
Eau	Faible	1,00	×
Ethanol	Très soluble	0,789	Totale
Ether	Très soluble	0,713	Faible
Acétone	Très soluble	0,784	Grande

Exercice 9 : Synthèse de l'éthanoate d'isoamyle

On introduit 20,0 mL d'alcool isoamylique $C_5H_{12}O_{(l)}$ et 15,0 mL d'acide éthanoïque $C_2H_4O_{2(l)}$ dans le ballon d'un montage chauffage à reflux. On chauffe et on laisse réagir durant 15 minutes. Il se forme de l'éthanoate d'isoamyle $C_7H_{14}O_{2(l)}$ (qui est un ester avec une odeur fruitée de banane) et de l'eau.

1. Ecrire l'équation de cette réaction chimique de synthèse.
2. Quel est l'intérêt d'utiliser un montage chauffage à reflux ?
3. Calculer les quantités de matière de chacun des réactifs. Quel est le réactif en excès ?
4. On obtient un volume de 20,4 mL d'ester. Déterminer la valeur du rendement de cette synthèse.

Données :

Espèce chimique	Alcool isoamylique $C_5H_{12}O_{(l)}$	Acide éthanoïque $C_2H_4O_{2(l)}$	Ethanoate d'isoamyle $C_7H_{14}O_{2(l)}$
Masse molaire en $g.mol^{-1}$	88,1	60,0	130,2
Densité	0,81	1,05	0,86