Correction des exercices de chimie Chapitre 1 p 31-41,

Exercice 37 p 34

1.

$$Zn(s) + 2\,H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g).$$

2.

$$(n_{Zn})_i = \frac{(m_{Zn})_i}{M_{Zn}} = \frac{1,0}{65,38} = 1,5 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1} = 15\ mmol \cdot L^{-1}.$$

3. Lorsqu'on utilise le minimum de solution d'acide chlorhydrique, les deux réactifs sont limitants, on se trouve alors dans la situation d'un mélange dans les proportions stœchiométriques. D'après l'équation de la réaction et du tableau d'avancement on a que :

$$(n_{Zn})_i - x_{max} = 0 \text{ et } (n_{H+})_i - 2x_{max} = 0$$

On en déduit que

$$n(H^+)_i = 2 \times n(Zn)_i\ .$$

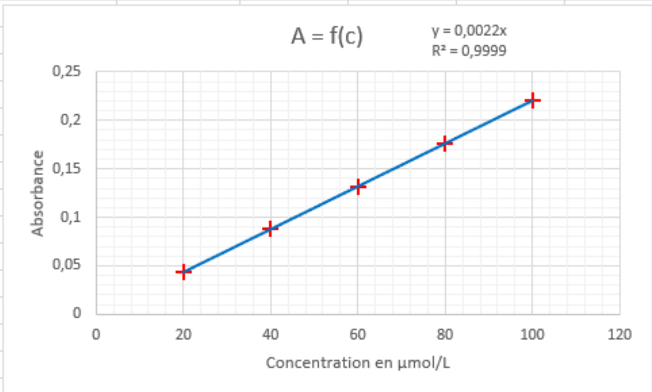
Or $n(H^+)_i = c \times V_{min}$,

$$V_{min} = \frac{2 \times (n_{Zn})_i}{c} = \frac{2 \times 1,5 \times 10^{-2}}{1} = 3,0 \times 10^{-2}\ L = 30\ mL.$$

Exercice 39 p 35

L'absorbance est représentée graphiquement en fonction de la concentration en quantité d'ion permanganate. Les points expérimentaux sont alignés avec l'origine conformément à la loi de Beer-Lambert qui s'applique.
Une régression linéaire peut donc être effectuée pour obtenir l'équation de la droite qui modélise le nuage de points.

	A	B
1	Concentration	Absorbance
2	µmol/L	
3		
4	20	0,044
5	40	0,088
6	60	0,131
7	80	0,176
8	100	0,221



La régression linéaire donne :
- l'équation de la droite d'étalonnage soit :
  $A = k \times c$ avec $k = 0,0022\ L.mol^{-1}$;
- le coefficient de détermination
  $r^2 = 0,99998$ qui valide la démarche.

La solution diluée de Dakin a une absorbance mesurée : $A'_{530} = 0,14$.
Donc $c' = A'_{530}/0,0022 = 64\ \mu mol.L^{-1}$.

Exercice 42 p 36

a. D'après l'énoncé, les masses introduites sont : $m_{tot} = 11,2$ tonnes ; $m_{MMH} = 0,286 \times m_{tot}$ et $m_{N_2O_4} = 0,714 \times m_{tot}$.

Pour chaque réactif $n = \frac{m}{M}$. Calculons les masses molaires des réactifs : $M_{MMH} = 2 \times M_N + 6 \times M_H + M_C$.

Il vient $(n_{MMH})_i = \frac{0,286 \times 11,2 \times 10^6}{2 \times 14,0 + 6 \times 1,00 + 12,0} = 6,96 \times 10^4$ mol.

Et $(n_{N_2O_4})_i = \frac{0,714 \times 11,2 \times 10^6}{2 \times 14,0 + 4 \times 16,0} = 8,69 \times 10^4$ mol.

b. D'après l'équation de la réaction, et le tableau d'avancement, on montre que les équations d'évolution des quantités de matières sont :

$$n_i(MMH) - 4x'_{max}$$
$$n_i(N_2O_4) - 5x''_{max}$$

On cherche maintenant le réactif limitant en rappelant qu'à l'état final, l'un des réactifs à disparu. Le réactif limitant étant celui qui disparait pour la plus faible valeur de x_{max} :

<u>hyp. 1 :</u> MMH est limitant ; soit $n_i(MMH) - 4x'_{max} = 0$ et donc $x'_{max} = \frac{n_i(MMH)}{4} = 1{,}74.10^4$

<u>hyp.2 :</u> N_2O_4 est limitant, soit $n_i(N_2O_4) - 5x''_{max} = 0$ et donc $x''_{max} = \frac{n_i(N_2O_4)}{5} = 1{,}74.10^4$

$x'_{max} = x''_{max}$, les deux réactifs disparaissent pour la même valeur d'avancement, il n'y a donc pas de réactifs limitants. On se retrouve dans un mélange dans la proportion stœchiométriques.

Exercice 44 p 36

La résolution de cet exercice étant la même que pour les exercices précédents, je ne détaillerai plus les calculs.

a. $Fe_2O_3 + 3\ CO \rightarrow 2\ Fe + 3\ CO_2$.

b. $n_{Fe_2O_3} = \frac{m_{Fe_2O_3}}{M_{Fe_2O_3}} = \frac{2{,}5 \times 10^3}{2 \times 55{,}8 + 3 \times 16} = 16$ mol.

c. D'après l'équation de la réaction $\frac{n_{Fe_2O_3}}{1} = \frac{n_{CO}}{3}$, donc $n_{CO} = 3 \times n_{Fe_2O_3}$.

Or le volume de gaz est relié à la quantité de matière par $V_{CO} = n_{CO} \times V_m = 3 \times n_{Fe_2O_3} \times V_m$.

A.N. : $V_{CO} = 3 \times 16 \times 72 = 3{,}5 \times 10^3$ L $= 3{,}5$ m³.

Exercice 45 p 37

a. Pour identifier le réactif limitant, il faut déterminer les quantités de matière initiales de chaque réactif :

– zinc : $(n_{Zn})_i = \frac{m_{zn}}{M_{zn}} = \frac{0{,}5}{65{,}38} = 7{,}65 \times 10^{-3} = 7{,}65$ mmol ;

– acide sulfurique : $(n_{H^+})_i = c \times V = 0{,}4 \times 75 \times 10^{-3} = 0{,}0300$ mol $= 30{,}0$ mmol.

On compare les rapports $\frac{(n_{Zn})_i}{1}$ et $\frac{(n_{H^+})_i}{2}$, soit $\frac{7{,}65}{1} < \frac{30}{2}$ donc le zinc est le réactif limitant.

b. La pression dans l'erlenmeyer augmente au cours de la transformation ; on peut supposer que cela est dû à la formation de dihydrogène gazeux.

À l'état initial, l'erlenmeyer contient de l'air :

$(n_{air})_i = \frac{V_{gaz}}{V_{m,i}} = \frac{0{,}257}{24{,}3} = 0{,}0106$ mol.

À l'état final, l'erlenmeyer contient la même quantité d'air, plus le dihydrogène formé, soit $n_{TOT} = (n_{air})_i + (n_{H2})_f = \frac{V_{gaz}}{V_{m,f}}$.

A.N. : $n_{TOT} = \frac{0{,}257}{14{,}1} = 0{,}0182$ mol.

Alors $(n_{H_2})_f = n_{TOT} - (n_{air})_i = 0{,}0182 - 0{,}0106 = 7{,}60$ mmol.

On constante que la quantité de dihydrogène formée est égale à la quantité de zinc (réactif limitant) consommé.

Exercice 47 p 38

a. La solution S_1 est une solution de l'espèce *Ac* seule (pH = 4,8 donc on peut admettre que seule la forme acide existe en solution) ; son maximum d'absorption se situe à λ_m = 420 nm ; la lumière absorbée est donc bleue. La couleur complémentaire du bleu est le jaune, donc une solution de l'espèce *Ac* seule est jaune.
De même, la solution S_8 est une solution de l'espèce *Ba* seule (pH = 11 donc on peut admettre que seule la forme basique existe en solution) ; son maximum d'absorption se situe à λ_m = 620 nm ; la lumière absorbée est donc rouge. La couleur complémentaire du rouge est le cyan, donc une solution de l'espèce *Ba* seule est cyan.
b. On choisit de travailler dans un domaine de longueur d'onde tel qu'une seule des deux espèces chimiques absorbe et de façon significative.
c. La loi de Beer-Lambert énonce que $A = \varepsilon_\lambda \times l \times c$ pour des solutions suffisamment peu concentrées, *soit :* $\varepsilon_\lambda = \dfrac{A}{l \times c}$.
On travaille avec la solution S_8 pour laquelle on admet que seule l'espèce *Ba* est présente en solution, donc $c_{Ba} = c_{TOT}$. Le tableau de résultats expérimentaux donne pour S_8, A = 1,094 :

$$\varepsilon_{Ba,620} = \frac{A}{l \times c_{Ba}} = 4{,}1.10^4\ \mathrm{L.cm^{-1}.mol^{-1}}$$

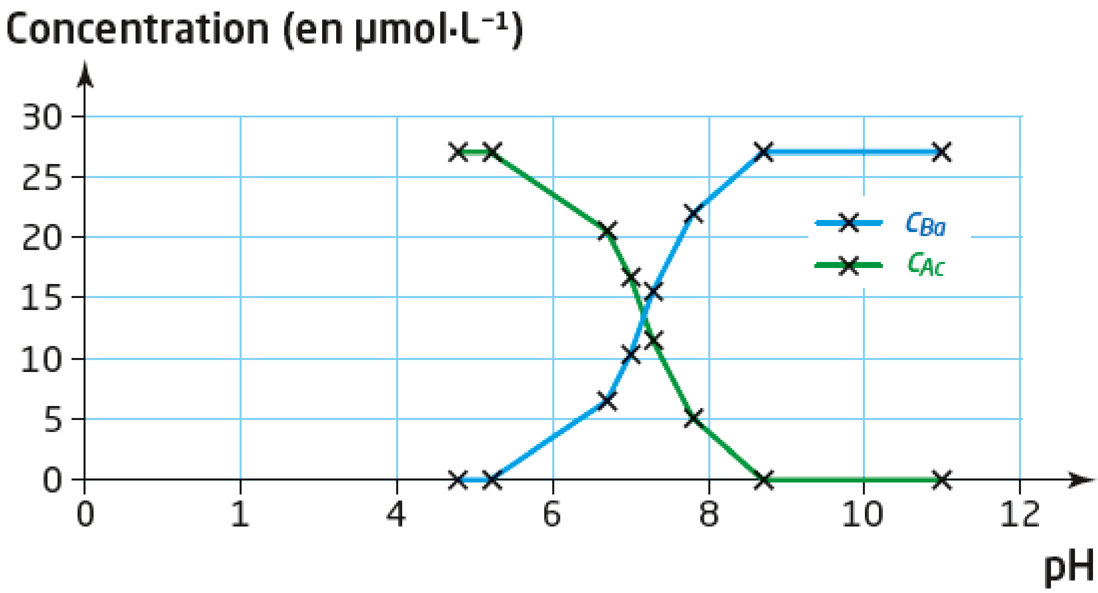
d. et e. La concentration c_{Ba} dans chaque solution est calculée en utilisant l'expression :

$$c_{Ba} = \frac{A}{l \times \varepsilon_{Ba,620}}$$

La concentration c_{Ac} est calculée en utilisant la relation $c_{Ac} = c_{tot} - c_{Ba}$.
Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8
c_{Ba} (en $\mu mol \cdot L^{-1}$)	0,00	0,00	6,42	10,37	15,55	21,97	26,90	27,00
c_{Ac} (en $\mu mol \cdot L^{-1}$)	27,00	27,00	20,58	16,63	11,45	5,03	0,10	0,00

f.



g. A pH = 7,0 les concentrations de *Ac* et de *Ba* sont égales ; la solution absorbe les radiations rouge et bleu ; la couleur de la lumière transmise est le vert, donc la solution à pH = 7 est verte.

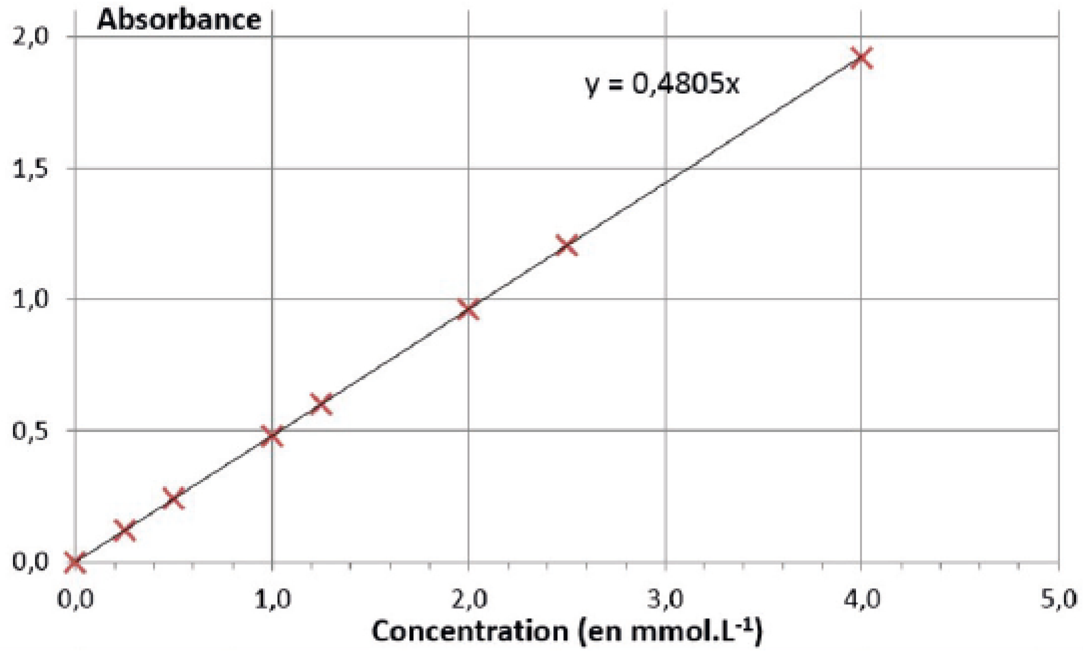
h. Lorsque la solution est acide, l'espèce acide *Ac* est majoritaire dans la solution et lui impose sa couleur ; lorsque la solution est basique, l'espèce basique *Ba* est majoritaire dans la solution et lui impose sa couleur. Ainsi, le changement de couleur de la solution permet de déterminer si elle est acide ou basique.

Exercice 48 p 38

a. Le maximum d'absorption de la solution de Lugol correspond à la longueur d'onde λ_m = 480 nm. La couleur de la lumière absorbée est bleue, donc la solution apparaît jaune, couleur complémentaire du bleu.
b. La solution S_3 est obtenue par dilution à partir de la solution S_0. Le facteur de dilution est
$\mathbf{F = \frac{c_0}{c_3} = 5}$, on utilisera donc une pipette jaugée de 5,0 mL et une fiole jaugée de 25,0 mL.
Étape 1 : mettre la solution mère dans un bécher. À l'aide d'une pipette jaugée de 5 mL, munie d'un dispositif d'aspiration et préalablement rincée avec la solution S_0, prélever cette solution mère.
Étape 2 : verser le prélèvement dans une fiole jaugée de 25 mL.
Étape 3 : Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au-dessous du trait de jauge.
Étape 4 : boucher la fiole à l'aide d'un bouchon et agiter pour homogénéiser l'ensemble.
Étape 5 : à l'aide d'une pipette Pasteur remplie d'eau distillée, ajuster le volume dans la fiole au trait de jauge.
c. *Voir Fiche méthode 1 page 424 du manuel.*
Soit δ la tolérance du spectrophotomètre, δ = 0,003 ; l'incertitude type sur la mesure de l'absorbance est $\mathbf{u(A) = \frac{\delta}{\sqrt{3}} = \frac{0{,}003}{\sqrt{3}} = 1{,}73 \times 10^{-3}}$. On exprime l'incertitude-type avec un seul chiffre significatif, soit $u(A)$ = 0,002. Les valeurs de l'absorbance doivent donc être données au 1/1000 :

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7
Absorbance	0,122	0,241	0,481	0,604	0,959	1,203	1,921

d.



e. La solution de Lugol a une absorbance *A´* = 0,9177.
Les points expérimentaux de la courbe d'étalonnage sont au voisinage d'une droite ; la loi de Beer-Lambert s'applique : $A = k \times c$.
La courbe peut être modélisée par une droite d'équation : $y = ax$ avec a = 0,4805 L.mmol^{-1}.

Donc $A = 0{,}4805 \times c$ avec c en mmol.L^{-1} ou encore $A = 480{,}5 \times c$ avec c en mol.L^{-1}.

La concentration c' de la solution de Lugol est donc $c' = \dfrac{A_{480,\text{Lugol}}}{480{,}5}$.

La concentration c_{Lugol} de la solution commerciale est 20 fois plus élevée :

$$c_{\text{Lugol}} = 20 \times c' = 20 \times \frac{A_{480,\text{Lugol}}}{480{,}5}$$

La quantité de diiode contenue dans $V = 100$ mL de cette solution est :

$$n_{I_2} = c_{\text{Lugol}} \times V = 20 \times \frac{A_{480,\text{Lugol}}}{480{,}5} \times V$$

La masse de diiode contenue dans $V = 100$ mL de cette solution est :

$$m_{I_2} = n_{I_2} \times M_{I_2} = 20 \times \frac{A_{480,\text{Lugol}}}{480{,}5} \times V \times M_{I_2}$$

A.N : $m_{I_2} = 0{,}969$ **g**

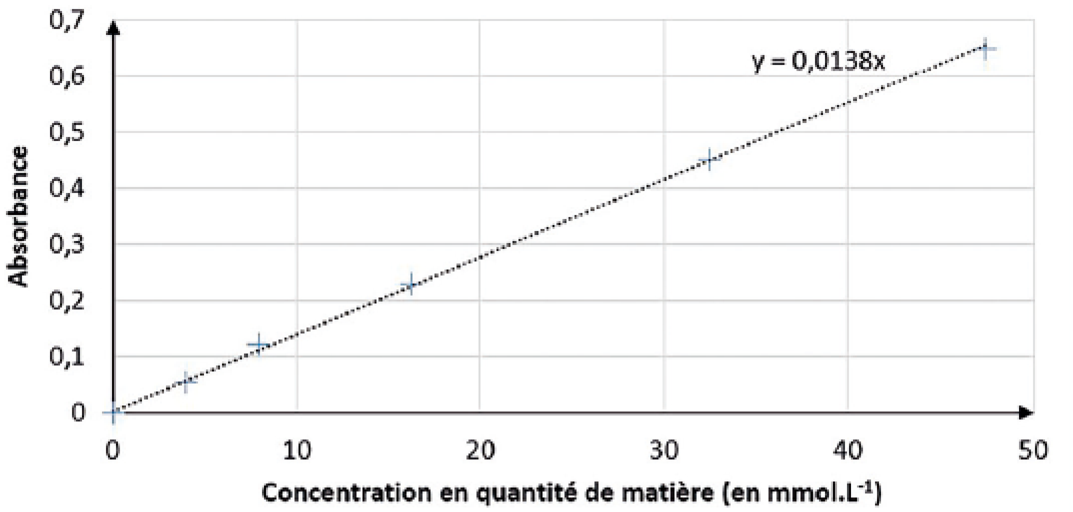
f. $m_{I_2} = 0{,}969 \pm (2 \times 0{,}05) = (0{,}97 \pm 0{,}10)$ g.

On constate que $0{,}97 - 0{,}10 < m1 < 0{,}97 + 0{,}10$, donc les résultats expérimentaux sont compatibles avec l'indication portée sur le flacon commercial.

g. Pour que le dosage par étalonnage soit possible, il faut que l'espèce dosée, ici le diiode I_2, soit la seule espèce chimique responsable de la variation de la grandeur mesurée, ici l'absorbance.

Exercice 51 p 40

1. Pour la solution d'ion cuivre (II) : $\lambda_m = 780$ nm ; donc la radiation la plus absorbée est rouge ; la couleur complémentaire du rouge est le cyan : la solution d'ion cuivre (II) est de couleur cyan.
Dans le domaine visible, la solution d'ion fer (II) absorbe des radiations bleues. La couleur complémentaire du bleu est le jaune, donc la solution d'ion fer (II) est de couleur jaune.
Pour une longueur d'onde de 800 nm, seul l'ion cuivre absorbe la lumière. Donc l'absorbance mesurée dépend uniquement de la concentration en ion cuivre (II).
2. On trace le nuage de points avec l'absorbance en ordonnée et la concentration en ion cuivre (II) en abscisse :



Les points expérimentaux étant au voisinage passant par l'origine, les résultats peuvent être modélisés à l'aide d'une fonction linéaire. On retrouve donc bien la loi de Beer-Lambert.
La modélisation donne $A = 13{,}8 \times c$ avec c en mol.L^{-1}.
La modélisation est validée car le coefficient de détermination $r^2 = 1$. De plus, les écarts entre les points expérimentaux et la droite modèle sont très faibles.

3. Équation de réaction de l'oxydation du cuivre :

$3\ Cu(s) + 8\ H^+(aq) + 2\ NO_3^-\ (aq) \rightarrow 3\ Cu^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l) + 2\ NO(g)$.

4. L'absorbance de la solution *S* est $A_{800} = 0{,}575$.

Le modèle obtenu est utilisé pour déterminer la concentration en ion cuivre (II) dans la solution *S*.

$c = 0{,}575 / 13{,}816 = 0{,}0416\ mol.L^{-1}$.

D'après l'équation de réaction, une mole de cuivre donne une mole d'ion cuivre (II).

$n_{pièce}(Cu) = n_{solution}(Cu^{2+}) = c \times V$, donc $m_{pièce}(Cu) = c \times V \times M$.

A.N. : $m_{pièce}(Cu) = 63{,}5 \times 0{,}0416 \times 0{,}100 = 264{,}3$ mg.

5. D'après l'équation chimique, les deux réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques si :

$$\frac{n_{pièce}(Cu)}{3} = \frac{n(NO_3^-)}{2}, \text{donc } n(NO_3^-) = \frac{2}{3}\ n_{pièce}(Cu)$$

$$V = \frac{n(NO_3^-)}{c_N} = \frac{2}{3} \times \frac{n_{pièce}(Cu)}{c_N} = \frac{2}{3} \times \frac{c \times V}{c_N} = 0{,}34\ mL$$