

collection Lycée – voie générale et technologique
série Accompagnement des programmes

Chimie

classe de première S

Ministère de l'Éducation nationale
Direction de l'Enseignement scolaire

applicable à la rentrée 2001

Centre national de documentation pédagogique

CE DOCUMENT A ÉTÉ RÉDIGÉ PAR LE GROUPE D'EXPERTS DE PHYSIQUE-CHIMIE :

Président

Jacques TREINER
groupe physique

Membres

Hervé BARTHELEMY
groupe physique

Dominique DAVOUS
groupe chimie

Jean-Pierre FAROUX
groupe physique

Marie-Claude FEORE
groupe chimie

Laure FORT
groupe chimie

Robert GLEIZE
groupe chimie

Francine GOZARD
groupe physique

Jean-Charles JACQUEMIN
groupe physique

Roger LEPETZ
groupe physique

Thierry LEVEQUE
groupe chimie

Marie-Blanche MAUHOURET
groupe chimie

René MELIN
groupe physique

Christiane PARENT
groupe physique

Guy ROBARDET
groupe physique

Thérèse ZOBIRI
groupe chimie

Coordination : Anne-Laure Monnier, bureau du contenu des enseignements
(direction de l'Enseignement scolaire)

Maquette de couverture : Catherine Villoutreix

Maquette : Fabien Biglione

Mise en pages : Michelle Bourgeois

© CNDP, 2002
ISBN : 2-240-00732-X
ISSN : 1624-5393

Sommaire

Introduction aux documents de physique et de chimie	5
Préface	7
La mesure en chimie	9
<i>Une proposition de progression pour les parties I.A et I.B du programme</i>	9
A1b - La mesure en continu.....	10
A1d - De l'ubiquité de la mesure	13
TP1 - Grandeurs physique et bilan de matière	15
A2b - De l'eau minérale et de la bière sur la balance	17
TP2 - Comment peut-on valider une transformation chimique avec une mesure de pression ?	20
A3 - Une simulation pour valider et/ou prévoir un état final	22
A4 - Concentration molaire apportée de soluté et concentration effective des ions en solution	24
TP3 - Comment préparer des solutions ioniques ?	26
<i>Une première proposition de progression pour les parties I.C et I.D</i>	27
<i>Une seconde proposition de progression pour les parties I.C et I.D</i>	28
À propos de la conductimétrie	29
À propos des réactions acido-basiques et d'oxydoréduction	29
A5 - Conductance et grandeurs d'influence	31
TP4 - Comment doser par conductimétrie le chlorure de sodium contenu dans le sérum physiologique ?	32
A6 - Conductance et nature des ions	35
TP5 - Additivité des conductances : détermination de la conductance d'une solution d'hydroxyde de potassium.....	36
TP6a - Passage réciproque de l'acide à la base, de l'oxydant au réducteur.....	37
TP7 - Titrage acide-base par conductimétrie	40
A7 - Titrage et conductimétrie	43
TP8 - Titrage d'oxydoréduction	44
La chimie créatrice	49
Introduction	49
<i>Une proposition de progression pour la partie II</i>	52
Limites du programme	53
A1b - Analyse d'un texte sur Wöhler	55
TP1 - Influence de la chaîne carbonée sur la solubilité des alcools	56
A2 - Influence de la chaîne carbonée et du groupe caractéristique sur la température d'ébullition de quelques familles de composés	57

TP2a - L'étiquette est perdue, comment identifier le « produit » ?	58
TP2c - L'inspecteur chimiste enquête	59
A3 - Du pétrole à la glycérine et au PVC	63
TP3b - Passage d'un alcool à un aldéhyde, une cétone et/ou un acide carboxylique	64
TP4 - Réaliser une synthèse au laboratoire	69
Annexes	71
L'énergie au quotidien – La cohésion de la matière et les aspects énergétiques de ses transformations	75
<i>Une proposition de progression pour la partie III</i>	75
A1 - Énergie de liaison et transferts thermiques au cours d'une réaction chimique	76
TP1 - Estimation des ordres de grandeurs des énergies de cohésion dans des assemblages de molécules et dans des associations d'atomes dans des molécules isolées	77
A2 - À propos des pompes à chaleur	81
Annexes	87
Glossaire et conventions d'écriture.....	87

Introduction aux documents de physique et de chimie

Le programme de la classe de seconde générale et technologique et celui du cycle terminal de la série scientifique obéissent à des logiques différentes. En classe de seconde, la population scolaire, dans sa majorité, ne se destine en effet pas à cette série. Le programme doit donc faire sens par lui-même, et la dimension culturelle de l'enseignement y est privilégiée. En classe de première scientifique, la perspective change : il s'agit de construire la discipline à plus long terme, pour la classe terminale dans un premier temps, pour l'après-baccalauréat ensuite. L'acquisition d'une certaine technicité, tant sur le plan théorique qu'expérimental, s'ajoute à l'objectif culturel. Trois grandes caractéristiques du programme de la classe de seconde restent cependant présentes dans celui de la classe de première scientifique :

- un certain retour au fondamental ;
- ancré sur une pratique expérimentale nettement affirmée ;
- et sur la mise en place d'une pédagogie du questionnement.

Coupler la pratique expérimentale au retour au fondamental évite une présentation formelle de la discipline. Fonder la pratique expérimentale sur une pédagogie du questionnement évite de réduire l'expérimental à une simple gestuelle. Le questionnement appliqué aux notions fondamentales de la discipline permet de mettre l'accent sur la modélisation physique.

La recherche permanente d'une bonne articulation entre ces trois dimensions est une condition fondamentale de la mise en œuvre de ce programme dans l'horaire qui lui est imparti. C'est en tout cas la fonction de ce document d'accompagnement que de donner des pistes dans cette direction. Ces pistes sont présentées sous la forme d'activités et de travaux expérimentaux conçus pour l'essentiel sous la forme de séquences d'enseignement réalisables par le professeur¹. Celles-ci ne sont évidemment ni impératives ni exhaustives. C'est bien ainsi qu'a été interprété le document d'accompagnement du programme de la classe de seconde, diffusé à la rentrée 2000 dans tous les établissements. Dans bien des académies, des groupes d'enseignants, et notamment des groupes de formateurs, ont élaboré leurs propres documents, souvent mis en ligne sur les serveurs académiques ou encore rassemblés dans un cédérom. Nul doute qu'un foisonnement semblable accompagnera la mise en place du programme de la classe de première scientifique. Loin de brider l'imagination des enseignants, les documents d'accompagnement sont là pour la susciter et l'alimenter.

La dialectique *discussion qualitative-formalisation* d'une situation physique ou chimique a été l'une des préoccupations qui ont guidé le choix et la progression des contenus présentés dans ce document. La pratique du questionnement implique de gérer

1. Dans la partie « physique » de ce document, le parti a été pris de présenter la plupart des séquences sous la forme de « situation-problème ». Ce n'est certes pas la seule démarche envisageable, mais son intérêt réside en ce qu'elle s'efforce de faire émerger les représentations initiales des élèves. Les « mises en scène » qui en résultent dans le document (questionnement initial, recensement des réponses possibles des élèves, itération du questionnement par le professeur, proposition de résumé de la séquence, etc.) peuvent sembler directives, mais elles ne sont que des exemples de traitement possible : à chaque enseignant d'inventer ses propres façons de faire.

avec soin, c'est-à-dire sans précipitation, la mise en place de la formalisation : toute sa place doit être rendue à la langue naturelle, qui doit être celle de la description, du choix des grandeurs pertinentes, de l'interrogation sur les mécanismes à l'œuvre dans un phénomène donné puis, après expérimentations ou calculs, celle de la validation des résultats obtenus.

Deux exemples parmi d'autres possibles : l'électricité et l'optique. Le destin de l'électricité dans le programme de première scientifique serpente entre la physique et la chimie. Les phénomènes électriques sont abordés à partir de la loi de Coulomb, dans le cadre d'un survol des interactions fondamentales responsables de la liaison de la matière. Puis le programme de chimie s'ouvre sur la *mesure des quantités de matière*, par la technique de conductimétrie ; la compréhension qualitative de cette technique suppose chez l'élève la mise en place d'images mentales de la circulation des charges, tant positives que négatives, qui contribuent toutes au courant électrique. L'électricité est ainsi reprise par une approche microscopique, donc mécanique. Cette approche est développée dans le programme de physique, dont la partie *électricité en courant continu* suit le chapitre de mécanique. Il est ainsi possible de présenter la différence de potentiel entre deux points d'un circuit comme le travail de la force électrique par unité de charge, et d'opérer un lien formel entre électricité et mécanique : la progression permet d'utiliser la notion de travail vue en mécanique pour formaliser l'approche phénoménologique de la circulation des charges vue auparavant en chimie.

En optique, l'accent est mis sur la notion d'*image*. Avant d'établir la formule de conjugaison des lentilles minces et de réaliser un premier instrument d'optique, de nombreuses activités qualitatives, dont la plupart, d'ailleurs, ne nécessitent aucunement le banc d'optique, ont pour objet de faire comprendre ce qu'est une image optique. Dans cette progression, la distinction entre image réelle et image virtuelle est secondaire, et d'ailleurs elle ne fait pas partie du programme. Le critère souvent donné qu'*une image est réelle si elle peut être recueillie sur un écran* a trop été interprétée par des générations d'élèves comme *une image réelle ne peut être vue que si elle est recueillie sur un écran*. Seule l'observation détaillée et la discussion qualitative à propos des conditions de formation des images permettent de montrer qu'il est facile d'observer des images réelles sans aucun support matériel. Des illusions d'optique amusantes peuvent d'ailleurs être produites à ce sujet. Dans le même ordre d'idée, il convient de s'interroger sur la question « Voit-on la lumière ? », dès que l'on s'intéresse à la *propagation des rayons lumineux*. Il est également étonnant de constater que dans beaucoup d'ouvrages les lois de Descartes semblent ne plus s'appliquer dès que l'on s'occupe de lentilles minces, puisque les rayons réfléchis sur les deux dioptries d'une lentille ne sont jamais considérés ! Ils fournissent pourtant deux belles images, l'une réelle, l'autre virtuelle, parfaitement visibles sans aucun accessoire...

Peut-être pourrait-on résumer ces rapports entre discussion qualitative et formalisation de la façon suivante. La discussion qualitative reste au plus près du phénomène observé et donne toute sa place au raisonnement, un raisonnement pratiqué en quelque sorte *sans filet*, mettant en jeu les seules connaissances et représentations accumulées par celui qui s'y risque. Le formalisme, lui, présente l'avantage irremplaçable de *penser par lui-même, et de penser juste* (si on respecte les règles de la manipulation des symboles, c'est-à-dire si l'on ne commet pas d'erreurs de calcul !). Il conduit également souvent à des résultats *inattendus*, donc précieux. Les deux démarches de l'esprit sont excitantes, et nécessaires. Le qualitatif pur verse dans le discours superficiel et mondain. Le formel pur oublie ses origines et risque le dessèchement. Lorsque les deux démarches s'alimentent l'une l'autre – et c'est l'art du pédagogue qui est ici en cause – la curiosité reste en éveil, ainsi que le plaisir de la découverte.

Jacques Treiner,
président du groupe d'experts de physique-chimie

Préface

En classe de seconde, les élèves prennent conscience de l'importance croissante, au cours de l'histoire, de la chimie dans la société. L'objectif de l'enseignement de chimie est d'abord de provoquer chez les élèves une réflexion sur l'opposition fréquente entre chimique et naturel. La suite de l'enseignement leur donne une description microscopique de la matière à l'aide de modèles simples pour la constitution des atomes, des ions et des molécules et introduit le concept d'élément et de sa conservation au cours d'une transformation chimique. Les élèves terminent l'année en découvrant le concept de transformation chimique au cours de laquelle la composition chimique d'un système évolue entre un état initial et un état final. L'outil d'avancement est fourni pour déterminer quantitativement la composition finale du système à partir de sa composition initiale et de l'équation de la réaction chimique associée à la transformation observée.

En classe de première S, le programme invite l'élève à découvrir deux activités fondamentales du chimiste : mesurer des quantités de matière et créer de nouvelles molécules à la lumière des relations existant entre la structure moléculaire d'une entité chimique et ses propriétés réactives ; les exemples sont pris dans le domaine de la chimie organique. Jusqu'en fin de classe de première, l'aspect temporel des transformations n'apparaît pas encore, et les transformations considérées s'achèvent lorsque l'un des réactifs est épuisé : les élèves perçoivent les transformations chimiques comme rapides et totales.

En classe terminale S, les transformations chimiques seront abordées dans leur généralité. Dans toute application pratique de la chimie (extraction de matières premières, élaboration de nouveaux matériaux de toute nature, synthèse de médicaments), la question de l'état final d'une transformation et du temps caractéristique d'accès à cet état final est cruciale. Le fil directeur de l'enseignement de tronc commun concerne donc l'évolution temporelle des systèmes chimiques.

En chimie comme en physique, une place privilégiée est accordée aux *activités expérimentales* : travaux pratiques et expériences de cours. L'acquisition des concepts, chaque fois que possible, s'appuie sur l'expérience. Cette pratique expérimentale dans l'enseignement ne favorise la formation de l'esprit scientifique que si elle est accompagnée d'une *pratique du questionnement*, de la *modélisation* et de l'*analyse de situations-problèmes*. Le programme favorise l'acquisition d'un vocabulaire scientifique précis, et poursuit l'éducation des élèves à la sécurité et à la protection de la santé et de l'environnement (évaluation des risques, application des consignes de sécurité, gestion des déchets...). Il contribue à faire acquérir des comportements responsables et rigoureux lors des activités expérimentales.

Le document d'accompagnement de chimie de la classe de première S est composée d'une production imprimée et d'une production numérique. Certains documents ne figurent que dans la production numérique (cédérom) ; leur titre apparaît en bleu ci-dessous.

Des documents accompagnant chaque partie du programme

- Une ou plusieurs progressions pédagogiques.
- [Un rappel des objectifs du programme](#) avec la spécification des limites de celui-ci afin d'éviter d'en développer excessivement certains points.
- Des exemples d'activités et de travaux pratiques. Lorsque pour un même thème plusieurs activités ou TP sont proposés (notés activité 1a, 1b, 1c ou TP 3a, 3b, par exemple), il revient à l'enseignant d'en choisir un (et un seul), à moins qu'il ne préfère construire lui-même une activité ou un TP sur ce thème ; pour ce faire, il peut utiliser la grille de suivi de compétences mises en jeu lors de séances de travaux pratiques ainsi que les compétences transversales.

- **Un diaporama** constitué de documents synthétiques mettant en relation chaque partie du programme de chimie avec les autres classes du lycée (seconde et terminale) d'une part et avec la physique, d'autre part.

Des documents annexes

- Glossaire

Dans le document d'accompagnement de la classe de seconde, il était dit : « L'ensemble des situations pédagogiques donne lieu à l'élaboration d'un Glossaire comportant des définitions, des illustrations, des schémas légendés, etc. Il s'enrichit au cours de l'année et peut donner lieu à un document collectif, témoignage et bilan des acquis de vocabulaire ; il accompagne l'élève dans sa scolarité et s'étoffe en classe de première et terminale. »

Le glossaire de la classe de première s'inscrit donc dans cette démarche ; il comporte une partie à l'intention des élèves (introduite et enrichie au fil de l'année) ainsi que des compléments pour l'enseignant, visant en particulier à mieux expliciter la distinction entre transformation et réaction (en lien avec la notion de modèle). Il spécifie les définitions et conventions d'écriture conformément aux recommandations de l'IUPAC ; et s'il n'y a pas de recommandations, les chimistes du GEPS en suggèrent, contribuant ainsi à l'effort de rationalisation encore nécessaire en chimie.

- Expression des résultats de mesures utilisant des chiffres significatifs.
- **Techniques de laboratoire**, en se limitant aux techniques effectivement rencontrées à ce stade de l'enseignement.
- **Conductimétrie, apports théoriques**. La conductimétrie est au cœur de la première partie de ce programme. Il est proposé quelques éléments théoriques d'information et de formation à l'intention des enseignants. Il existe par ailleurs de nombreux ouvrages, documents et logiciels.
- **Liste de matériel en équipement et TICE**.

Les articles parus dans le *Bulletin de l'Union des physiciens*, rédigés conjointement par les membres du groupe d'experts et du Conseil national des programmes (CNP) explicitent et développent les intentions des programmes en vue de faire acquérir aux élèves la maîtrise des bilans de matière ainsi que la compréhension du titrage et de l'équivalence :

– BUP, octobre 1999, vol. 93, n° 817, p.1-35 : « Le nouveau programme de chimie de la classe de seconde. Transformation chimique d'un système, le modèle de la réaction chimique ».

– BUP, décembre 2000, vol. 94, n° 829, p.1-32 : « Le nouveau programme de chimie de la classe de première scientifique. La mesure en chimie ».

Des documents de simulation particulièrement bien adaptés aux objectifs des programmes :

- Avancement d'une réaction.
- Titrages acido-basiques par conductimétrie.
- Titrages d'oxydoréduction.

Ces documents ont été conçus par Corentin Le Seac'h et sont téléchargeables sur le site de l'académie de Nantes : www.ac-nantes.fr/peda/disc/scphy/index.htm.

L a mesure en chimie

I.A. POURQUOI MESURER DES QUANTITÉS DE MATIÈRE ?

B. GRANDEURS PHYSIQUES LIÉES AUX QUANTITÉS DE MATIÈRE

Une proposition de progression pour les parties I.A. et I.B. du programme

Durée indicative	Contenus	Activités possibles
4 ou 5 CE et 3 TP pour l'ensemble	A) Pourquoi mesurer des quantités de matière ? – Importance de l'analyse chimique – Nécessité de disposer de diverses techniques de mesure en chimie	Activité 1 (au choix) A1a Que mesurer dans l'eau et comment ? A1b La mesure en continu A1c Mesure et toxicologie A1d De l'ubiquité de la mesure
	B) Les grandeurs physiques liées aux quantités de matière – Le suivi d'une transformation chimique, tableau descriptif de l'évolution d'un système et utilisation de l'avancement (rappels de seconde et exercices) – Masse, volume, pression – Concentration, solutions électrolytiques	TP1 Grandeurs physiques et bilan de matière Activité 2 (au choix) A2a Des mesures pour la santé A2b De l'eau minérale et de la bière sur la balance TP2 Comment peut-on valider une réaction associée à une transformation chimique avec une mesure de pression : action de l'acide chlorhydrique sur le magnésium ? A3 Une simulation pour valider et/ou prévoir un état final A4 Concentration molaire apportée de soluté et concentration effective des ions en solution TP3 Comment préparer des solutions ioniques ?
1 CE	Évaluation des parties I.A. et I.B.	

5 à 6 CE (1 heure de cours de chimie chaque semaine)
 3 TP (2 heures par quinzaine)

Les numéros renvoient aux exemples d'activités et de travaux pratiques qui suivent. La couleur bleue signale les exemples disponibles uniquement sur le cédérom annexé à ce document.

A1b La mesure en continu

Objectifs

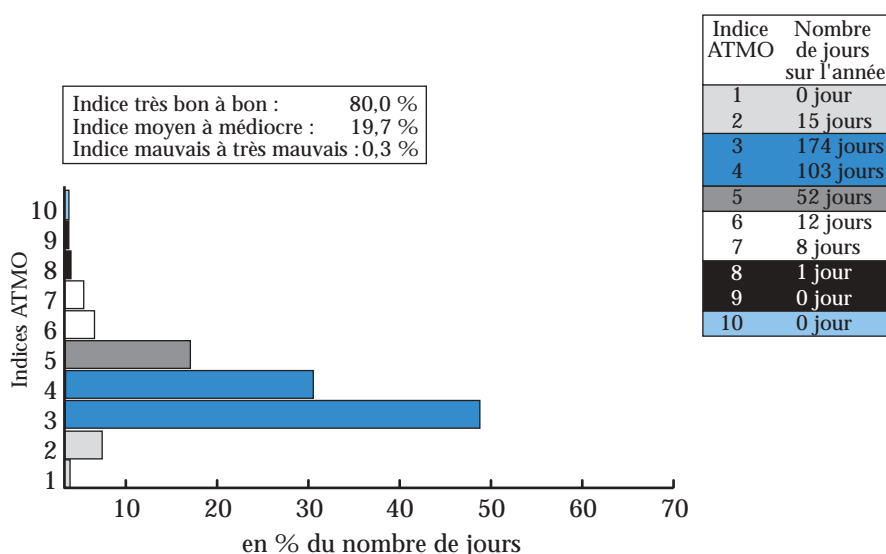
- Faire émerger la nécessité de la mesure par la surveillance et la protection de l'environnement.
- Sensibiliser au choix d'une technique pour effectuer des mesures en continu.

L'indice de pollution

L'indice ATMO

Tous les jours, les réseaux de surveillance publient un indice de pollution (dit indice ATMO) compris entre 1 et 10, auquel correspondent des conseils de prudence pour la population sensible, comme les enfants et les asthmatiques. Cet indice fondé sur la mesure de trois polluants principaux : le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x) et l'ozone (O_3), est maximaliste ; il est égal au plus mauvais indice de ces polluants. Supposons que l'indice de SO_2 vaille 5, celui de NO_x , 6 et celui de O_3 , 4 : les réseaux de surveillance publient l'indice 6 correspondant à celui des oxydes d'azote. Airparif dispose de **50 stations automatiques** (132 instruments de mesure environ) réparties sur un rayon de 100 km autour de Paris ; elles surveillent en continu la qualité de l'air respiré par plus de 11 millions de Franciliens.

Répartition de l'indice ATMO pour l'année 1999



Extrait de *Dossier pour la science*, hors série juin 1996 :
« L'atmosphère, l'air de nos villes ». Informations sur www.airparif.asso.fr

Comment les « sous-indices » sont-ils déterminés ?

La moyenne des maxima horaires des concentrations massiques en polluants, mesurés dans les différents sites, est calculée. En comparant le résultat trouvé et des intervalles de valeurs de référence, le sous-indice de chaque polluant est déterminé.

Sous-indice	Intervalles des valeurs de référence des moyennes des maxima horaires des concentrations massiques ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		
	NO_2	SO_2	O_3
1	[0 ; 29]	[0 ; 39]	[0 ; 29]
2	[30 ; 54]	[40 ; 79]	[30 ; 54]
3	[55 ; 84]	[80 ; 119]	[55 ; 79]
4	[85 ; 109]	[120 ; 159]	[80 ; 104]
5	[110 ; 134]	[160 ; 199]	[105 ; 129]
6	[135 ; 164]	[200 ; 249]	[130 ; 149]
7	[165 ; 199]	[250 ; 299]	[150 ; 179]
8	[200 ; 274]	[300 ; 399]	[180 ; 249]
9	[275 ; 399]	[400 ; 599]	[250 ; 359]
10	> 400	> 600	> 360

Questionnement possible

1. À propos des unités, des ordres de grandeur

La concentration massique mesurée en ozone est $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

– Quelle est la valeur de la masse d’ozone présente dans 1 litre d’air ?

– Combien de molécules d’ozone y a-t-il dans 1 litre d’air ?

Données : constante d’Avogadro $N_A = 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$; masse molaire atomique de O : $16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2. Déterminer les sous-indices pour chaque polluant, puis l’indice ATMO pour les cas dont les résultats des mesures (moyennes des maxima horaires) sont données dans le tableau suivant :

Cas	Moyenne des maxima ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			Sous-indices			Indice ATMO
	SO_2	NO_2	O_3	SO_2	NO_2	O_3	
Cas 1	90	200	30				
Cas 2	190	190	190				

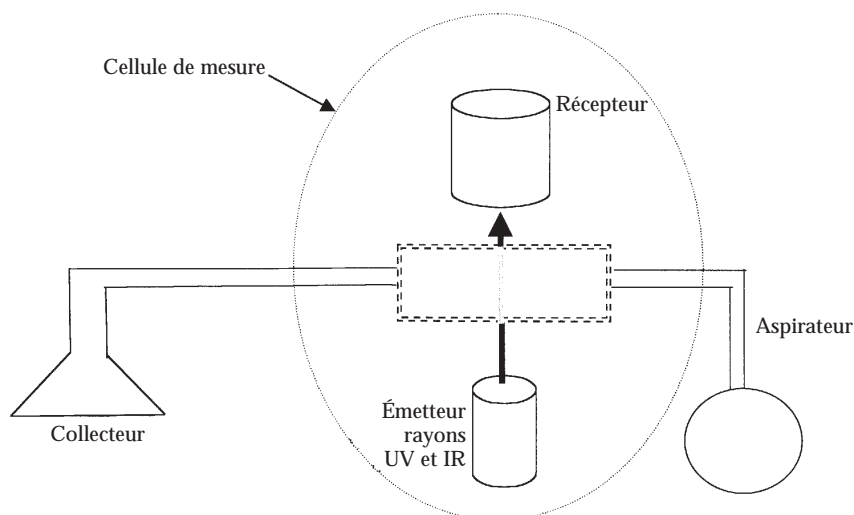
Comment effectuer ces mesures ?

Chaque méthode de mesure respecte les normes nationales et internationales décrites par l’Association française de normalisation (Afnor).

Les gaz polluants recherchés ont la propriété d’absorber certains rayonnements caractéristiques :

- l’ozone et le dioxyde de soufre absorbent des rayonnements dans l’ultraviolet ;
- l’oxyde de carbone absorbe des rayonnements dans l’infrarouge.

Dispositif type adapté au suivi des teneurs en polluants



La mesure peut se faire **en continu** par une méthode optique.

L'air à contrôler est aspiré au niveau du collecteur sous l'action de l'aspirateur et acheminé par un tuyau vers **la cellule de mesure**. Celle-ci est constituée d'un émetteur de rayonnement et d'un récepteur, placés de part et d'autre d'une chambre aux parois transparentes.

À l'aide du récepteur, on mesure l'absorption du rayonnement émis (en comparant le rayonnement reçu par le récepteur au rayonnement émis par l'émetteur) ; l'absorption, pour une longueur d'onde donnée, est fonction de la concentration dans l'espèce absorbante et la mesure de cette absorption permet donc d'accéder aux concentrations recherchées.

Questionnement possible

Réactivation des méthodes abordées en classe de seconde en physique dans la partie : « Les messages de la lumière ».

1. Rechercher des informations sur les rayonnements infrarouge et ultraviolet.
2. Quel est l'avantage d'une méthode optique par rapport à une méthode chimique ?
3. Pourquoi peut-on avoir ici les résultats de l'analyse en temps réel ?
4. Quel est l'intérêt de cette rapidité d'accès au résultat dans le cas de la surveillance de l'air d'une ville, compte tenu des différents seuils critiques décrits dans le cadre ci-dessous ?

Seuils des différents polluants intervenant dans la procédure d'information et d'alerte du public en cas d'épisode de pollution en Île-de-France

	Polluants		
	Dioxyde d'azote NO ₂	Ozone O ₃	Dioxyde de soufre SO ₂
Niveau d'information et de recommandation	200	180	300
Niveau d'alerte	400	360	600
Concentrations exprimées en µg/m ³			

Cette procédure comporte deux niveaux de gravité croissante.

Niveau d'information et de recommandation

Ce niveau comprend des actions d'information de la population, des recommandations sanitaires aux catégories de la population particulièrement sensibles, ainsi que des recommandations et des mesures visant à réduire certaines des émissions polluantes.

Ce niveau est déclenché lorsque le seuil d'information d'un des trois polluants est atteint, et ce sur trois sites. Chaque seuil d'information correspond à un niveau de concentration d'un polluant dans l'atmosphère au-delà duquel une exposition de courte durée a des effets limités et transitoires sur la santé des catégories de la population particulièrement sensibles (enfants, personnes âgées, asthmatiques et insuffisants respiratoires chroniques).

Niveau d'alerte

Ce niveau comprend, outre les actions prévues au niveau d'information et de recommandation, des mesures de restriction ou de suspension des activités concourant à la pollution, y compris, le cas échéant, de la circulation des véhicules.

Ce niveau est déclenché lorsque le seuil d'alerte d'un des trois polluants est atteint ou risque de l'être, et ce sur trois stations. Chaque seuil d'alerte correspond à un niveau de concentration d'un polluant dans l'atmosphère au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé ou l'environnement.

Airparif est chargé, par délégation des préfets des départements d'Île-de-France, de la détection des dépassements des différents seuils relatifs à cette procédure. Airparif est chargé aussi de la diffusion des communiqués de niveau d'information aux médias, via entre autres l'Agence France Presse (AFP), ainsi qu'au grand public.

A1d De l'ubiquité de la mesure

Mais que fait donc la police ?

Elle fait des mesures chimiques et biochimiques, mon cher Watson !

En criminologie

Lorsqu'un délit est commis, les inspecteurs de police se rendent sur les lieux du crime. Ils prélèvent des échantillons qui sont envoyés dans un laboratoire de médecine légale.

1. Mesures relevant du domaine de la biologie et de la biochimie.

a. À quand remonte la mort ?

Pour répondre à cette question, la police a recours à l'observation des insectes qui donnent des informations sur la chronologie du phénomène de putréfaction.

b. Qui est passé par là ? Le traçage par l'ADN.

Chacun laisse une sorte d'empreinte génétique propre : les gènes constituant chaque ADN.

2. Mesures relevant du domaine de la chimie pure.

a. L'analyse des cheveux ; des fibres, des peintures.

Ces trois matériaux sont les principaux supports d'analyse lors d'investigations. Leurs analyses se font à l'aide de techniques très diverses.

b. Les drogues.

Certaines mesures permettent de déterminer si deux échantillons similaires proviennent de la même filière. Ces informations permettent d'accéder à la grandeur du trafic et à la vitesse à laquelle il se développe dans un espace géographique donné.

Dans la vie de tous les jours

Les laboratoires de la police interviennent dans le domaine de risques liés aux explosifs, à l'incendie, à la pollution de l'eau et de l'air, ainsi qu'aux nuisances sonores et à la radioactivité, dans le cadre administratif ou à la demande de particuliers ou d'industriels.

Par exemple, des analyses chimiques peuvent être menées dans les cas suivants :

- études de résidus industriels ; recherche de produits toxiques, dans le cas notamment de pollution de nappe ou de surface ;
- examens d'échantillons biologiques (sang, cheveux, etc.) pour le dépistage d'intoxications ;
- contrôle des produits destinés à être en contact avec des denrées alimentaires ;
- etc.

Une étude exemplaire : l'enquête sur la mort de Napoléon, une mort « tirée par les cheveux »

Le secret du cheveu

Il conserve des traces de médicament, de dopant ou d'arsenic pendant des mois, voire des années ; tout dépend de sa longueur (pousse moyenne : 1 cm/mois). En ce qui concerne l'arsenic, le seuil considéré comme inquiétant est au-delà de 1 ng/mg de cheveux ; les poisons ingérés se fixent sur le cheveu par l'intermédiaire du flux sanguin.

Un empoisonnement à petit feu à l'arsenic versé dans son vin quotidien ajouté à un sirop d'orgeat aurait « achevé » Napoléon déjà malade, le 5 mai 1821, sur l'île de Sainte-Hélène, à l'âge de 51 ans.

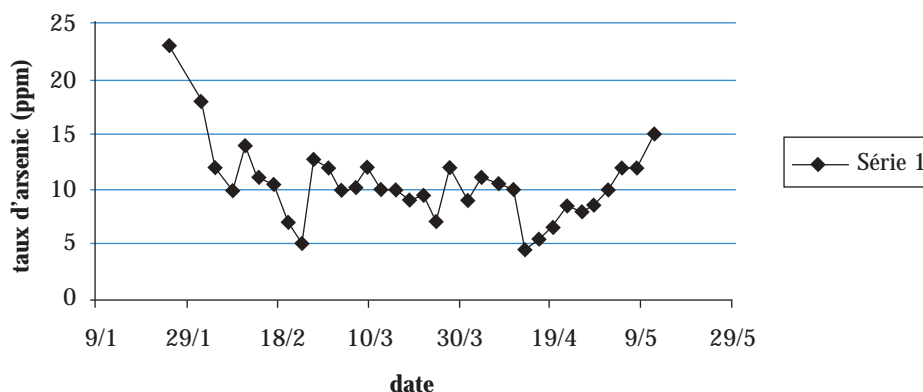
Presque 200 ans après sa mort, des médecins légistes français ont déterminé les causes de sa mort et exclu la thèse officielle du cancer.

1. Un collectionneur de reliques confie, en 1995, deux cheveux de l'empereur (coupés en octobre 1816 et ramassés par un proche) au laboratoire de police criminelle du FBI. La quantité d'arsenic trouvée dans ces cheveux est de 12 à 40 fois supérieure à la normale.

2. Un troisième cheveu, long de 40 mm, a été découpé en 34 segments (analyse du cheveu n° 3 de l'empereur). Les derniers segments, les plus près du crâne, correspondent à une pousse dont la date est plus proche de la date de la mort. La confrontation des taux d'arsenic avec les dates des malaises mentionnés par les témoins de l'époque est troublante.

Durant le mois qui a précédé la mort, le taux d'arsenic est passé de 4,6 ppm à 15 ppm !

Analyse du cheveu n° 3 de l'empereur



3. Dans une autre mèche relique (offerte à une dame dans un médaillon en or), un laboratoire de police spécialisé a mesuré une teneur comprise entre 7 et 38 ng/mg.

Quelques questions possibles

1. Le seuil au-delà duquel la « concentration » en arsenic est inquiétante est de 1 ng/mg de cheveu.

– Le terme « concentration » est-il employé ici avec la signification habituelle pour les chimistes ?

– Rappeler ce que représentent 1 mg et 1 ng ; essayer de trouver des exemples, pris dans l'environnement, d'objets ayant une masse correspondant à ces deux ordres de grandeur.

– Combien d'atomes d'arsenic y a-t-il dans un nanogramme d'arsenic pur ?

Masse molaire atomique de l'arsenic : $75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Constante d'Avogadro : $6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

– Exprimer la valeur de ce seuil en pourcentage massique et en ppm (partie par million).

2. L'arsenic fait partie des oligoéléments naturellement présents en très faible quantité dans le corps humain ; faire une recherche sur la masse d'arsenic totale dans le corps, sur les aliments contenant de l'arsenic ainsi que les manifestations de l'organisme correspondant à une carence en cet élément.

Déduire de ces informations la concentration moyenne du corps humain en arsenic et la comparer avec celle proposée pour le cheveu.

3. Les résultats de l'analyse des cheveux prélevés sur un cadavre déjà enterré peuvent-ils apporter une preuve d'une intoxication à l'arsenic ? (Polémique sur l'affaire Marie Besnard dite « l'empoisonneuse » : l'arsenic dans la terre est susceptible de contaminer le corps, de même que des produits cosmétiques utilisés pour conserver les cadavres...)

4. Expliquer en quelques phrases comment le protocole de l'analyse du cheveu n° 3 de l'empereur a permis de tracer le graphe proposé¹.

5. Proposer une méthode pour mesurer la masse d'un cheveu (on en a en main une mèche) à l'aide d'une balance au cg.

6. Rappeler la méthode utilisée en classe de seconde pour déterminer l'épaisseur d'un cheveu. Quel est l'ordre de grandeur du diamètre moyen d'un cheveu : mm ? μm ? nm ?

1. Il est possible de compléter par quelques questions réactivant des situations rencontrées au cours de la classe de seconde.

7. À partir de la longueur et du diamètre d'un cheveu, exprimer et calculer son volume puis en déduire l'ordre de grandeur de sa masse volumique.
8. Rechercher quels autres tissus humains sont également constitués de kératine.
Remarque : l'analyse des cheveux est une pratique courante dans la recherche de la consommation de produits dopants chez les sportifs.

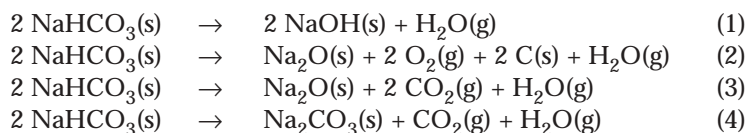
TP 1 Grandeurs physiques et bilan de matière

Comment la mesure d'une grandeur physique permet-elle de valider la réaction associée à une transformation ? La décomposition thermique de l'hydrogénocarbonate de sodium

On propose aux élèves plusieurs équations de réaction pour la décomposition thermique de l'hydrogénocarbonate de sodium. L'objectif est de déterminer, à partir de conclusions expérimentales, celle qui est associée à cette transformation chimique. Ce TP se prête particulièrement bien à un travail sur l'expression des résultats : incertitudes et dispersion des mesures.

Questionnement possible

Équations proposées



1. À la simple lecture de ces équations, peut-on déjà éliminer une ou plusieurs d'entre elles ? Justifier.
2. Comment procéder expérimentalement pour effectuer une décomposition thermique ?
3. Parmi les produits des réactions proposées, quels sont ceux que l'on sait caractériser et comment ?
4. Proposer un protocole expérimental pour la décomposition thermique et la mise en évidence des produits formés : schématiser les différentes étapes de l'expérience à réaliser et lister le matériel et les « produits » nécessaires ainsi que les précautions à prendre.

Réalisation de l'expérience

Après une mise en commun des hypothèses et l'établissement d'un protocole expérimental collectif, les élèves réalisent l'expérience. La masse initiale d'hydrogénocarbonate de sodium est fixée à environ 2 g.

Questionnement possible (*suite*)

5. D'après les résultats expérimentaux, peut-on à nouveau écarter une ou plusieurs équations ?
6. Si l'on pèse jusqu'à ce que la masse soit constante, quelle information peut apporter la détermination de la masse du produit formé ?
7. L'établissement d'un bilan de matière, à l'aide d'un tableau descriptif, permet-il de connaître les quantités de matière théoriquement formées ?
8. Comment choisir alors l'équation de réaction ?

Éléments de réponse

Après les questions 1 et 5, les élèves doivent avoir écarté les équations (1) et (2).
Établissement du tableau descriptif du système en vue d'établir un bilan de matière

Équation de la réaction (3)	$2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	$2,4 \cdot 10^{-2}$	0	0	0
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)	$2,4 \cdot 10^{-2} - 2.x$	x	$2.x$	x
Quantité de matière dans l'état final (mol)	0	$1,2 \cdot 10^{-2}$	*	*

Équation de la réaction (4)	$2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	$2,4 \cdot 10^{-2}$	0	0	0
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)	$2,4 \cdot 10^{-2} - 2.x$	x	x	x
Quantité de matière dans l'état final (mol)	0	$1,2 \cdot 10^{-2}$	*	*

* Ne se mesurent pas dans les conditions de l'expérience (espèces gazeuses).

- Si l'équation (3) est la « bonne », la masse attendue de produit solide formé (le $\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$ dans ce cas) est de 0,74 g ($x_{\text{max}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mol).

- Si l'équation (4) est la « bonne », la masse attendue de produit solide formé (le $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ dans ce cas) est de 1,27 g ($x_{\text{max}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mol).

Le résultat expérimental donne une masse de 1,3 g : il est possible de conclure.

Comment déterminer l'indice d'hydratation, p, du sulfate de cuivre hydraté : $\text{CuSO}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O}$?

Matériel et produits

- 1 becher de 250 mL
- 1 agitateur en verre
- bechers de 100 mL
- feutres à verre ou étiquettes
- eau distillée (pissette)
- 2 fioles jaugées de 100 mL (si possible identiques)
- 1 pipette graduée de 5 mL + 1 pipeteur
- 1 spatule métallique
- 1 pince en bois
- bec électrique ou bec Bunsen
- 2 balances (au centigramme)
- sulfate de cuivre hydraté (fins cristaux)

Mode opératoire

- Dans un becher dont la masse a été préalablement déterminée, introduire une masse $m = 8,00$ g (masse initiale) de fins cristaux de sulfate de cuivre hydraté : $\text{CuSO}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ (p est un nombre entier). L'agitateur est mis dans le becher dès la pesée et afin de ne pas avoir à le sortir, pour éviter des pertes.
- Chauffer au bec électrique ou au bec Bunsen, en mélangeant avec l'agitateur de verre jusqu'à la décoloration complète des cristaux. La détermination de la fin de la déshydratation est délicate ; elle peut se faire en contrôlant la variation de masse au cours du temps.
- Peser à nouveau l'ensemble du becher et des cristaux déshydratés et en déduire la masse des cristaux déshydratés (masse finale).

Exploitation des résultats expérimentaux : éléments de réponse

Une masse initiale de 8,02 g conduit à une masse finale de 5,14 g. La valeur de 8 g environ a été choisie de manière à obtenir des volumes d'eau mesurables avec la verrerie habituellement utilisée au laboratoire pour le prolongement de l'expérience proposé page suivante.

Appelons n la quantité de matière de sulfate de cuivre hydraté contenue dans 8,02 g de ce composé. On peut écrire, avec $M(\text{CuSO}_4) = 159,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$8,02 = n(159,5 + 18,0.p)$ et $5,14 = 159,5.n$ soit $n = 5,14 / 159,5 = 0,0322 \text{ mol}$

$18,0.n.p = 8,02 - 5,14 = 2,88$; d'où $n = 2,88 / (18,0 \cdot 0,0322) = 4,97$ soit p étant entier, $p = 5$.

Prolongement possible

- Laisser refroidir.
- Dans un becher contenant les cristaux de sulfate de cuivre déshydraté obtenus dans l'expérience précédente (à partir de 8,00 g de sulfate de cuivre hydraté), additionner très exactement 100,0 mL d'eau mesurés avec une fiole jaugée (remarquer que cette transformation est exothermique). Après dissolution complète et refroidissement à la température ambiante, transvaser le tout dans la même fiole jaugée.
- Peser à nouveau 8,00 g de sulfate de cuivre hydraté dans un second becher ; y ajouter très exactement 100,0 mL d'eau avec une seconde fiole jaugée, puis, les cristaux étant dissous et la solution étant froide, transvaser dans la même fiole.
- Remarquer la différence de volume de ces deux solutions.
- Avec une pipette graduée de 5 mL, prélever le volume correspondant à la différence entre les deux solutions.

N.B. – Ce volume correspond à la quantité d'eau d'hydratation. Dans les conditions de l'expérience, il est trouvé égal à 2,9 mL, soit une masse d'eau d'hydratation de 2,9 g.

Le calcul conduit à $p = 5$.

Commentaires

1. Structure du sulfate de cuivre hydraté de formule stœchiométrique $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

L'ion Cu^{2+} est entouré, d'une part, par quatre molécules d'eau avec un environnement plan carré et, d'autre part, de part et d'autre de ce plan et à une distance plus grande, par deux groupements sulfate. Chacun de ces groupements SO_4^{2-} est lié à deux cations Cu^{2+} dans des chaînes reliées entre elles par la cinquième molécule d'eau à l'aide de liaisons hydrogène. D'où la formule et la dénomination correctes $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sulfate de tétraaquacuvivre(II), monohydraté. Chauffé, ce composé se transforme successivement en trihydrate, monohydrate, sulfate anhydre CuSO_4 blanc, puis CuO noir.

2. Utilisation de la fiole jaugée

L'usage de la fiole jaugée est ici incorrect : la fiole sert à la fois au prélèvement et à la mesure du volume. L'attention des élèves doit être attirée et cette pratique justifiée par la facilité de visualiser l'augmentation de volume et de prélever ce volume.

Noter également que dans ces expériences, les volumes des ions sont négligés devant le volume d'eau.

A2b De l'eau minérale et de la bière sur la balance

Objectif

Détermination de la concentration massique en ions sulfate d'une boisson ; mise en œuvre ou analyse documentaire d'un dosage gravimétrique.

L'enseignant peut réaliser l'expérience devant les élèves ou simplement donner les résultats, sans réaliser l'expérience devant eux, puis faire travailler les élèves à l'exploitation des résultats.

Les ions sulfate dans une eau minérale

L'eau de Contrexéville[®] est caractérisée par une teneur en ions sulfate élevée ; l'étiquette annonce une valeur de la teneur de $1,18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Méthode de dosage

Norme NT 90009 dosage gravimétrique des ions sulfate.

Matériel

- Éprouvettes graduées 250 mL, 25 mL
- Becher 400 mL
- Dispositif d'agitation
- Dispositif de filtration
- Étuve ou sèche-cheveux
- Balance au centigramme
- Boîte de Pétri

Produits

- Solution de chlorure de baryum $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$
- Eau de Contrex[®]

Mode opératoire

- Prélever 250 mL d'eau Contrex[®].
- Les verser dans le becher.
- Ajouter un volume de 25 mL de solution de chlorure de baryum.

Qu'observe-t-on ?

Inventorier les espèces présentes à l'état initial et à l'état final de la transformation.

Écrire l'équation de la réaction chimique.

Préparer un tableau descriptif de l'évolution du système.

- Placer le becher sur l'agitateur et laisser agiter quelques minutes.
- Laisser reposer puis filtrer par une technique au choix.
 - Filtration sur Buchner : attention, la granulométrie du filtrat étant très fine, le papier à utiliser doit être particulièrement bien choisi.
 - Filtration simple : la finesse du papier filtre nécessaire a moins d'importance.
- Vérifier que le filtrat est bien limpide et ne contient pas d'ions sulfate : test au chlorure de baryum.

Justifier la pertinence du test choisi.

Cette observation permet-elle d'affirmer que les ions baryum ont été introduits en excès ? Justifier.

- Récupérer le papier filtre et le précipité ; les placer à l'étuve préalablement chauffée (150 à $200 \text{ }^\circ\text{C}$; attention à ce que le papier ne brûle pas) ; le séchage est très rapide.
- Tarer la balance avec la boîte de Pétri ; y verser délicatement le précipité séché.

Déterminer la masse m du précipité sec.

La masse pesée est $m = 0,65 \text{ g}$.

Comment, dans la pratique, peut-on s'assurer que le précipité est complètement séché ?

Exploitation des résultats expérimentaux

Données

	Oxygène	Soufre	Baryum
Masse molaire atomique (g.mol^{-1})	16,0	32,1	137,3

1. Calculer la quantité de matière d'ions baryum introduite dans le becher à l'étape 3.
2. Compléter le tableau descriptif d'évolution du système en vous aidant de la connaissance du réactif limitant (voir étape 6).
3. Calculer la quantité de matière du précipité et en déduire la valeur de la quantité d'ions sulfate dans l'échantillon d'eau de Contrex ; en déduire la valeur de la concentration molaire en ions sulfate de l'eau minérale étudiée.
4. Déterminer la concentration massique en ions sulfate de l'eau minérale et la comparer à la valeur annoncée sur l'étiquette.

Prolongement : une norme européenne...

Sulphate in Beer : (extracted of Analytical-EBC)

Gravimetric Method

1. Scope

Gravimetric determination of sulphate with barium chloride.

2. Field of application

The method can be applied to all beers to determine sulphate ions in the concentration that are of interest in brewing.

3. References

3.1 International Standard, Water for Analytical Laboratory Use, Specification and Test Methods. ISO 3696, 1987 (E)

3.2 EBC Method 9.17 (Beer, Potassium in Beer by Atomic Absorption Spectrophotometry)

4. Principe

Sulphate ions are precipitated by barium ions to give barium sulphate, which is estimated gravimetrically

5. Reagents

5.1 During the analysis, unless otherwise stated, use water of at least grade 3 as defined in ISO 3696.1987

5.2 Barium chloride solution, 100 g.L⁻¹

5.3 Hydrochloric acid concentrated, d = 1,19

5.4 Hydrochloric acid : 0,05 mol.L⁻¹

6. Apparatus

6.1 Buchner flask (1 liter) fitted with microbiological filter unit, «Sartorius» or equivalent.

6.2 Cellulose nitrate membranes, diameter 47 mm. Pore size 30 microns

6.3 Muffle furnace

6.4 Thermometer 0 to 100 °C

6.5 Hot plate unit

6.6 Platinum crucible

6.7 Dessicator

6.8 Beakers, 400 mL

6.9 Buret, 50 mL

6.10 Measuring cylinders 50 mL, 250 mL

6.11 Pipette, 1 mL

6.12 Forceps

7. Procedure

7.1 Place 200 mL sample and 1 mL of concentrated hydrochloric acid into a beaker and heat the solution to 60 °C on the hot plate unit. Using a burette add 40 ml of 100 g.L⁻¹ barium chloride solution dropwise into the sample.

7.2 After one hour, filter the solution through a cellulose nitrate membrane and wash the precipitate thoroughly with hot water (60 °C).

7.3 Carefully transfer the membrane and precipitate to a clean (previously heated and cooled) dry weighed platinum crucible using forceps. Place the crucible and contents in a muffle furnace and at 600 °C.

7.4 After cooling digest the ash in 50 ml 0,05 mol.L⁻¹ hydrochloric acid for one hour, again filter, wash and ash the precipitate as described above.

7.5 Allow the platinum crucible and contents to cool in a dessicator and weigh.

7.6 The difference between this weight and the weight of the clean, dry crucible is equal to the weight of barium sulphate (W).

8. Expression of results

8.1 Calculation

Obtain the sulphate concentration by formula :

$$\text{Sulphate} = \frac{W \times 0,4115 \times 1000}{V} \text{ in mg.L}^{-1}$$

Where :

W = weight of precipitated barium sulphate (mg)

0,4115 = proportion of sulphate in barium sulphate (mg/mg)

1000 = correction factor (mL/L)

V = sample size

With a 200 ml sample the formula is reduced to : Sulphate = W. 2,058 (mg/L)

8.2 Report the result as mg.L⁻¹ to the nearest whole number.

Quelques questions

1. Sans dictionnaire, en vous aidant du contexte et de la connaissance du protocole opératoire, trouver la signification des termes techniques suivants :

Hot plate unit Muffle furnace Platinum crucible Measuring cylinders

Forceps Dropwise Reagents Apparatus

Beakers

2. Retrouver dans la partie 8.1 du protocole la relation permettant de calculer la concentration massique en ions sulfate ; montrer que la valeur : 0,4115 correspond bien à la proportion massique d'ions sulfate dans le sulfate de baryum.

Utiliser les données précédentes concernant les masses molaires atomiques.

3. Quelles sont les différences entre le dosage (décrit ou réalisé) des ions sulfate dans l'eau minérale et le dosage des ions sulfate dans la bière tel qu'il est décrit dans cette norme européenne?

TP2 Comment peut-on valider une transformation chimique avec une mesure de pression ?

Action de l'acide chlorhydrique sur le magnésium

Si une transformation chimique produisant un gaz a lieu dans une enceinte fermée contenant initialement de l'air à la pression atmosphérique, alors l'augmentation de pression est proportionnelle à la quantité de gaz formée à température et volume constants (pour des gaz parfaits).

Seul l'écart de pression est à prendre en compte. Cet écart de pression, Δp_r , est la pression partielle du gaz formé dans l'enceinte close au cours de la transformation chimique (elle est égale à la pression absolue diminuée de la pression atmosphérique). On peut donc écrire : $\Delta p_r \cdot V = n \cdot R \cdot T$, où n est la quantité de matière, en mol, du gaz formé. Cette dernière se calcule à partir des valeurs de Δp_r (en Pa), de V (en m^3), de T (en K) et en prenant $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Plusieurs raisons ont motivé le choix d'étudier l'action de l'acide chlorhydrique sur le magnésium :

- les enseignants connaissent cette réaction qu'ils ont réalisée à pression constante pour déterminer le volume molaire gazeux ;
- le dihydrogène formé est totalement insoluble dans l'eau ;
- le magnésium en rouleau peut facilement être découpé, ce qui permet, après avoir déterminé la masse linéique, de prélever une certaine masse de magnésium sans disposer d'une balance au milligramme.

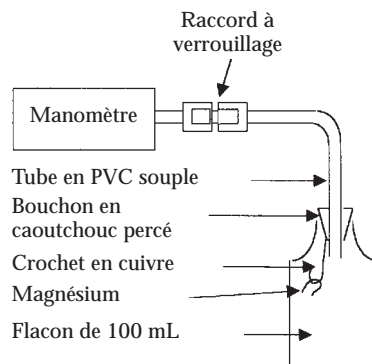
La manipulation permet de réinvestir les connaissances de la classe de seconde sur la réaction chimique, l'avancement, le réactif limitant, les quantités de matière, l'équation des gaz parfaits, les notions de concentration, volume, masse, l'usage et les précautions d'usage du matériel.

Matériel et produits

- Manomètre de préférence relatif (sinon absolu)
- Flacon de 100 mL en verre muni d'un bouchon de caoutchouc dans lequel passe un tube souple en PVC terminé par un raccord à verrouillage (voir schéma de montage)
- Bain thermostaté ou grand récipient contenant de l'eau à température connue
- Baromètre permettant de connaître la pression atmosphérique
- Pipette de 10,0 mL et pipeteur
- Règle graduée et ciseaux
- Lunettes de protection
- Acide chlorhydrique de concentration molaire $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$
- Ruban de magnésium parfaitement décapé dont on a mesuré la masse linéique.

Attention : le magnésium se recouvre rapidement d'une couche d'oxyde. Le décapage est indispensable pour ne pas fausser les résultats ; il peut être fait avec un tampon vaisselle, côté abrasif.

Schéma de montage



Mode opératoire

N.B. – Il est indispensable de pouvoir faire débiter la transformation lorsque le flacon est fermé et que le manomètre est connecté au flacon (la pression dans le flacon est la pression atmosphérique). Le magnésium peut être maintenu sommairement sous le bouchon par un petit crochet de cuivre (inattaquable par l'acide chlorhydrique).

- Placer dans le flacon 10,0 mL d'acide chlorhydrique.
- Suspendre le ruban de magnésium au crochet et boucher le flacon très fermement.
- Connecter le flacon au manomètre par le raccord à verrouillage.
- Faire tomber le magnésium dans le flacon et le placer dans le récipient thermostaté.
- Noter la pression maximale atteinte et en déduire la surpression due au dihydrogène (pression partielle de H_2 , en Pa).
- Calculer la quantité de dihydrogène formée en tenant compte des volumes morts des tubulures (calculés à partir du diamètre des tubulures, par exemple) et du volume de la solution acide (volume prélevé à la pipette).

Attention : les flacons et bouchons utilisés par les divers groupes d'élèves doivent être identiques.

Éléments de correction

Dans toutes les expériences, le magnésium est le réactif limitant.

Tableau descriptif de l'évolution du système

Équation de la réaction	$2H^+(aq)$	+	$Mg(s)$	\rightarrow	$H_2(g)$	+	$Mg^{2+}(aq)$
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	n_1		n_2		0		0
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)	$n_1 - 2.x$		$n_2 - x$		x		*
Quantité de matière dans l'état final (mol)	$n_1 - 2.n_2$		0		n_2		*

* Ne se mesure pas dans les conditions de l'expérience.

En partant d'un solide et en obtenant un gaz, l'élève vérifie à partir des résultats expérimentaux que : $n(H_2, \text{final}) = n(Mg, \text{initial})$. Dans les conditions de l'expérience, le magnésium est toujours le réactif limitant.

Il est raisonnable de ne pas dépasser une pression partielle de dihydrogène de 0,5 bar, soit 5×10^4 Pa.

Le volume du flacon étant voisin de 100 ml, on en déduit la quantité maximale de dihydrogène dégagée : $n(H_2, \text{max}) \approx (5 \cdot 10^4 \cdot 100 \cdot 10^{-6}) / (8,32 \cdot 293) \approx 2 \cdot 10^{-3}$ mol, soit une masse de 0,05 g environ.

La masse linéique du magnésium étant voisine de $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-1}$, la longueur maximale de ruban à utiliser est 5 cm. Si l'on souhaite faire réaliser par les différents groupes d'élèves des séries de mesures différentes, on peut leur distribuer des rubans de longueur : 1,0 cm ; 1,5 cm ; 2,0 cm ; ... ; 5,0 cm.

On peut faire remarquer, en exercice, que si l'on utilise toujours 10,0 ml d'acide chlorhydrique, le magnésium est toujours le réactif limitant.

Variante

On peut réaliser l'expérience à pression constante, le volume de dihydrogène formé étant recueilli dans une éprouvette graduée de 100 ml. Cette seconde version de la manipulation était mise en œuvre pour déterminer un volume molaire ; c'est pourquoi elle ne fait pas l'objet d'un développement. Toutefois, l'objectif n'est plus le même ; il est maintenant de valider l'équation chimique associée à la transformation.

A3 Une simulation pour valider et/ou prévoir un état final

Objectifs

- Déterminer la quantité de matière d'un solide à partir de sa masse.
- Décrire l'évolution des quantités de matière dans un système chimique lors d'une transformation en fonction de l'avancement.
- Déterminer le réactif limitant, connaissant l'équation de la réaction et les quantités initiales de réactifs. Faire un bilan de matière.
- Utiliser un logiciel de simulation pour valider un résultat ou faire une prévision.

Pré-requis

- Décrire un système chimique.
- Mettre en évidence une transformation chimique.
- Écrire l'équation de la réaction avec des nombres stœchiométriques corrects.

Le protocole proposé ci-après peut faire l'objet d'une expérience de cours ou d'une expérience filmée mais il faut disposer d'un dispositif de chauffage performant (à flamme et non électrique).

Matériel et produits

- Poudre de carbone et oxyde de cuivre(II) solide
- Balance au décigramme ou au centigramme
- Tube à essai, pince en bois
- Dispositif de chauffage

Mode opératoire

- Mesurer une masse $m_1 = 0,6$ g de carbone et $m_2 = 1,6$ g d'oxyde de cuivre, mélanger les deux poudres intimement et les introduire dans un tube à essai.
- Réaliser un dispositif permettant de montrer que, lors du chauffage de l'ensemble, le gaz émis est du dioxyde de carbone.
- Observer régulièrement l'évolution de l'aspect du solide dans le tube à essai.
- Mesurer régulièrement la masse m restant dans le tube à essai. Cesser de chauffer quand cette masse ne varie plus.

Observations expérimentales

Le test au dioxyde de carbone est positif. Un solide rouge apparaît dans le tube à essai. La masse de solide obtenue quand cette dernière ne varie plus est $m = 1,8$ g.

Questionnement possible

Exploitation avec démarche guidée

1. Décrire l'état initial du système.
2. Schématiser les différentes étapes du protocole.
3. Quelles espèces nouvelles apparaissent ? Quelles sont celles qui se transforment ? En déduire l'équation chimique de la réaction associée à la transformation observée.
4. Établir le tableau descriptif de l'évolution du système au cours de la transformation.
5. Tracer l'évolution des quantités de matière de réactifs et de produits en fonction de l'avancement x .
6. En déduire l'état final du système et la masse m finale attendue dans le tube à essai. La mesure obtenue expérimentalement est-elle en accord avec les prévisions ? Dans le cas contraire, proposer une explication.
7. Représenter sous forme d'histogrammes la quantité de matière de chacune des espèces chimiques du système à l'état initial, à l'état intermédiaire correspondant à un avancement $x = 0,005$ mol et à l'état final.
8. Valider les résultats à l'aide des documents de simulation : « Avancement d'une réaction¹ » en exprimant les quantités de matière en décimole.

1. Documents réalisés par Corentin Le Seac'h, disponibles sur le cédérom et téléchargeable gratuitement à l'adresse : www.ac-nantes.fr/peda/disc/scphy/index.htm

9. En utilisant la même quantité de matière de carbone, trouver à l'aide du logiciel la quantité de matière d'oxyde de cuivre qui permettrait de n'obtenir, après réaction, que de la poudre de cuivre dans le tube à essai. Reproduire les courbes représentant l'évolution des quantités de matière au cours de la transformation.

Exploitation ouverte

Vérifier que les résultats obtenus dans l'état final étaient prévisibles. Dans le cas contraire, proposer une explication.

Données

Atome	H	C	O	Cu
Masse molaire atomique en g.mol ⁻¹	1	12	16	63

Métal cuivre : solide d'aspect rouge

Éléments de correction

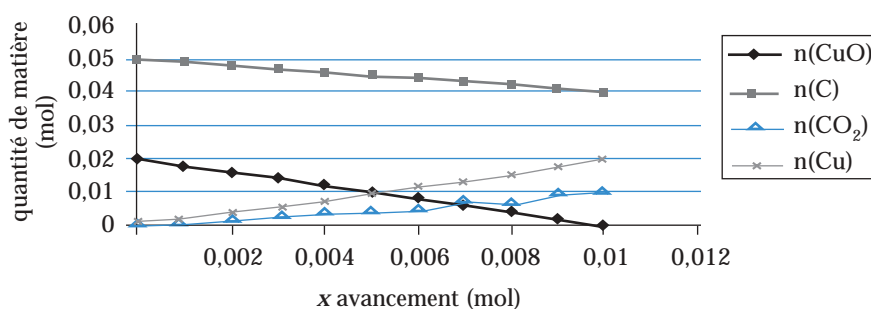
- État initial : $p = 1 \text{ atm}$, $T = 298 \text{ K}$, $n_{\text{C}} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ et $n_{\text{CuO}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.
Masse initiale du mélange $m = 2,2 \text{ g}$.
- Espèces nouvelles : dioxyde de carbone et métal cuivre.
Équation de réaction : $2\text{CuO(s)} + \text{C(s)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + 2 \text{Cu(s)}$
- Tableau descriptif de l'évolution du système :

Équation de la réaction :	2 CuO(s)	$+ \text{ C(s)}$	$\rightarrow \text{ CO}_2\text{(g)}$	$+ 2 \text{ Cu(s)}$
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	0	0
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)	$2,0 \cdot 10^{-2} - 2x$	$5,0 \cdot 10^{-2} - x$	x	$2x$
Quantité de matière dans l'état final (mol)	0	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$

Réactif limitant CuO, $x_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

- Tracé du graphe.

Évolution des quantités de matière en fonction de l'avancement

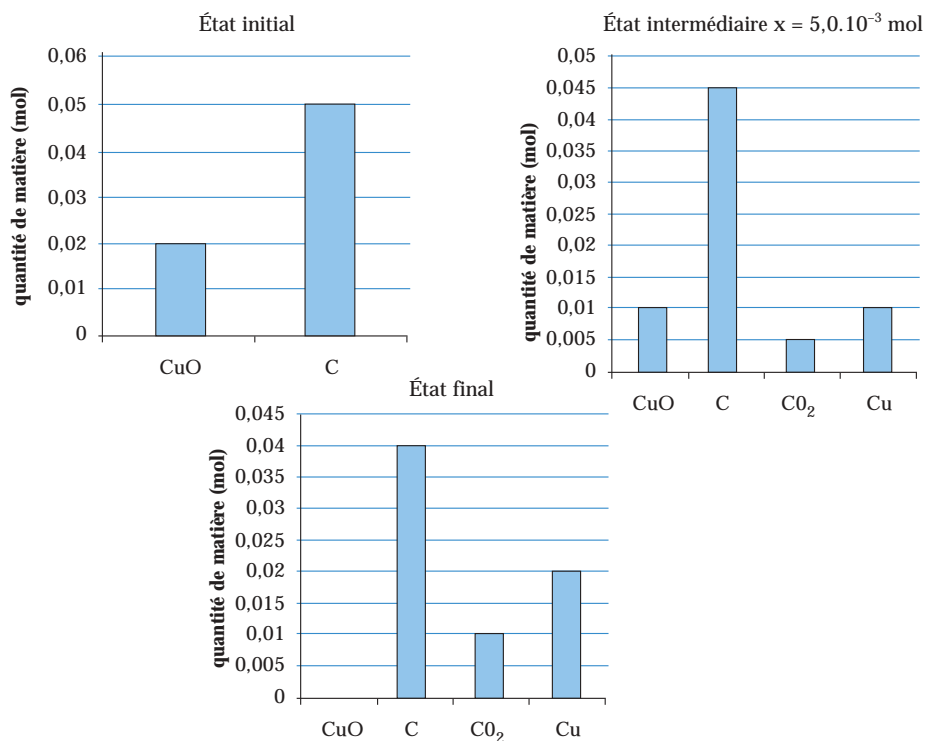


- État final du système : cf. tableau.

$$\begin{aligned}
 \text{Masse finale attendue} &= \text{masse de C restant} + \text{masse de Cu formé} \\
 &= (4,0 \cdot 10^{-2}) \times 12 + (2,0 \cdot 10^{-2}) \times 63 \\
 &= 0,54 + 0,63 \\
 &= 1,17 \text{ g}
 \end{aligned}$$

S'il n'y a pas une bonne adéquation entre la valeur obtenue expérimentalement et celle prévue théoriquement, l'écart pourrait provenir d'une réaction parasite conduisant à la formation d'oxyde de cuivre(I), Cu₂O rouge, par réduction incomplète de l'oxyde de cuivre(II). Pour l'éviter au maximum, on se place en excès de carbone.

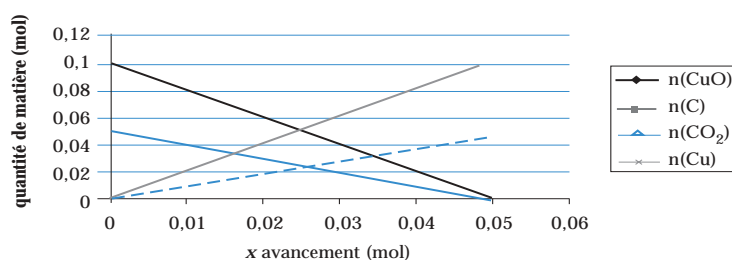
7. Tracé des histogrammes



8. Validation des résultats en utilisant le logiciel : préparer une feuille de présentation du logiciel à part ou faire une présentation orale à l'ensemble de la classe sur un autre exemple. Ce logiciel peut tout aussi bien avoir déjà été utilisé pour réactiver les acquis concernant l'évolution d'un système.

9. À l'aide du logiciel, l'élève montre qu'avec $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol initiale de CuO, il ne reste que $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol soit 6,3 g de cuivre dans le tube à essai. La représentation donnée par le logiciel et correspondant à ces proportions stœchiométriques est alors la suivante :

Évolution des quantités de matière en fonction de l'avancement



Tous les exemples traités à ce propos dans le document d'accompagnement de seconde sont utilisables à ce niveau en début d'année.

A4 Concentration molaire apportée de soluté et concentration effective des ions en solution

Objectifs

- Préparer des solutions électrolytiques.
- Constater la présence d'ions dans des solutions obtenues par dissolution de diverses espèces (solides, liquides ou gazeuses).

- Écrire l'équation de la réaction, appelée dissolution, rendant compte de la transformation.
- Introduire l'écriture : [ions], pour les concentrations molaires ioniques et la distinguer de la concentration molaire apportée de soluté c .

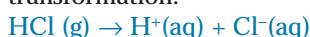
Pré-requis

- Connaître les tests de reconnaissance des ions H^+ , Cl^- , SO_4^{2-} et Cu^{2+} (vus au collège ou en seconde).
- Rappeler la relation $c = n/V$ (vue en seconde).
- Avoir traité en cours les solides ioniques, les molécules à caractère dipolaire, la solvatation des ions.

Expériences

1. *Expérience du jet d'eau avec le chlorure d'hydrogène*

Écrire l'équation associée à la réaction, appelée dissolution, rendant compte de la transformation.

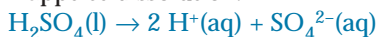


2. *Mise en solution d'acide sulfurique « pur » (98 %)*

Attention : gants et lunettes obligatoires !

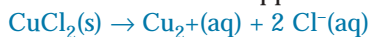
Dans un tube à essai, introduire quelques mL d'eau distillée, prélever à l'aide d'une pipette 0,5 ml d'acide sulfurique pur et le verser avec précaution dans l'eau. Tester la solution obtenue avec :

- le papier pH pour mettre en évidence son caractère acide ;
- une solution de chlorure de baryum pour mettre en évidence la présence d'ions sulfate. Écrire l'équation associée à la réaction rendant compte de la transformation appelée dissolution.



3. *Mise en solution de chlorure de cuivre(II) solide*

Dans un tube à essai, introduire quelques mL d'eau distillée puis introduire une spatule de cristaux de chlorure de cuivre(II) ; agiter pour dissoudre. Tester la solution obtenue avec une solution de soude pour mettre en évidence la présence d'ions cuivre Cu(II) et avec une solution de nitrate d'argent pour mettre en évidence la présence d'ions chlorure. Écrire l'équation associée à la réaction rendant compte de la transformation appelée dissolution.



4. *Distinction entre concentration apportée en soluté c et concentration molaire d'une espèce ionique, [ions]*

Introduire dans une fiole jaugée de 100 mL une masse m de chlorure de cuivre(II) solide ; ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée. Déterminer les quantités de matière de soluté et les quantités de matière des ions en solution obtenues après dissolution complète du solide. En déduire la concentration effective des ions en solution.

Pour déterminer les quantités de matière des ions obtenus après dissolution complète du solide et, *a fortiori*, leurs concentrations effectives, on utilise le tableau descriptif de l'évolution du système au cours de la transformation :

	$CuCl_2(s) \rightarrow$	$Cu^{2+}(aq)$	+	$2 Cl^-(aq)$
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	$\frac{m}{M}$	0		0
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)	$\frac{m}{M} - x$	x		$2x$
Quantité de matière dans l'état final (mol)	0	$\frac{m}{M}$		$\frac{2m}{M}$

$$x_{\max} = m / M \text{ mol}$$

$$M = M_{CuCl_2} = 63 + 2 \times 35,5 = 134 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{Concentration apportée } c = m/V.M, [Cu^{2+} \text{ aq}] = c \text{ et } [Cl^- \text{ aq}] = 2c$$

TP3 Comment préparer des solutions ioniques ?

Objectif

Préparer des solutions ioniques de concentrations données à partir de solides ioniques ou de solutions concentrées.

Compétences mises en oeuvre

- Déterminer la quantité de matière d'un solide à partir de sa masse.
- Déterminer la quantité de matière d'un soluté moléculaire à partir de sa concentration molaire et du volume de la solution homogène.
- Écrire la réaction associée à la dissolution dans l'eau d'une espèce conduisant à une solution électrolytique.
- À partir des quantités de matière apportées et du volume de la solution, déterminer la concentration molaire d'une solution électrolytique et la distinguer de la concentration molaire effective des ions.

Savoir-faire mis en jeu

Utilisation de la verrerie jaugée : fiole, pipette (voir document techniques de laboratoire).

Utilisation d'une balance.

Interprétation des étiquettes des flacons.

Utilisation des concentrations massiques et des concentrations molaires.

Manipulations possibles

- Demander à l'élève, par exemple :
 - comment préparer une solution de concentration molaire $c = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à partir de matériel et de « produits » proposés ;
 - comment préparer une solution diluée à partir d'une solution concentrée.
- La séance expérimentale comporte deux parties.

1. Préparation de solutions ioniques à partir d'un solide ionique

Les solides suivants peuvent être utilisés : sulfate de cuivre(II) hydraté, sel de Mohr.

Les solides nitrate de nickel(II) hydraté, sulfate de nickel(II) hydraté, sulfate de cobalt(II) hydraté, peuvent convenir, mais le coût est élevé et ils nécessitent des précautions d'emploi et l'usage d'un bidon spécial pour la récupération (métaux lourds).

2. Préparation de solutions ioniques à partir de solutions concentrées

Les solutions suivantes peuvent servir de solutions mères : solution de permanganate de potassium, solutions d'acides, saumures, solution de chlorure de fer(III).

Sécurité et protection de l'environnement

Manipulation : aucun produit parmi ceux proposés n'est classé toxique ; ils sont classés Xn. Il n'y a danger qu'en cas d'ingestion accidentelle. L'emploi de poire aspirante pour pipeter et le lavage des mains après les séances de TP sont obligatoires comme après toute séance de TP.

Récupération : bidon spécial pour les métaux lourds.

Remarque – On peut ici conserver les solutions de sels de nickel(II) et de cuivre(II) préparées en vue des TP sur les oligo-éléments de première L.

I.C. et I.D. COMMENT DÉTERMINER DES QUANTITÉS DE MATIÈRE ?

Une première proposition de progression pour les parties I.C. et I.D.

Dans cette proposition de progression, on commence par l'étude de la conductimétrie et de son utilisation dans les dosages par étalonnage. On aborde ensuite les réactions acido-basiques et d'oxydoréduction selon une approche qui peut être analogique ou disjointe. Enfin, on développe les titrages par suivi conductimétrique et les titrages d'oxydoréduction ; l'ordre dans lequel sont traités les titrages n'est pas précisé.

Durée indicative	Contenus	Activités possibles
3 CE 1 ou 2 TP	<p>C) Détermination de quantités de matière en solution à l'aide d'une mesure physique : la conductimétrie.</p> <ul style="list-style-type: none"> – Conductance, G, et conductivité, σ d'une solution ionique. – Conductivité molaire ionique, λ^0 : relation entre les conductivités molaires ioniques et la conductivité d'une solution. – Intérêt de la conductance comme grandeur physique d'analyse d'une solution. – Dosage par étalonnage utilisant la conductimétrie. 	<p>A5 Conductance et grandeurs d'influence</p> <p>TP4 Comment doser par conductimétrie le chlorure de sodium contenu dans le sérum physiologique ?</p> <p>A6 Conductance et nature des ions</p> <p>TP5 (Éventuellement) : Additivité des conductances : détermination de la conductance d'une solution d'hydroxyde de potassium</p>
4 à 5 CE 3 TP	<p>D) Détermination de quantités de matière en solution à l'aide de la réaction chimique.</p> <ul style="list-style-type: none"> – Réactions acido-basiques et réactions d'oxydoréduction : approche analogique (TP 6a) ou disjointe (TP 6b et 6c) ; couple acide/base et couple oxydant/réducteur ; les couples de l'eau. – Apprentissage du titrage et de l'équivalence – titrages directs utilisant la conductimétrie ou un changement de couleur de la solution : <ul style="list-style-type: none"> • principe de ces titrages ; • notion d'équivalence et repérage de l'équivalence ; • utilisation du tableau descriptif de l'évolution d'un système. 	<p>TP6 (au choix) <i>Approche analogique (TP6a)...</i></p> <p>TP6a Passage réciproque de l'acide à la base, de l'oxydant au réducteur <i>... ou approche disjointe (TP6b et TP6c)</i></p> <p>TP6b Importance des réactions acido-basiques et applications pratiques</p> <p>TP6c Importance des réactions d'oxydoréduction et applications pratiques</p> <p>TP7 Titrage acide-base par conductimétrie</p> <p>A7 Titrage et conductimétrie</p> <p>TP8 Titrage d'oxydoréduction</p> <p><i>N.B. – La plupart des TP de cette partie peuvent donner lieu à des expériences de cours préparatoires et à des activités de recherche documentaire.</i></p>
2 CE 1 TP	Évaluation de la partie I.C. et I.D.	TP9 (Éventuellement) : Titrages de produits de la vie courante

9 ou 10 CE (1 heure de cours de chimie chaque semaine)

5 ou 6 TP (2 heures par quinzaine)

Les numéros renvoient aux exemples d'activités et de travaux pratiques qui suivent. La couleur bleue signale les exemples disponibles uniquement sur le cédérom annexé à ce document. Avant les activités et les TP, sont données quelques précisions à l'intention de l'enseignant à propos de la conductimétrie, des réactions acido-basiques et d'oxydoréduction.

Une seconde proposition de progression pour les parties I.C. et I.D.

On commence ici par l'étude des réactions acido-basiques, puis celle des réactions d'oxydoréduction. On poursuit par l'apprentissage des titrages d'oxydoréduction. Enfin, on présente l'étude de la conductimétrie et de son utilisation dans les dosages par étalonnage puis par titrages.

Durée indicative	Contenus	Activités possibles
1 ou 2 CE 2 TP	D1) Réactions acido-basiques Couple acide/base. Les couples de l'eau. D2) Réactions d'oxydoréduction Couple oxydant/réducteur.	TP6b Importance des réactions acido-basiques et applications pratiques TP6c Importance des réactions d'oxydoréduction et applications pratiques
2 CE 1 TP	D3) Détermination de quantités de matière en solution à l'aide de la réaction chimique : apprentissage du titrage et de l'équivalence Titrages directs d'oxydoréduction : – principe d'un titrage mettant en jeu un changement de couleur ; – notion d'équivalence et repérage de l'équivalence ; – utilisation du tableau descriptif de l'évolution d'un système.	TP8 Titrage d'oxydoréduction <i>N.B. – Ce TP peut donner lieu à des expériences de cours préparatoires et à des activités de recherche documentaire.</i>
4 CE 2 TP	C) Détermination de quantités de matière en solution à l'aide d'une mesure physique : la conductimétrie – Conductance, G et conductivité, σ d'une solution ionique. – Conductivité molaire ionique, λ^0 : relation entre les conductivités molaires ioniques et la conductivité d'une solution. – Intérêt de la conductance comme grandeur physique d'analyse d'une solution. – Dosage par étalonnage utilisant la conductimétrie. – Titrage acide-base suivi par conductimétrie : • principe du titrage ; • notion d'équivalence et repérage de l'équivalence ; • utilisation du tableau descriptif de l'évolution d'un système.	A5 Conductance et grandeurs d'influence TP4 Comment doser par conductimétrie le chlorure de sodium contenu dans le sérum physiologique ? A6 Conductance et nature des ions TP7 Titrage acide-base d'un produit courant par conductimétrie <i>N.B. – Ce TP peut donner lieu à des expériences de cours préparatoires et à des activités de recherche documentaire.</i> A7 Titrage et conductimétrie
2 CE 1 TP	Évaluation de la partie I.C. et I.D.	TP9 (Éventuellement) : Titrages de produits de la vie courante

9-10 CE (1 heure de cours de chimie chaque semaine)

6 TP (2 heures par quinzaine)

Les numéros renvoient aux exemples d'activités et de travaux pratiques qui suivent. La couleur bleue signale les exemples disponibles uniquement sur le cd-rom annexé à ce document.

À propos de la conductimétrie

La conductance a été choisie en classe de première scientifique comme grandeur physique parce qu'elle est reliée, dans certaines conditions, de manière linéaire à la concentration molaire ; cette grandeur observable permet de suivre une transformation chimique faisant intervenir des ions et donc de réaliser des titrages.

Les exemples d'applications de la conductimétrie dans le quotidien et la vie industrielle, ainsi que la bibliographie, sont laissés à l'initiative de l'enseignant ; il existe de nombreux ouvrages et de nombreux logiciels. Pour les logiciels, consulter le site Educnet en particulier (www.educnet.education.fr) et les documents de simulation disponibles sur ce cédérom.

Compte tenu du caractère novateur de l'introduction de la conductimétrie et des objectifs qui lui sont attachés, il est suggéré aux enseignants de consulter :

– un article paru dans le *Bulletin de l'Union des physiciens* :

D. DAVOUS, M.-C. FÉORE, L. FORT, R. GLEIZE, T. LÉVÊQUE, M.-B. MAUHOURET, T. ZOBIRI, L. JULLIEN : « Le nouveau programme de chimie de la classe de première scientifique. La mesure en chimie », *Bulletin de l'Union des physiciens*, vol. 94, n° 829, décembre 2000. *Cet article est disponible également sur le cédérom.*

– les compléments « Conductimétrie, apports théoriques » [disponibles uniquement sur le cédérom](#) annexé à ce document. Ce texte comporte des compléments théoriques d'information et de formation ainsi que des exemples de titrages. Il a vocation à favoriser la construction d'éventuelles autres séquences de travaux pratiques.

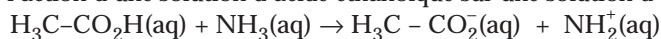
À propos des réactions acido-basiques et d'oxydoréduction

On trouvera ici quelques compléments permettant de mener une approche analogique des transformations correspondantes : transferts de particules, protons pour les réactions acido-basiques, électrons pour les réactions d'oxydoréduction.

La finalité de cette partie est le dosage par titrage direct illustré à travers deux types de transfert de particules : le proton dans les réactions acido-basiques et l'électron dans les réactions d'oxydoréduction. Les réactions chimiques proposées sont alors des réactions considérées comme totales. Ces réactions chimiques sont parfaitement traduites par le symbolisme de la simple flèche déjà utilisé en classe de seconde. Acide et base, oxydant et réducteur sont introduits à partir de l'écriture de réactions.

Réactions acido-basiques

Exemple de l'action d'une solution d'acide éthanóique sur une solution d'ammoniac :



L'écriture d'une réaction fait référence à des espèces chimiques (niveau macroscopique). Dans l'exemple présenté, cette équation traduit un acte élémentaire ; il est donc possible de dire que $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ est une entité qui perd un proton, H^+ , pour donner $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2^-$: c'est un acide au sens de Brønsted. NH_3 est une entité qui capte le proton cédé par $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ pour donner NH_4^+ : c'est une base au sens de Brønsted. Cette réaction est une réaction de transfert de proton entre un acide $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ et une base NH_3 . D'autres expériences permettraient de montrer que :

- $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2^-$ est une entité susceptible de capter un proton pour donner $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$: c'est une base au sens de Brønsted ;
- NH_4^+ est une entité susceptible de perdre un proton pour donner NH_3 : c'est un acide au sens de Brønsted.

Cette réaction est une réaction acido-basique.

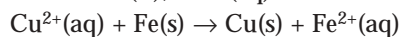
Le TP proposé présente la notion de couple acide/base, qui se renforce ici. Il donne lieu à un formalisme d'écriture : acide = base + H^+ . Dans cet exemple, le couple $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}/\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2^-$, est défini par $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H} = \text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2^- + \text{H}^+$ et le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est défini par $\text{NH}_4^+ = \text{NH}_3 + \text{H}^+$.

Une réaction acido-basique est une réaction de transfert de protons entre l'acide HA_1 d'un couple acide/base HA_1/A_1^- et la base A_2^- d'un autre couple acide/base HA_2/A_2^- .

Réactions d'oxydoréduction

Exemple simple

Action d'une solution d'ions cuivre(II), $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ sur une lame de fer :



Dans une approche analogique avec le raisonnement précédent concernant les réactions acido-basiques, il est possible de dire que le fer est une entité qui perd deux électrons pour donner l'ion fer(II), $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$: c'est un réducteur. L'ion cuivre(II) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ est une entité qui capte les deux électrons cédés par le fer pour donner du cuivre : c'est un oxydant. Cette réaction est une réaction de transfert d'électrons entre un réducteur et un oxydant.

D'autres expériences permettraient de montrer que :

- l'ion fer(II) est une entité susceptible de capter deux électrons pour donner du fer : c'est un oxydant ;
- le cuivre est une entité susceptible de perdre deux électrons pour donner l'ion cuivre(II) : c'est un réducteur.

Cette réaction est une réaction d'oxydoréduction.

Le TP proposé présente la notion de couple oxydant/réducteur qui se renforce ici. Il donne lieu à un formalisme d'écriture oxydant + $n e^-$ = réducteur. Dans l'exemple proposé, le couple Cu^{2+}/Cu est défini par $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$ et le couple Fe^{2+}/Fe est défini par $\text{Fe}^{2+} + 2 e^- = \text{Fe}$.

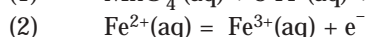
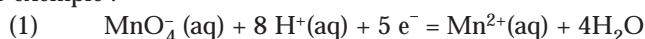
Une réaction d'oxydoréduction est une réaction de transfert d'électrons entre l'oxydant Ox_1 d'un couple Ox_1/Red_1 et le réducteur Red_2 d'un autre couple Ox_2/Red_2 .

Dans des cas plus complexes

Une méthode est proposée pour écrire l'équation de la réaction. On indique à l'élève quels sont les réactifs et les produits de la réaction. En effet, il n'est pas possible, à ce niveau, de prévoir les couples mis en jeu et le sens dans lequel se fait la transformation. On propose la méthode suivante :

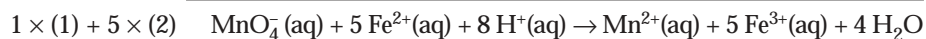
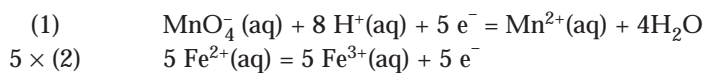
- écriture formelle des deux couples oxydant/réducteur mis en jeu ;
- détermination de la combinaison linéaire de ces écritures qui permet « d'éliminer les électrons » ;
- écriture de l'équation de la réaction.

Par exemple :



De ces écritures formelles, l'élève peut identifier les couples oxydant/réducteur et donc déterminer parmi les réactifs lequel est l'oxydant et lequel est le réducteur.

Pour « éliminer les électrons » la combinaison linéaire est la suivante : $1 \times (1) + 5 \times (2)$.

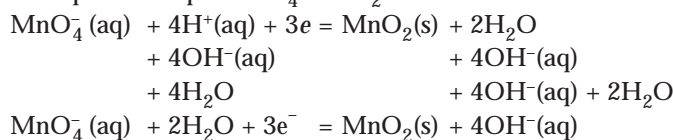


L'équation de la réaction continue de s'écrire avec la simple flèche.

Cette réaction est écrite en milieu acide.

Pour ajuster une réaction ayant lieu en milieu basique, il est conseillé de l'ajuster en milieu acide puis d'ajouter, du côté des réactifs et des produits, autant d'ions hydroxyde qu'il y a d'ions $\text{H}^+(\text{aq})$, puis de procéder comme suit :

Exemple du couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$



A5 Conductance et grandeurs d'influence

Objectifs

- Découvrir une grandeur physique caractéristique des solutions ioniques : la conductance.
- Faire émerger les grandeurs d'influence agissant sur la conductance mesurée.

La conductance

Expériences

1. Les solutions ioniques conduisent-elles le courant électrique ?

Expérience réalisée à l'aide d'un générateur de tension, d'un ampèremètre et/ou d'une lampe et de deux plaques de cuivre trempant, d'une part, dans de l'eau pure et, d'autre part, dans une solution de chlorure de sodium.

2. Quelles sont les espèces chimiques responsables de la conduction ? Quels sont les porteurs de charge ?

Expérience classique de migration des ions à l'aide d'une feuille de papier filtre imprégnée de solution de nitrate de sodium sur laquelle on dépose des cristaux de sulfate de cuivre et de permanganate de potassium.

Conclusion

La circulation du courant dans les solutions ioniques est due aux déplacements simultanés des ions antagonistes : les cations dans le sens conventionnel du courant et les anions dans le sens inverse.

3. Quelle grandeur permet de mesurer le caractère conducteur d'une solution ?

Montage : un GBF est branché aux bornes de deux plaques de cuivre trempant dans une solution ionique ; deux multimètres sont convenablement connectés pour mesurer l'intensité du courant et la tension appliquée entre deux électrodes.

Montrer que, pour une solution donnée, l'intensité du courant dépend de la tension appliquée, d'où la nécessité de fixer cette tension pour pouvoir comparer le caractère conducteur de deux solutions.

Conclusion

Une solution est d'autant plus conductrice que l'intensité du courant qui la traverse est grande pour une tension appliquée donnée.

La conductance est définie par $G = I/U$ (en siemens, symbole S). Une solution est donc d'autant plus conductrice que la valeur de sa conductance G est grande. Si l'on fixe $U = 1,0$ V, la valeur de G en siemens est celle de I en ampères.

N.B. – Rappeler la loi d'Ohm vue en classe de troisième : $U = RI$, d'où $G = 1/R$.

Grandeurs d'influence

Expériences

Demander alors aux élèves de réfléchir à des modes opératoires susceptibles d'être mis en œuvre pour étudier les grandeurs pouvant avoir une influence sur la conductance **d'une solution donnée**.

4. La conductance dépend-elle de la surface immergée des plaques ?

Montrer qualitativement que la conductance augmente quand la surface immergée, S , des plaques (ou électrodes) augmente, la distance entre les plaques étant fixée.

5. La conductance dépend-elle de la distance entre les plaques ?

Montrer qualitativement que la conductance diminue quand la distance entre les plaques, L , augmente, la surface immergée étant constante.

6. La conductance dépend-elle de la température de la solution ? (Éventuellement.)

Montrer qualitativement que la conductance d'une portion de solution augmente quand la température augmente, les paramètres géométriques étant maintenus constants.

Vocabulaire

- Plaques ou électrodes.
- S , surface des plaques; en réalité aire immergée en regard des électrodes.
- L , distance entre les plaques.

Conclusion

Les expériences qualitatives 4 et 5 sont en accord avec la relation donnée aux élèves :
 $G = \sigma \cdot (S/L)$

Commentaires

Les paramètres géométriques ayant été identifiés, on peut, si le laboratoire en possède un, montrer aux élèves un conductimètre et la cellule de mesure associée dont les paramètres physiques sont fixés par construction. L'étude des paramètres inhérents à la solution, à savoir concentration et nature de la solution, est proposée ultérieurement. L'objectif sera alors d'étudier l'influence de ces paramètres et de donner une expression de la grandeur σ , conductivité de la solution.

TP4 Comment doser par conductimétrie le chlorure de sodium contenu dans le sérum physiologique ?

Plutôt que de présenter la séance sous la forme « Dosage d'une solution de sérum physiologique », il est préférable de proposer aux élèves la recherche et l'élaboration d'un protocole permettant de répondre à la question suivante : « **Le sérum physiologique est une solution de chlorure de sodium. Comment déterminer la concentration en chlorure de sodium dans le sérum physiologique sachant que l'on dispose d'une solution de chlorure de sodium de concentration connue ?** »

Objectifs

- Élaborer un protocole.
- Montrer que la conductance est reliée, dans certaines conditions, de manière linéaire à la concentration molaire de soluté apporté.
- Réaliser un dosage par étalonnage utilisant la conductimétrie.

Questionnement possible

Élaborer un protocole permettant de répondre aux questions suivantes :

- La conductance dépend-t-elle de la concentration ?
- Le sérum physiologique étant une solution de chlorure de sodium, comment déterminer par conductimétrie, sa concentration en chlorure de sodium ?
- Pourquoi n'est-il pas possible d'utiliser le protocole que vous avez établi pour déterminer la concentration du chlorure de sodium contenue dans l'eau de mer ?

Les élèves disposent du matériel et des solutions appropriées.

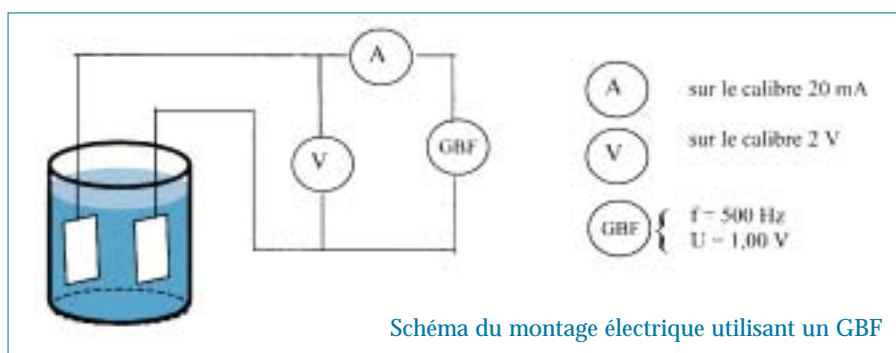
Éléments de réponse

On trouvera ci-après des extraits de l'article « Le nouveau programme de chimie de la classe de première scientifique. La mesure en chimie. » paru dans le *Bulletin de l'Union des physiciens*, vol. 94, n° 829, 2000, p. 15-18, augmenté de quelques compléments.

- La conductance dépend-t-elle de la concentration ?

a. Matériel et montage expérimental

L'élève dispose d'une solution mère de chlorure de sodium de concentration molaire $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, du matériel de laboratoire approprié pour réaliser une série de solutions « filles » diluées à partir de cette solution mère (concentrations de $9,00 \cdot 10^{-3}$ à $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et d'une solution de sérum physiologique.



b. Rappels sur la conductimétrie

Une solution électrolytique conduit le courant. La conductance d'une portion de solution peut être mesurée grâce à une cellule de conductimétrie, constituée de deux électrodes planes et parallèles, reliée à un système de mesure. Afin de garder un lien étroit avec le cours d'électricité de première S, l'enseignant est invité à utiliser non pas un conductimètre mais le montage proposé ci-dessus. La source de tension alternative a pour rôle d'empêcher la polarisation des électrodes et les phénomènes d'électrolyse. La conductance G de la solution dépend de la géométrie de la cellule (surface S et distance L) et de la nature de la solution : $G = \sigma \times S/L$ (L/S est la constante de cellule, K_{cell}). La conductivité, σ , de la solution dépend de sa composition, de sa concentration et de la température. Pour une solution de chlorure de sodium, par exemple, ce qui est le cas du sérum physiologique, la conductivité s'écrit : $\sigma = c \times [\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)]$, où $\lambda(\text{Na}^+)$ et $\lambda(\text{Cl}^-)$ sont les conductivités molaires ioniques des ions présents en solution¹. Elles dépendent de la température et de la concentration molaire c (aux faibles concentrations, on peut considérer qu'elles sont cependant peu dépendantes de la concentration). On constate donc qu'en solution très diluée, à température constante et pour une cellule de géométrie donnée, la conductance est une grandeur proportionnelle à la concentration molaire.

N.B. – Pour davantage d'informations, on pourra se reporter aux compléments « Conductimétrie, apports théoriques » disponibles sur le cédérom annexé à ce document.

c. Élaboration du protocole d'étalonnage

L'élève ayant abordé la conductance des solutions électrolytiques et constaté le rôle de la concentration des solutions et des diverses grandeurs d'influence (état et dimensions de la cellule, température, etc.) lors d'une expérience de cours, il est conduit à proposer le protocole de la méthode d'étalonnage. L'enseignant oriente la recherche dans la classe de façon à privilégier les propositions conduisant à une démarche correcte :

- préparer des solutions « filles » de concentrations molaires décroissantes à partir de la solution mère ;
- mesurer leur conductance ;
- construire une courbe d'étalonnage ;
- utiliser la courbe d'étalonnage et la valeur de la conductance de la solution de sérum physiologique pour en déduire la concentration molaire en chlorure de sodium de cette solution.

On amène les élèves à comprendre la nécessité de conserver les grandeurs d'influence constantes pour ne faire varier que la concentration molaire. Il est, par exemple, peu raisonnable de faire travailler chaque binôme sur une seule solution « fille » et d'échanger ensuite les valeurs des conductances pour tracer la courbe $G = f(c)$.

d. Conduite de l'étalonnage et résultats

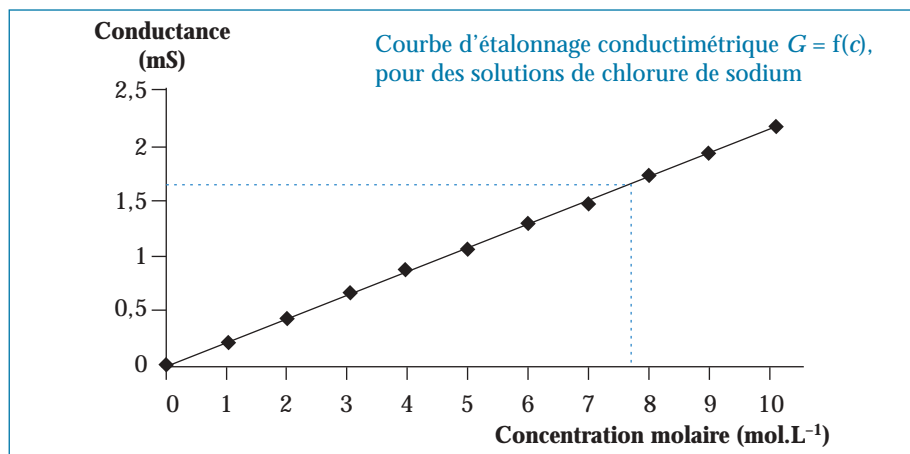
Pour chaque solution, en commençant par la solution la plus diluée pour ne pas perturber les mesures (en cas de rinçage insuffisant de la cellule de conductimétrie) et sans changer la disposition de la cellule dans la solution², ajuster la valeur de la tension efficace U à 1,00 V. Mesurer la valeur efficace du courant I en mA. Calculer $G = I/U$ en mS.

1. Les conductivités molaires ioniques sont assimilées aux conductivités molaires ioniques à dilution infinie dont les valeurs sont disponibles dans les tables.

2. Il importe que la même surface de plaque soit immergée dans le becher.

Les résultats de mesures sont indiqués ci-après dans un tableau. Les mesures ont été réalisées avec une cellule (voir description dans les compléments disponibles sur le cédérom annexé à ce document) dont les plaques de cuivre de surface d'environ 1 cm² sont distantes de 1 cm à peu près. Les données du tableau permettent de construire la courbe d'étalonnage.

c (mmol.L ⁻¹)	0	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,0
G (mS)	0	0,22	0,43	0,65	0,86	1,08	1,28	1,49	1,70	1,91	2,11



e. Conclusion

La conductance d'une solution dépend donc de la concentration de la solution : elle est proportionnelle à la concentration apportée en soluté. Cela peut se concevoir au niveau microscopique puisque plus une solution est concentrée, plus la quantité d'ions qu'elle contient est élevée ; or, ce sont ces ions qui sont les porteurs de charges responsables de la conduction.

À ce niveau, on peut donner l'expression de la conductance $G = \sigma S/L$, où σ représente la conductivité de la solution. Nous savons désormais que σ dépend de la concentration et de la température.

Comme toutes les cellules ne sont pas parallélépipédiques, la relation entre conductance et conductivité est donnée de façon générale sous la forme : $G = \sigma/K_{\text{cell}}$ (K_{cell} étant appelée constante de cellule).

• Dans le sérum physiologique, quelle est la concentration en chlorure de sodium ? Par une mesure, l'élève constate de lui-même que la solution de sérum est trop concentrée pour que sa conductance puisse être déterminée grâce à la courbe d'étalonnage précédente. Il est amené à estimer et à réaliser la dilution adéquate pour que la conductance du sérum dilué soit incluse dans la plage de conductance de l'étalonnage. La méthode d'étalonnage ne nécessite pas nécessairement une relation linéaire entre deux grandeurs, ici G et c (rappelons d'ailleurs que la variation de G avec c n'est linéaire que dans une gamme de concentration limitée). Le choix de privilégier le domaine de concentration où il y a une relation affine entre les deux grandeurs implique ici de diluer la solution de sérum physiologique.

La solution de sérum injectable, diluée vingt fois, a une conductance de 1,67 mS dans les conditions de mesure de l'étalonnage. On déduit de la courbe d'étalonnage la valeur de la concentration molaire de la solution diluée de sérum physiologique : $c/20 = 7,85 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, soit $c = 0,157$ mol.L⁻¹ pour la solution mère de sérum physiologique. La concentration massique est de 9,18 g.L⁻¹. L'étiquette du produit donne 9,00 g.L⁻¹. L'écart relatif entre la mesure et la valeur annoncée est de l'ordre de 2%. L'écart à la valeur annoncée peut avoir diverses origines liées à la méthode de mesure, à la préparation des solutions, etc. ; il ne peut cependant s'interpréter que si l'on connaît la tolérance admise par le fabricant pour ce produit (5% dans l'industrie pharmaceutique).

- Dans l'eau de mer, peut-on déterminer la teneur en chlorure de sodium ?

L'eau de mer ne contient pas exclusivement du chlorure de sodium dissous mais aussi un grand nombre d'autres espèces chimiques ioniques ($K^+(aq)$, $Br^-(aq)$, $I^-(aq)$, etc.) qui participent aussi à la conduction. Il est aisé de faire l'expérience suivante :

- Préparer une solution de concentration apportée c en chlorure de sodium.
- Mesurer sa conductance.
- Introduire quelques grains de bromure de potassium.
- Observer l'évolution de la conductance. Conclure.

Conclusion : la conductance augmente ; elle évolue du fait de la présence d'autres ions. Il est impossible d'utiliser cette technique pour mesurer la quantité de chlorure de sodium dissous dans l'eau de mer.

Il est donc nécessaire de faire préalablement une analyse qualitative de la solution avant de décider de la technique d'analyse quantitative.

A6 Conductance et nature des ions

Objectifs

- Étudier l'influence de la nature des ions présents dans une solution sur la valeur de sa conductance.
- Montrer que, si la solution n'est pas trop concentrée, la conductivité d'une solution peut s'exprimer simplement en fonction de la concentration et de grandeurs caractérisant les ions, appelées conductivités molaires ioniques.
- Comparer l'ordre de grandeur des conductivités molaires ioniques des ions $H^+(aq)$ et $HO^-(aq)$ à celles des autres ions.
- Montrer **éventuellement** l'additivité des conductances des espèces présentes dans une solution.

Matériel et produits

- GBF et 2 multimètres, ou conductimètre
- Cellule de conductimétrie
- 6 bechers
- Solutions de chlorure de potassium, de chlorure de sodium et acide chlorhydrique et solutions **fraîches** d'hydroxyde de potassium et de sodium de concentration molaire $c = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Questionnement possible

Mesurer les conductances des diverses solutions de concentration molaire :

$$c = 1,00 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Éléments de réponse

Solutions	$Na^+(aq)+Cl^-(aq)$	$H^+(aq)+Cl^-(aq)$	$K^+(aq)+Cl^-(aq)$	$K^+(aq)+OH^-(aq)$	$Na^+(aq)+OH^-(aq)$
G(mS)	2,16	7,28	2,52	4,62	4,20

- Les grandeurs d'influence étant fixées, on constate que la valeur de la conductance dépend de la nature des ions en solution.
- Le courant dans la solution résulte du déplacement en sens opposé des ions de charges opposées. On admet que les contributions de chaque ion s'additionnent. Puisque $G = \sigma / K_{\text{cell}}$, σ peut s'écrire sous la forme : $\sigma = \sigma^+ + \sigma^-$, où σ^+ et σ^- sont les conductivités ioniques respectives du cation et de l'anion. Ces conductivités dépendent de la concentration respective des ions ; pour des solutions peu concentrées, leur expression est de la forme : $\sigma(\text{ion}) = \lambda(\text{ion}) \cdot [\text{ion}]$, où $\lambda(\text{ion})$ représente la conductivité molaire ionique de l'ion et $[\text{ion}]$ la concentration effective de l'ion en solution.

On peut écrire, par exemple : $\sigma(Na^+(aq) + Cl^-(aq)) = \lambda(Na^+) \cdot [Na^+] + \lambda(Cl^-) \cdot [Cl^-]$.

Or, $[Na^+] = [Cl^-] = c$, ce qui permet d'écrire : $\sigma(Na^+(aq) + Cl^-(aq)) = c \cdot (\lambda(Na^+) + \lambda(Cl^-))$.

De la même façon, $\sigma(H^+(aq) + Cl^-(aq)) = c \cdot (\lambda(H^+) + \lambda(Cl^-))$.

c. En comparant les conductances des solutions $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ et $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, il est possible d'établir que $\text{H}^+(\text{aq})$ possède une conductivité molaire ionique beaucoup plus grande que celle de $\text{Na}^+(\text{aq})$. De même, $\text{OH}^-(\text{aq})$ possède une conductivité molaire ionique beaucoup plus grande que celle de $\text{Cl}^-(\text{aq})$. Les valeurs des conductivités molaires ioniques ($\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) à 25 °C de quelques ions mono-chargés figurent dans le tableau ci-dessous :

Cation X_j	$\lambda^0(X_j)$	Anion X_j	$\lambda^0(X_j)$
H_3O^+	34,98	HO^-	19,92
Li^+	3,86	F^-	5,54
Na^+	5,01	Cl^-	7,63
K^+	7,35	Br^-	7,81

Ce tableau permet-il d'interpréter correctement les résultats expérimentaux ? On peut éventuellement montrer que la conductance G est bien proportionnelle à $\lambda(\text{cation})[\text{cation}] + \lambda(\text{anion})[\text{anion}]$ pour valider l'expression donnée ci-dessous :

$$G = \frac{1}{K_{\text{cell}}} (\lambda(\text{cation})[\text{cation}] + \lambda(\text{anion})[\text{anion}])$$

d. Montrer que la conductance de la solution de $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ peut être aisément retrouvée par combinaison linéaire des conductances de trois autres solutions de même concentration (article *BUP*, 2000, vol. 94, n° 829, p. 18-20). Pour ce faire, une situation-problème analogique est proposée :

Un marchand de costumes dispose de quatre types d'ensembles différents :

- Un ensemble 1 « veste verte, pantalon marron ». Prix : 216 F.
- Un ensemble 2 « veste verte, pantalon jaune ». Prix 420 F.
- Un ensemble 3 « veste bleue, pantalon marron ». Prix 252 F.
- Un ensemble 4 « veste bleue, pantalon jaune ». Prix égaré.

Comment peut-il retrouver, par le calcul, le prix du dernier costume sachant que chaque élément du costume a un coût dépendant de sa nature et de sa couleur.

Prix de l'ensemble 4 = Prix de l'ensemble 3 – Prix de l'ensemble 1 + Prix de l'ensemble 2

TP5 Additivité des conductances : détermination de la conductance d'une solution d'hydroxyde de potassium

Objectif

Déterminer la conductance d'une solution par combinaison linéaire des conductances de diverses solutions contenant des ions communs, à l'aide des relations, d'une part, entre conductance et conductivité : G , σ , S , L , et, d'autre part, entre conductivité et conductivité molaire ionique des ions : $\sigma_{\text{AB}} = (\lambda(\text{A}^+) + \lambda(\text{B}^-))\cdot c$, pour une solution diluée de concentration apportée c en espèce AB.

N.B. - Ce TP prend appui sur une partie du texte de l'article « Étude de quelques courbes d'étalonnage de solutions d'électrolytes courants », paru dans le *Bulletin de l'Union des physiciens*, 2000, vol. 94, n° 829, p. 18-20.

Matériel et produits

- GBF
- 2 multimètres, cellule de conductimétrie
- 6 bechers
- 1 pipette jaugée de 10,0 mL
- 1 fiole jaugée de 100,0 mL
- eau distillée
- solutions de chlorure de sodium et de chlorure de potassium de concentration molaire : $1,00\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- solutions **fraîches** d'hydroxyde de sodium et d'hydroxyde de potassium de concentration molaire : $1,00\cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Manipulation

- Préparation de solutions : à partir des solutions d'hydroxyde de potassium et d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, préparer des solutions de concentration molaire $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Mesures et exploitation : mesurer les conductances des solutions de chlorure de potassium, de chlorure de sodium, d'hydroxyde de potassium, d'hydroxyde de sodium de même concentration molaire : $c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Éléments de réponse

Solutions	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
Conductance (mS)	2,52	2,16	4,62	4,20

$$G_{\text{NaCl}} = \sigma_{\text{NaCl}} \times S/L = [\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)] \times c \times S/L = 2,16 \text{ mS}$$

$$G_{\text{NaOH}} = \sigma_{\text{NaOH}} \times S/L = [\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{OH}^-)] \times c \times S/L = 4,20 \text{ mS}$$

$$G_{\text{KCl}} = \sigma_{\text{KCl}} \times S/L = [\lambda(\text{K}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)] \times c \times S/L = 2,52 \text{ mS}$$

Par combinaison linéaire de ces valeurs expérimentales, déterminer la valeur de la conductance de la solution d'hydroxyde de potassium et la comparer avec la valeur mesurée.

$$G_{\text{KOH}} = \sigma_{\text{KOH}} \times S/L = [\lambda(\text{K}^+) + \lambda(\text{OH}^-)] \times c \times S/L$$

$$G_{\text{KOH}} = [\lambda(\text{K}^+) + \lambda(\text{Cl}^-) - \lambda(\text{Cl}^-) - \lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{OH}^-)] \times c \times S/L$$

$$G_{\text{KOH}} = G_{\text{KCl}} - G_{\text{NaCl}} + G_{\text{NaOH}}$$

On obtient, par combinaison linéaire des résultats du tableau :

$G_{\text{KOH}} = 2,52 - 2,16 + 4,20 = 4,56 \text{ mS}$ ce qui est très proche ($< 2\%$ d'écart) de ce que donne la mesure directe $G_{\text{KOH}} = 4,62 \text{ mS}$.

N.B. - λ assimilées aux λ° .

TP6a Passage réciproque de l'acide à la base, de l'oxydant au réducteur

Objectif

Montrer le passage réciproque de l'acide à la base dans le cas des indicateurs colorés et de l'oxydant au réducteur en caractérisant l'oxydant ou le réducteur formé.

Attention : on veille à bien faire distinguer la transformation étudiée des tests de mise en évidence des réactifs et des produits.

Compétences exigibles

- Décrire un système chimique (par sa composition qualitative et quantitative).
- Écrire l'équation chimique d'une réaction avec les nombres stœchiométriques corrects.
- Analyser des résultats expérimentaux.

Matériel et produits

- Tubes à essai sur support
- 2 bechers de 50 mL et 3 bechers de 100 mL
- 2 compte-gouttes
- Solution de bleu de bromothymol (BBT), sous sa forme acide, notée : $\text{HIn}(\text{aq})$, $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution de BBT sous sa forme basique¹, notée : $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{In}^-(\text{aq})$, $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution d'acide acétique, $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$, $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution d'ammoniac, $\text{NH}_3(\text{aq})$, $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Poudre de fer, de zinc et de cuivre

1. Voir infra (p. 39) pour sa préparation.

- Solution de nitrate d'argent(I), $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$, $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution de sulfate de cuivre(II), $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution de sulfate de fer(II), $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, ou de sel de Mohr, $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution de sulfate de zinc(II), $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution d'hydroxyde de sodium, $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$, $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution de chlorure de sodium, $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Manipulation

- Passage réciproque de l'acide à la base dans le cas des indicateurs colorés

Réalisation des transformations chimiques

Noter la couleur des solutions de bleu de bromothymol (BBT), forme acide notée $\text{HIn}(\text{aq})$, et forme basique notée $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{In}^-(\text{aq})$.

Expérience 1 : Prélever dans un becher de 50 mL un peu de solution d'acide acétique, $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$. Dans un tube à essai, introduire quelques millilitres de solution de BBT forme basique, $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{In}^-(\text{aq})$, puis une solution d'acide acétique à l'aide d'un compte-gouttes en observant l'évolution de la couleur de la solution.

- Quelle espèce chimique formée au cours de la transformation chimique peut-on identifier ?
- Compléter l'équation chimique suivante : $\text{In}^-(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) \rightarrow$

Expérience 2 : prélever dans un becher de 50 mL un peu de solution d'ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$. Dans un tube à essai, introduire quelques millilitres de solution de BBT, forme acide, puis à l'aide d'un compte-gouttes quelques gouttes de solution d'ammoniac en observant l'évolution de la couleur de la solution.

- Quelle espèce chimique formée au cours de la transformation chimique peut-on identifier ?
- Compléter l'équation chimique suivante : $\text{HIn}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow$

Émergence des notions d'acide et de base au sens de Brønsted et de couple acide/base

- Au cours de la transformation chimique considérée dans l'expérience 1 (compléter) :

L'ion In^- a :	La molécule CH_3COOH a :
<input type="checkbox"/> gagné <input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> atome d'hydrogène H	<input type="checkbox"/> gagné <input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> atome d'hydrogène H
<input type="checkbox"/> perdu <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> cation H^+	<input type="checkbox"/> perdu <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> cation H^+
<input type="checkbox"/> 3 <input type="checkbox"/> anion H^-	<input type="checkbox"/> 3 <input type="checkbox"/> anion H^-

On conclut en définissant les termes acide au sens de Brønsted, base au sens de Brønsted et en interprétant la réaction étudiée comme une réaction acido-basique.

- Au cours de la transformation chimique considérée dans l'expérience 2 (compléter) :

La molécule HIn a :	La molécule NH_3 a :
<input type="checkbox"/> gagné <input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> atome d'hydrogène H	<input type="checkbox"/> gagné <input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> atome d'hydrogène H
<input type="checkbox"/> perdu <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> cation H^+	<input type="checkbox"/> perdu <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> cation H^+
<input type="checkbox"/> 3 <input type="checkbox"/> anion H^-	<input type="checkbox"/> 3 <input type="checkbox"/> anion H^-

On conclut en définissant le couple acide/base et son écriture formelle acide = base + H^+ .

- Passage réciproque de l'oxydant au réducteur

Tests de reconnaissance de cations métalliques

En fonction des expériences que l'enseignant choisit de proposer aux élèves, les tests de reconnaissance des ions métalliques tels Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , etc., sont préalablement effectués et interprétés.

Réaction entre un cation métallique et un métal

Faire écrire dans chaque cas l'équation chimique associée à la transformation chimique du système observé. Par exemple :

- Expérience 1 : $\text{Cu(s)} + \text{Ag}^+(\text{aq})$.
- Expérience 2 : $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.
- Expérience 3 : $\text{Fe(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.
- Expérience 4 : $\text{Zn(s)} + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

Afin de montrer le passage réciproque de l'oxydant au réducteur, dans les exemples choisis, un couple oxydant/réducteur au moins doit être proposé afin que, dans une expérience, l'oxydant du couple puisse être réduit alors que, dans une autre expérience le réducteur, du couple soit oxydé : c'est le cas des expériences 1 et 2 (ou 3) avec le couple $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu(s)}$, des expériences 3 et 4 avec le couple $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe(s)}$.

Émergence des notions d'oxydant, de réducteur, de couple oxydant/réducteur

Expérience 1 : $\text{Cu(s)} + \text{Ag}^+(\text{aq})$

- Identification des produits de la réaction.
- Au cours de la transformation chimique (compléter) :

L'ion argent(I), Ag^+ , a :	L'atome de cuivre, Cu, a :
<input type="checkbox"/> gagné <input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> proton	<input type="checkbox"/> gagné <input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> proton
<input type="checkbox"/> perdu <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> neutron	<input type="checkbox"/> perdu <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> neutron
<input type="checkbox"/> 3 <input type="checkbox"/> électron	<input type="checkbox"/> 3 <input type="checkbox"/> électron

On conclut en définissant les termes oxydant et réducteur, en interprétant la réaction étudiée comme une réaction d'oxydoréduction.

Expérience 2 : $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$

- Identification des produits de la réaction.
- Au cours de la transformation chimique (compléter) :

L'ion cuivre(II), Cu^{2+} , a :	L'atome de zinc, Zn, a :
<input type="checkbox"/> gagné <input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> proton	<input type="checkbox"/> gagné <input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> proton
<input type="checkbox"/> perdu <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> neutron	<input type="checkbox"/> perdu <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> neutron
<input type="checkbox"/> 3 <input type="checkbox"/> électron	<input type="checkbox"/> 3 <input type="checkbox"/> électron

On conclut en définissant le couple oxydant/réducteur et son écriture formelle : oxydant + $n\text{e}^-$ = réducteur.

Protection de l'environnement et sécurité

Les tests de reconnaissance des ions et les expériences qui suivent sont effectués sur de petites quantités de solution afin de pouvoir récupérer les solutions aqueuses de métaux lourds.

Commentaires

- Préparation des solutions de bleu de bromothymol (BBT)

BBT : formule brute $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$, masse molaire $624,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a. BBT forme acide, noté $\text{HIn}(\text{aq})$

Solution alcoolique de BBT à la concentration molaire $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, préparée à partir de BBT en poudre, et d'un mélange d'éthanol à 95° et d'eau à 10 % en volume.

b. BBT forme basique, notée $\text{In}^-(\text{aq})$

Solution aqueuse de $\text{Na}^+(\text{aq})+\text{In}^-(\text{aq})$, à la concentration molaire $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, préparée à partir de BBT en poudre et d'une solution d'hydroxyde de sodium $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le BBT existe également dans le commerce sous forme de sel de sodium de formule brute $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{NaO}_5\text{S}$ (masse molaire $646,39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Dans le cas où la solution aqueuse est préparée à partir du sel de sodium, la dissolution se fait dans une solution d'hydroxyde de sodium $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

• **Tests caractéristiques des acides et bases**

Attention : les essais sur les tests caractéristiques des espèces NH_4^+ , NH_3 , $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2^-$, n'ont pas été concluants. C'est pourquoi il n'est pas proposé de caractérisation des espèces formées ou disparues autre que par la couleur de HI^- et In^- .

Informations concernant ces essais

- Le réactif de Nessler permet de caractériser NH_3 mais également NH_4^+ .
- La littérature propose pour caractériser les ions ammonium une solution d'acide picrique saturée (formation d'un précipité de picrate d'ammonium en aiguilles comme pour les ions potassium) ou une solution assez concentrée d'acide perchlorique (formation d'un précipité de perchlorate d'ammonium comme pour les ions potassium) ; le précipité est annoncé comme étant assez long à apparaître.
- Le test réalisé sur une solution de chlorure d'ammonium $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ n'a pas conduit à la formation du précipité attendu.
- La littérature propose pour caractériser les ions acétate une solution saturée de nitrate de mercure(II), $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NO}_3^-$ (concentration molaire comprise entre $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) par formation d'un précipité jaune d'acétate de mercure(II), $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$.
- Le test réalisé sur une solution d'acétate de sodium $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (solution réalisée dans l'eau minérale Hépar de $\text{pH} = 7$, l'eau distillée ou l'eau permutée étant acide du fait de la dissolution du dioxyde de carbone) est positif mais dans les conditions de l'expérience 1 les ions acétate n'ont pu être mis en évidence.

TP7 Titrage acide-base suivi par conductimétrie

Objectifs

Comprendre le principe d'un titrage acide-base suivi par conductimétrie, la notion d'équivalence et la détermination de l'équivalence sur la courbe de suivi conductimétrique.

N.B. – Ce TP prend appui sur la deuxième partie du texte de l'article « Étude de quelques courbes d'étalonnage de solutions d'électrolytes courants », paru dans le *Bulletin de l'Union des physiciens*, 2000, vol. 94, n° 829, p. 21-27, et gagne à être préparé par des expériences de cours. L'objectif étant la compréhension du titrage, on dispose d'acide chlorhydrique de concentration molaire connue et d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire connue.

Matériel et produits

- Conductimètre et cellule
- Bechers de 250 mL
- Éprouvette de 250 mL
- Pipette de 20,0 mL
- Burette de 25,0 mL
- Solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire : $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- Acide chlorhydrique de concentration molaire $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Manipulation

- Dans un becher, prélever à la pipette un volume $V = 20,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique de concentration connue. Ajouter de l'eau jusqu'à un volume total d'environ 200 mL.
- Procéder à des additions répétées de quantités connues d'ions hydroxyde (une solution de soude de concentration molaire connue).
- Noter, après chaque ajout, la valeur de la conductance. Cette série de mesures permet de tracer la courbe expérimentale de variation de la conductance en fonction du volume de la solution de soude versé, après avoir choisi les échelles appropriées.

- Établir le tableau descriptif de l'évolution du système pour un volume V quelconque et déterminer la composition du système dans l'état final dans différentes situations précisées par l'enseignant. Pour comprendre l'évolution de la conductance dans le becher, il est nécessaire de prendre en compte toutes les espèces ioniques, même celles n'intervenant pas dans l'équation de la réaction.

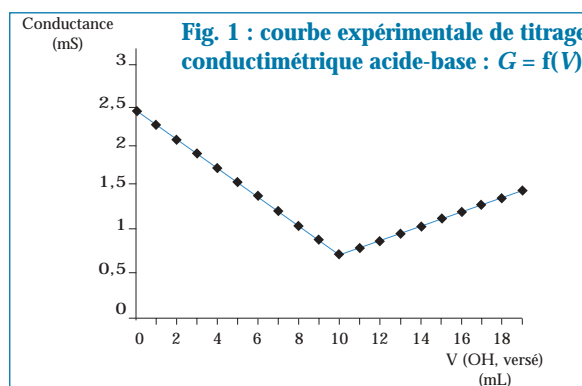
Commentaires

L'élève ayant ajouté un faible volume de solution de soude, il lui est demandé de réfléchir sur l'origine de la diminution de la conductance (dilution ou changement de nature des ions présents). Un raisonnement à partir du tableau d'avancement lui montre que des ions oxonium ont disparu, remplacés en quantité égale par des ions sodium dont la conductivité molaire ionique est nettement plus faible. Quant à la dilution, elle n'est importante que si le volume a changé de façon notable. Comme le volume initial de solution acide dans le becher est très grand (200 mL), l'addition de 1 mL de solution de soude n'a pas modifié significativement le volume. La diminution de la conductance est donc attribuée à la réaction chimique. L'ajout de solution de soude se manifeste ensuite par une discontinuité géométrique dans le tracé de la courbe de variation de la conductance en fonction du volume de la solution de soude ajouté. C'est autour de cette discontinuité que se construit l'élaboration de la véritable situation-problème dont le débouché est le concept d'équivalence.

Éléments de réponse

a. Tracé de la courbe de variation de la conductance en fonction du volume de la solution de soude ajouté

- Concentration molaire de la solution de soude : $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Volume d'acide chlorhydrique : 20,0 mL étendu à 200 mL.
- Sonde simple constituée de deux lames de cuivre.
- Tension sinusoïdale 250 Hz ; 1,0 V efficace maintenue constante.



Au-delà de la mise en évidence d'un point singulier, il est impossible de repérer l'équivalence sur cette courbe : en effet, l'élève n'est pas en mesure, à ce stade de la progression, de savoir que l'équivalence correspond à ce point singulier. L'identification de ce point singulier avec l'équivalence nécessite un travail sur les bilans de matière qui permet par ailleurs de relier l'allure de la courbe à la transformation chimique du système.

b. Tableau de l'évolution du système pour un volume V quelconque

Équation de la réaction	H_3O^+	+	$\text{OH}^-(\text{aq})$	$\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	$n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{initial})$		$n(\text{OH}^-, \text{versé})$	*
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)	$n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{initial}) - x$		$n(\text{OH}^-, \text{versé}) - x$	*
Quantité de matière dans l'état final (mol)	$n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{initial}) - x_{\text{max}}$		$n(\text{OH}^-, \text{versé}) - x_{\text{max}}$	*

* Beaucoup

• *Premier cas* : au début du titrage (volume de solution d'hydroxyde de sodium versé faible) les ions hydroxyde sont le réactif limitant :

$$\begin{aligned} n(\text{OH}^-, \text{versé}) - x_{\text{max}} = 0 & \quad \text{et} \quad n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{initial}) - x_{\text{max}} > 0 \\ \text{soit : } n(\text{OH}^-, \text{versé}) = x_{\text{max}} & \quad \text{et} \quad n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{initial}) > n(\text{OH}^-, \text{versé}) \end{aligned}$$

ainsi : $n(\text{OH}^-, \text{final}) = 0$ et $n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{final}) = n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{initial}) - n(\text{OH}^-, \text{versé})$
 $n(\text{Na}^+, \text{final}) = n(\text{Na}^+, \text{versé}) = n(\text{OH}^-, \text{versé})$
 et $n(\text{Cl}^-, \text{final}) = n(\text{Cl}^-, \text{initial}) = n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{initial})$

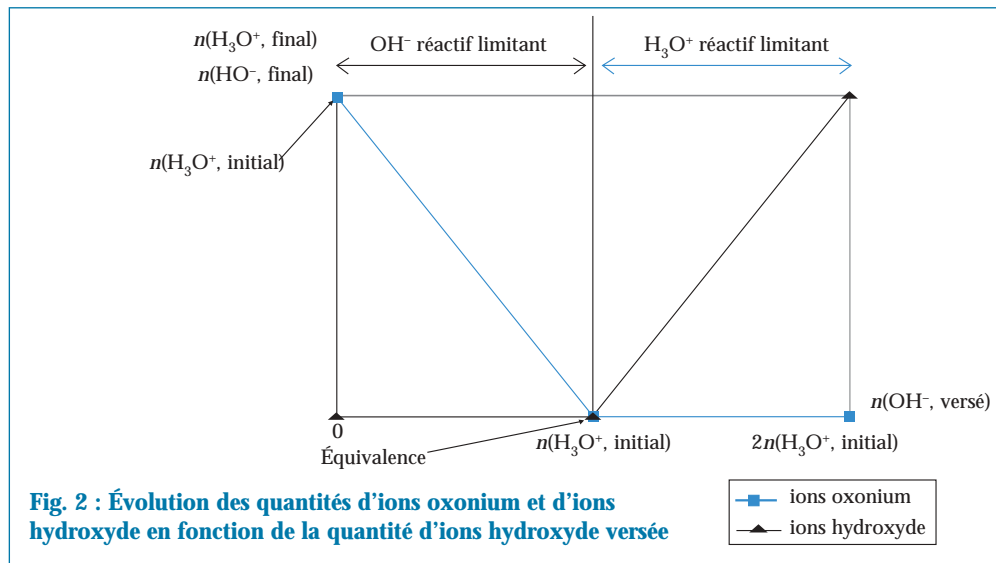
• *Deuxième cas* : quand le volume de la solution de soude versé est suffisant, les ions oxonium deviennent le réactif limitant :

$n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{initial}) - x_{\text{max}} = 0$ et $n(\text{OH}^-, \text{versé}) - x_{\text{max}} > 0$
 soit : $n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{initial}) = x_{\text{max}}$ et $n(\text{OH}^-, \text{versé}) > n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{initial})$
 $n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{final}) = 0$ et $n(\text{OH}^-, \text{final}) = n(\text{OH}^-, \text{versé}) - n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{initial})$
 $n(\text{Na}^+, \text{final}) = n(\text{Na}^+, \text{versé}) = n(\text{OH}^-, \text{versé})$
 et $n(\text{Cl}^-, \text{final}) = n(\text{Cl}^-, \text{initial}) = n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{initial})$

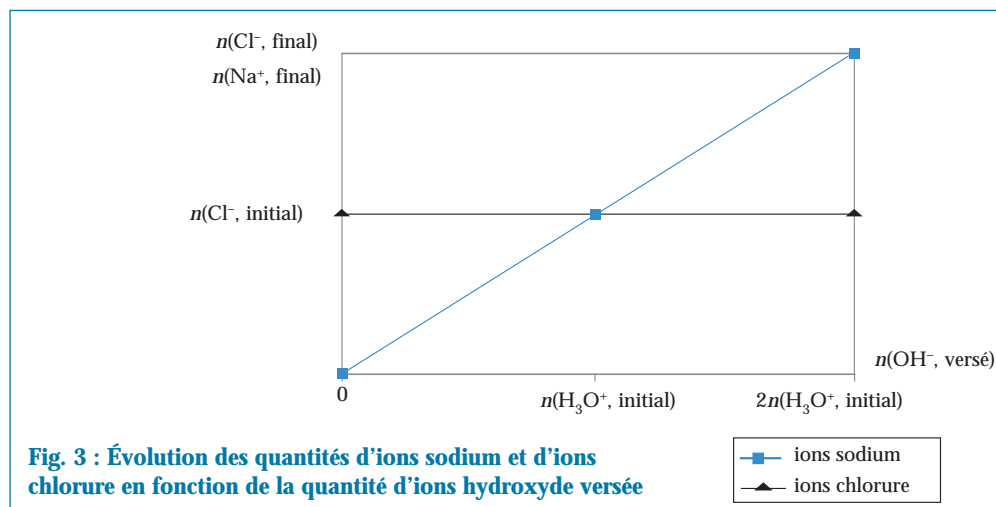
• L'équivalence, définie comme le changement de réactif limitant, est telle que :

$n(\text{OH}^-, \text{versé}) - x_{\text{max}} = 0$ et $n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{initial}) - x_{\text{max}} = 0$
 soit : $n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{initial}) = n(\text{OH}^-, \text{versé})$
 $n(\text{Na}^+, \text{final}) = n(\text{OH}^-, \text{versé})$ et $n(\text{Cl}^-, \text{final}) = n(\text{Cl}^-, \text{initial}) = n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{initial})$

Il est possible d'utiliser directement le tableau descriptif de l'évolution du système pour relier l'observable (la conductance G) aux bilans de matière. Il semble néanmoins plus facile de tracer tout d'abord l'allure de la courbe d'évolution des quantités d'ions H_3O^+ et d'ions OH^- contenues dans le becher au cours du titrage en fonction de la quantité d'ions OH^- versée.



Il est plus aisé de relier l'observable aux quantités de matière, en disposant également de la courbe de l'évolution des quantités d'ions Na^+ et d'ions Cl^- en fonction de la quantité d'ions hydroxyde versée.



c. Des quantités de matière à l'observable et vice-versa

La courbe expérimentale (figure 1) et les courbes obtenues à partir des bilans de matière (figures 2 et 3) mettent clairement en évidence deux domaines.

- Dans le premier domaine, les ions OH^- sont intégralement consommés lors de chaque transformation chimique correspondant à chaque ajout de la solution de soude (les ions OH^- sont le réactif limitant). Dans ce domaine, la composition chimique du système évolue en raison de la réaction chimique ; la quantité de l'espèce chimique à doser (ici les ions H_3O^+) dépend linéairement de la quantité de réactif titrant ajoutée. La diminution de la conductance de la solution rend compte de cette situation : les ions H_3O^+ sont remplacés par des ions sodium Na^+ , en même quantité, dont la conductivité molaire ionique est très inférieure à celle des ions oxonium.
- Dans le second domaine, la totalité de l'espèce chimique à titrer a été consommée ; elle devient alors le réactif limitant. La composition chimique du système évolue en raison des ajouts de réactif titrant sans donner lieu à une transformation chimique. L'addition d'ions OH^- et d'ions Na^+ se traduit désormais par une augmentation de la conductance.
- Un point singulier sépare les deux domaines précédents, c'est l'équivalence. En ce point, on a : $n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{initial}) = n(\text{OH}^-, \text{versé})$.

Il devient désormais possible de repérer l'équivalence sur la courbe expérimentale (ainsi que le volume correspondant à l'équivalence) et, en conséquence, de déterminer la concentration molaire inconnue de l'acide chlorhydrique à titrer.

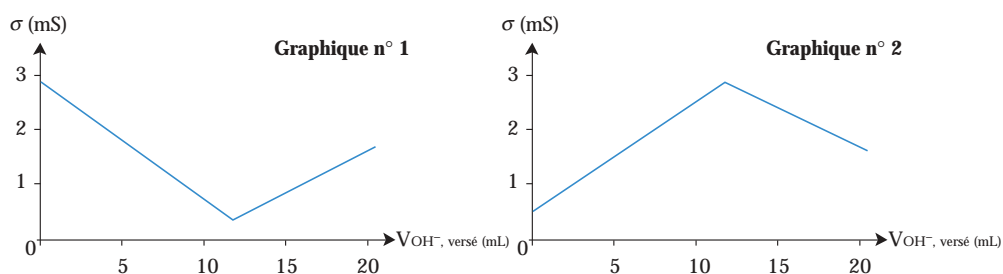
Prolongements possibles

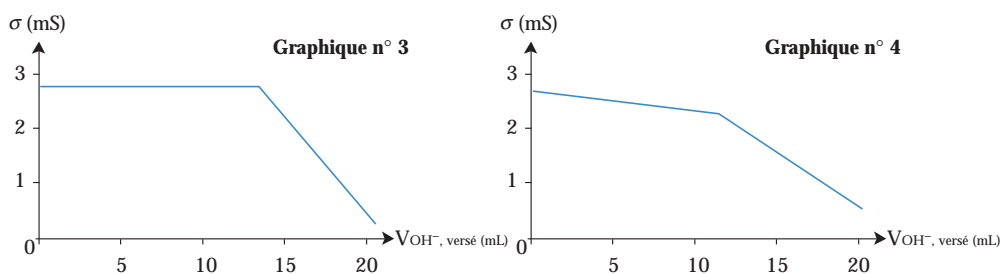
- a. Structuration à l'aide du document de simulation : « Titrages par conductimétrie » présenté dans le cédérom.
- b. À propos des conditions expérimentales du titrage : la dilution
Il est possible de faire comprendre aux élèves que la dilution due à l'ajout de soude doit être négligeable. Pour cela, on pourra s'appuyer sur :
 - le tracé expérimental ou simulé de la courbe $G = f(V)$ pour un volume $V = 20,0$ mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire $c = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, placé dans un becher étroit (sans ajout d'eau) titré par la soude de concentration molaire $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
 - le tracé expérimental ou simulé de la courbe $G = f(V)$ pour un volume $V = 100$ mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, titré par une solution de soude de concentration molaire $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

A7 Titrage et conductimétrie

Titrage de l'acide chlorhydrique par une solution de soude

- Conditions dans lesquelles l'expérience a été réalisée :
 - solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
 - becher contenant 10,0 mL d'acide chlorhydrique à titrer et environ 200 mL d'eau (pour négliger l'effet de la dilution lors de l'ajout de soude).
- Sachant que l'un des graphes ci-dessous correspond à ce titrage, dire de quel graphe il s'agit.





Données

Conductivité molaire de quelques ions (en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ à 25°C) :

Cations	λ^0	Anions	λ^0
H_3O^+	34,98	HO^-	19,92
Na^+	5,01	Cl^-	7,63

Remarque – Il est possible de faire réaliser ce titrage et cette activité devient un TP.

TP8 Titrage d'oxydoréduction

Préambule

Objectifs

- Comprendre le principe d'un titrage mettant en jeu une réaction chimique. L'évolution du système au cours de l'addition de volumes croissants du réactif titrant est observée par des changements de coloration du contenu du becher et interprétée par le calcul de l'avancement maximum au cours de la transformation.
- Repérer le volume versé à l'équivalence.
- Définir l'équivalence.

N.B. – On peut s'aider de l'article déjà cité pour mieux cibler ses objectifs (*Bulletin de l'Union des physiciens*, 2000, vol. 94, n° 829, p. 9-12 et 31-32) : une démarche y est proposée en vue de l'apprentissage du titrage et de l'équivalence (partie 2). L'exemple choisi dans l'article est celui du titrage d'une solution d'ions fer(II) (acidifiée par de l'acide sulfurique) par une solution de permanganate de potassium. L'illustration proposée dans ce TP consiste à titrer par une solution d'ions thiosulfate de concentration connue (réactif titrant) une solution de diiode de concentration inconnue (réactif titré). Il est également possible de titrer une teinture d'iode officinale.

Pré-requis

- Notion de couple oxydant réducteur.
- Écriture de l'équation d'une réaction d'oxydoréduction.
- Décrire l'évolution des quantités de matière dans un système chimique au cours d'une transformation en fonction de l'avancement de la réaction.
- Déterminer le réactif limitant connaissant l'équation de la réaction et les quantités initiales des réactifs.

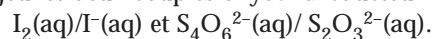
Préparation de la séance

Lors de la séance en classe entière précédent le TP, il est possible de montrer par comparaison avec une échelle de teintes que l'addition d'une quantité connue de solution de thiosulfate de sodium dans une solution de concentration connue en diiode conduit à une « disparition » du diiode.

- Échelle de teintes (concentrations molaires en diiode allant de $1,00\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $1,00\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

- Tube 1 : 5,0 mL de solution de diiode de concentration molaire $c = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 5,0 mL d'eau
- Tube 2 : 5,0 mL de solution de diiode de concentration molaire $c = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, 3,0 mL de solution de thiosulfate de sodium de concentration $c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et 2,0 mL d'eau.

La comparaison à l'échelle de teintes des couleurs de ces deux tubes permet de conclure que l'intensité de la coloration a diminué et qu'une partie du diiode a « disparu ». Il est alors possible d'émettre l'hypothèse qu'une transformation chimique a eu lieu dans le tube 2 ayant conduit à une « disparition » du diiode. Il est demandé aux élèves d'admettre que cette transformation est associée à une réaction d'oxydo-réduction mettant en jeu les deux couples oxydant/réducteur :



Le travail de préparation suivant est alors demandé :

- Écriture formelle du couple $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$.
- Écriture formelle du couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$.
- Écriture de l'équation de la réaction du diiode sur l'ion thiosulfate.
- Soient $n(\text{I}_2)_i$ et $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_i$ les quantités initiales (en mol) respectivement de diiode et d'ions thiosulfate. Décrire l'état du système en faisant intervenir l'avancement de réaction x :
 - dans l'état initial du système;
 - au cours de la transformation;
 - dans l'état final du système.

Manipulation

Partie 1. Chaque groupe de deux élèves étudie deux « moments » du dosage correspondant à deux volumes versés différents et fait le bilan de matière correspondant à ces deux transformations. Les résultats sont ensuite mis en commun en alignant les différents bechers sur une paillasse. L'observation de l'évolution de la coloration dans les bechers est alors reliée à l'évolution de la quantité de diiode restant après chaque addition.

Partie 2. Chaque binôme réalise un titrage afin de déterminer le volume versé à l'équivalence (en travaillant avec les mêmes solutions pour tous les élèves) et la concentration molaire de la solution titrée.

Partie 3. Chaque binôme étudie une simulation du titrage sur ordinateur afin de suivre l'évolution des quantités de matière des espèces chimiques mises en jeu.

Protocole

- Laver à l'eau distillée une burette de 25 mL.
- Rincer la burette avec quelques mL de solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire $c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Rincer une pipette graduée de 10 mL avec un peu de solution de diiode (de concentration molaire c' d'environ $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

Partie 1. Évolution de la solution de diiode au cours de l'ajout de volumes croissants de solution de thiosulfate de sodium. Émergence de la notion d'équivalence

Questionnement possible

Chaque groupe de deux élèves (voir répartition ci-dessous) :

- prépare deux bechers avec chacun $V' = 10,00 \text{ mL}$ de solution de diiode mesurée à la pipette jaugée ;
- verse à partir de la burette dans chacun des bechers les volumes V_1 de thiosulfate de sodium (solution S_1) ;
- observe la couleur de la solution.

Répartition des tâches entre les groupes d'élèves

Groupe	1		2		3		4		5		6		7		8	
Solution	S ₁	S ₁₇	S ₂	S ₁₆	S ₃	S ₁₅	S ₄	S ₁₄	S ₅	S ₁₃	S ₆	S ₁₂	S ₇	S ₁₁	S ₈	S ₁₀
V _i versé (mL)	1	17	2	16	3	15	4	14	5	13	6	12	7	11	8	10

Exploitation

- a. Chaque binôme calcule pour les deux solutions sur lesquelles il travaille :
- les quantités de matière initiales mises en présence $n(I_2)_i$ et $n(S_2O_3^{2-})_i$ en fonction de c , V_i et c' , V' ;
 - l'avancement maximum x_{max} atteint à la fin de réaction dans chaque solution S_i en remplissant le tableau de bilan matière (un tableau par mélange étudié).

Tableau descriptif de l'évolution du système

	$I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2 I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$			
Quantité de matière dans l'état initial (mol)			0	0
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)				
Quantité de matière dans l'état final (mol)				

Dans chaque cas, conclure sur le réactif limitant et le réactif en excès.

Noter la valeur de x_{max} correspondant à chaque solution.

- b. Mise en commun des résultats de chaque binôme sur les différentes solutions obtenues :

Solution	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈	S ₁₀	S ₁₁	S ₁₂	S ₁₃	S ₁₄	S ₁₅	S ₁₆	S ₁₇
Couleur																
Réactif limitant																
Réactif en excès																
x_{max}																

Cette mise en commun met en évidence que, lors de l'addition de volumes croissants de solution de thiosulfate de sodium, la solution se décolore progressivement dans le becher. Pour des volumes versés faibles, l'ion thiosulfate se trouve être le réactif limitant alors que la solution dans le becher est encore colorée. Pour des volumes plus importants, c'est le diiode qui devient le réactif limitant alors que la solution dans le becher est incolore. Un volume particulier correspond **au changement de réactif limitant** (et à la disparition de la couleur) ; il s'agit du volume versé à **l'équivalence**. Cette situation correspond à l'équivalence du titrage ; la valeur de l'avancement maximal x_{max} atteint sa valeur limite.

Partie 2. Recherche du volume versé à l'équivalence. Application au titrage d'une solution de diiode de concentration inconnue (teinture d'iode officinale, par exemple)

Manipulation

- Remplir la burette avec un peu de solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire $c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et ajuster au zéro.
- Rincer une pipette graduée de 10 mL avec un peu de solution de diiode.

- Préparer un becher avec $V' = 10,00$ mL de solution de diiode mesurée à la pipette.
- Placer le turbulent de l'agitateur magnétique dans le becher et agiter doucement.
- Réaliser un titrage rapide en ajoutant mL par mL la solution de thiosulfate de sodium et en repérant approximativement le volume correspondant à la disparition de la couleur.
- Réaliser alors un titrage précis en introduisant directement un volume de thiosulfate inférieur à celui trouvé lors du titrage rapide puis, goutte à goutte, **en regardant le contenu du becher**, jusqu'au changement de couleur persistant.
- Noter le volume versé au changement de couleur, $V_{\text{équivalence}}$.

Exploitation

- Compléter le tableau suivant et calculer la valeur moyenne de $V_{\text{équivalence}}$ obtenue en ayant pris soin d'éliminer toute valeur aberrante (ou mieux, en demandant au binôme de recommencer l'expérience).

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8	Moyenne
$V_{\text{équivalence}}$ (mL)									

- À l'aide du tableau d'évolution des quantités de matière, établir la relation entre c , c' , V' et $V_{\text{équivalence}}$.

À l'équivalence : $n(I_2) = n(I_2)_i - x_{\text{max}} = 0$
 $n(S_2O_3^{2-}) = n(S_2O_3^{2-})_{\text{équivalence}} - 2 \cdot x_{\text{max}} = 0$

ainsi : $x_{\text{max}} = n(S_2O_3^{2-})_{\text{équivalence}} / 2 = n(I_2)_i$

La relation cherchée est donc :

$$c' \cdot V' = c \cdot V_{\text{équivalence}} / 2$$

- En déduire la concentration molaire c' de la solution inconnue de diiode.

Partie 3. Simulation du titrage sur ordinateur

Utiliser un logiciel de simulation.

Attention : être attentif à ce qui se passe pour $V = V_{\text{équivalence}}$, valeur moyenne calculée dans la partie 1.

Exploitation

- Noter comment évoluent les quantités de matière de toutes les espèces chimiques du système au fur et à mesure que V croît. Tracer le graphe correspondant en définissant une échelle pour les quantités de matière et le volume V versé.
- Comment évolue x_{max} , l'avancement maximal, au fur et à mesure que V croît ? Représenter sur le graphe précédent l'évolution de x_{max} en fonction du volume V versé.
- Quand x_{max} atteint sa valeur limite, que valent les quantités de matière des réactifs dans la solution ? Quel est le réactif limitant ? Quel est le réactif en excès ?
- Compte tenu des différentes observations faites dans le TP et dans la simulation, définir le terme « équivalence » dans un titrage.
- Comment est mise en évidence cette « équivalence » ?

Commentaire

À vrai dire, ce que l'on met en évidence par le changement de couleur est défini comme « le point de fin de réaction » : le point équivalent est un point théorique du dosage et le point de fin de réaction, le résultat d'une détermination expérimentale, l'objectif étant que ces deux points soient confondus, ou les plus proches possibles. Faire réfléchir, dans le cas de la manipulation étudiée, sur le(s) phénomène(s) qui sera(en)t susceptible(s) de rendre ces deux points légèrement distincts.

N.B. - Si l'on utilise le document de simulation « Titrage d'oxydoréduction » figurant dans le cédérom, procéder comme suit :

- lancer le logiciel *Excel* (en activant les macros); ouvrir le fichier « Dosage 1°S »;
- choisir le mode « plein écran » et, dans « Choix de la réaction », sélectionner « diiode par thiosulfate »;

- choisir dans la burette une concentration $c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour le thiosulfate de sodium ($1,00 \cdot 10^{-2}$) ; choisir dans le becher $V = 10 \text{ mL}$ et pour la concentration c' , la concentration c' trouvée dans la partie 2 ;
- noter les quantités de matière initiale de toutes les espèces dans le diagramme en bâton : en passant le curseur sur le « bâton » correspondant, la valeur s'affiche ;
- cliquer sur « Afficher les deux graphiques » pour observer à gauche l'histogramme et à droite l'évolution des quantités de matière ;
- pour chaque binôme, verser successivement les deux volumes étudiés dans la partie 1 et noter dans chaque cas, les quantités de matière de toutes les espèces chimiques : vérifier les valeurs observées et celles déterminées dans la partie 1 ;
[Remarque – On prendra garde d'observer ce qui se passe pour $V = V_{\text{equivalence}}$ (moyenne) calculé dans la partie 2.]
- une fois les deux volumes étudiés, cliquer sur « Dosage automatique » pour suivre l'évolution des quantités de matière sur l'ensemble du dosage.

L a chimie créatrice

Introduction

Ce texte rédigé par Jean-Marie Lehn constitue une très belle présentation de l'esprit de cette partie.

Alchimères

Démiurge, prométhéenne,

la chimie a puissance sur le réel !

Science de la matière et de ses transformations, elle fournit des structures pour des propriétés et élabore des procédés pour la synthèse de structures. Elle joue un rôle primordial dans notre compréhension des phénomènes matériels, dans notre capacité d'agir sur eux, de les modifier, de les contrôler et d'en inventer de nouvelles manifestations, molécules et matériaux nouveaux, doués de propriétés nouvelles ; nouveaux, en effet, car n'ayant pas existé avant d'être créés par recombinaison des agencements des atomes en des combinaisons et des structures inédites et infiniment variées.

Science de transfert aussi, nœud de communication et relais entre le simple et le complexe, entre les lois de la physique et celles du vivant, entre le fondamental et l'appliqué.

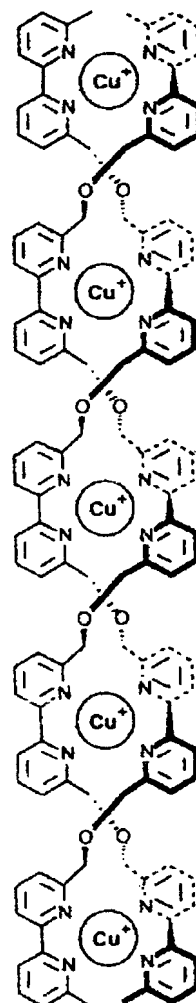
La vie est elle-même jeu moléculaire, certes complexe à l'extrême, mais obéissant aux règles qui régissent structures et transformations chimiques de la matière. Et elle n'exprime qu'un champ restreint de l'univers des variétés moléculaires, mais quelle démonstration de leurs potentialités !

La chimie, quant à elle, transcende les frontières, pour penser hybrides, *chimères*, bêtes fabuleuses et encore irréelles, sphinx, minotaures, licornes et autres croisements contre nature.

Par sa capacité de sans cesse recréer le réel, de s'inventer et se réinventer au fur et à mesure qu'elle se développe, par son pouvoir sur la nature des espèces matérielles et sur les transformations qui permettent de les produire et de les mettre en réaction, la chimie exprime sa *faculté créatrice*.

Comme l'artiste, le chimiste imprime dans la matière les fruits de son imagination créatrice. La pierre, les sons et les mots ne contiennent pas l'œuvre que le sculpteur, le compositeur, l'écrivain en modèlent. De la même manière, le chimiste crée molécules originales, matériaux nouveaux et propriétés inédites à partir des éléments que l'univers lui fournit.

Le propre de la chimie n'est pas de découvrir seulement, mais d'inventer et de *créer* surtout. Le livre de la chimie n'est pas à lire seulement, il est à écrire ! La partition de la chimie n'est pas à jouer seulement, elle est à composer !



Mais l'œuvre chimique relève à la fois de l'être et du paraître. Elle ne s'exprime pas seulement sur la réalité sensible, l'apparence (couleur, texture, odeur, etc.), mais d'abord sur la structure intime de la matière, son essence.

De la plus simple, celle de l'eau par exemple, à la double hélice des acides nucléiques, porteurs de l'information génétique, la formule chimique exprime l'essence même de la matière, sa nature intime. Elle porte le message de la structure et des propriétés de la molécule et du matériau. Elle est un signe à trois dimensions, une représentation de la disposition réelle dans l'espace, des atomes formant la molécule.

Le signe moléculaire – *gravé dans la matière* ! – décrit une réalité sensible, une réification du mot et du texte.

La langue chimique est langage et langue à la fois si, comme l'écrivait Roland Barthes, « le langage est une législation, la langue en est le code ».

Les transformations chimiques sont les moyens par lesquels la chimie convertit ses objets les uns dans les autres et en crée de nouvelles formes. Elles représentent la patiente et profonde enquête du pouvoir sur la recomposition de la matière.

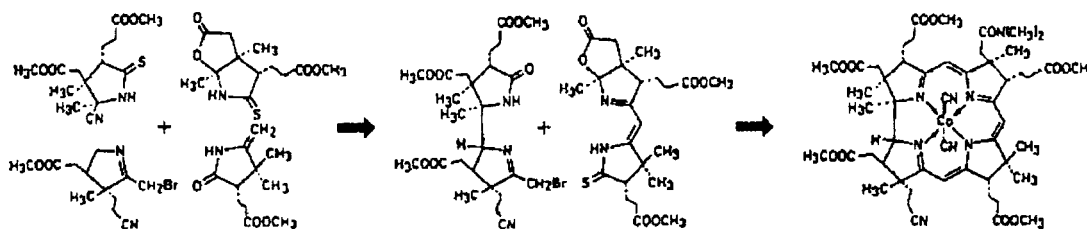
La flèche symbolique de la réaction chimique n'est pas flèche de l'espace ou du temps, mais flèche de la transformation des essences, de l'action sur la matière, flèche de la *mutation du réel*, convertissant les molécules parentes en leur descendance, forte de propriétés originales.



Flèche aussi de Paul Klee :

« Père de la flèche est la pensée : comment étendre ma portée vers là-bas ? »

« Et la flèche vole dans le sens de l'action. »

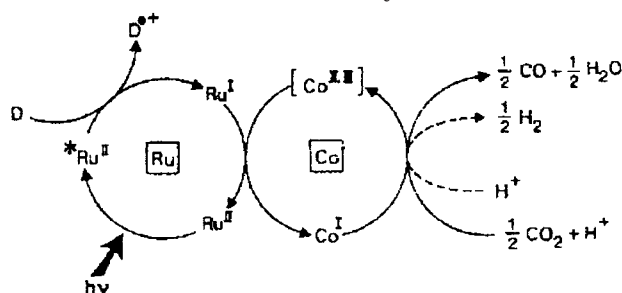


Et la flèche peut être lumière,

$h\nu$
photo-Chimie →
interaction entre lumière et matière.

Chimie où le grain de lumière, le photon $h\nu$, porte l'impulsion, absorbé par la matière, il l'élève dans un état nouveau, d'énergie supérieure, riche de transformations latentes, dormantes, qu'il met en état de se faire.

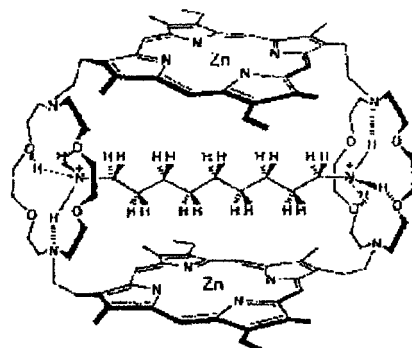
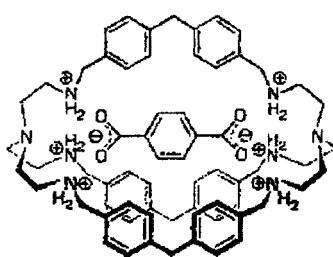
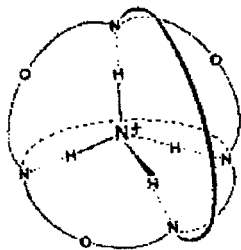
Ainsi au sein de la molécule et de la matière se déclenche une cascade de transformations nées de la rencontre avec le rayonnement initial.



Par-delà la molécule, s'étend la *chimie supramoléculaire*, où les interactions entre espèces moléculaires définissent le lien, l'action et la réaction, bref, le comportement des individus et des populations moléculaires : leur *structure* individuelle ou sociale en tant qu'ensemble ayant son organisation propre ; leur *stabilité* ou leur *fragilité*, leur tendance à s'associer ou à s'isoler ; leur sélectivité, aptitude à se reconnaître, « affinités électives » ; leur dynamique, fluidité ou rigidité des structures, tensions, mouvements et réorientations ; leur réactivité, actions réciproques et transformations mutuelles.

Il est ici question de comportement moléculaire, d'attraction, de répulsion, d'action et de réaction : toute une sociologie des populations moléculaires ! reposant sur la mise en œuvre de l'information portée par les espèces

pour reconnaître, transformer, transférer,
s'auto-organiser et, pourquoi pas,
se reproduire !

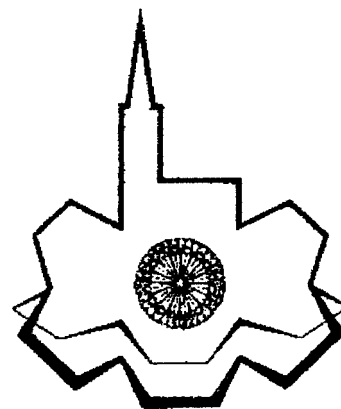
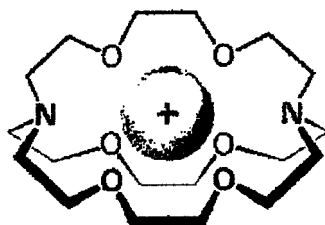


Par la plasticité des formes et des fonctions de la molécule et du matériau, par sa puissance créatrice ainsi que par son rôle de relais, la chimie n'est pas sans analogie avec

l'Art,

démarche de transfert par l'œuvre créée.

Une molécule s'édifie en une architecture qui a ses fondations, ses charpentes, ses volumes et ses agencements, ses espaces ouverts et fermés, ses passages dangereux et ses garde-fous protecteurs, ses ornements.



Si la chimie est architecture et sculpture, elle est aussi musique, construction rigoureuse d'une fugue, subtilité des variations, utilisation judicieuse des instruments, parcours en soliste, renforcement par l'orchestre... On pourrait ainsi analyser à loisir les résonances artistiques de la chimie. Il est significatif que l'on parle d'alchimie du verbe, des sons et des couleurs. Ici le langage porte la pulsion fondamentale de la puissance créatrice, et ne trouve pour exprimer l'essence de la Poésie, de la Musique et de la Peinture, que l'Alchimie, la poétique de la Chimie !

Art-Chimie,

All-Chimie,

Tout est Chimie.

Jean-Marie Lehn, titulaire de la chaire de chimie des interactions moléculaires au Collège de France, a reçu le prix Nobel de chimie en 1987.

Le présent texte, dans sa version initiale, accompagnait un ensemble de photographies de Tromeur (Rémanences Éditions, 1991).

Une proposition de progression pour la partie II

Durée indicative	Contenus	Activités possibles
4 ou 5 CE 2 TP	Qu'est-ce que la chimie organique : historique, omniprésence et importance.	Activité 1. La chimie organique, définition et aspects historiques (<i>au choix</i>) A1a Des synthèses et des hommes. A1b Analyse d'un texte sur Wöhler.
	Apprendre à lire une formule chimique : Comment les atomes de la chimie organique établissent-ils des liaisons avec d'autres atomes? Rappels sur les représentations de Lewis des molécules. Géométrie des molécules. Le squelette carboné et ses modifications. Applications industrielles : chimie du pétrole (carburants et polymères).	TP1 Importance du squelette carboné. Influence de la chaîne carbonée sur la solubilité des alcools. A2 Illustration des relations structure-propriétés. Influence de la chaîne carbonée et du groupe caractéristique sur la température d'ébullition de quelques familles de composés. TP2. Importance des groupes caractéristiques (<i>au choix</i>) TP2a L'étiquette est perdue, comment identifier le « produit » ? TP2b Un peu d'ordre dans les molécules. TP2c L'inspecteur chimiste enquête. A3 Du pétrole à la glycérine et au PVC. A4 Modifications du squelette carboné : allonger, raccourcir, modifier, déshydrogéner, cycliser? Importance industrielle de ces transformations, aspects énergétiques*.
4 CE 2 ou 3 TP**	Groupes caractéristiques en chimie organique et initiation à la réactivité. Illustration de la réactivité d'une famille de composés, les alcools. Comment passer d'un groupe à un autre? Synthèses et leurs applications.	TP3. Initiation à la réactivité d'une famille de composés, les alcools (<i>au choix</i>) TP3a Oxydation de l'alcool 4-méthoxybenzolique en aldéhyde puis en acide. TP3b Passage d'un alcool à un aldéhyde, une cétone et/ou un acide carboxylique TP4 (et 5) Initiation à la réactivité : réaliser une synthèse au laboratoire. Comment passer d'un groupe caractéristique à un autre**?
2 CE	Évaluation de la partie II.	A5 Application des synthèses industrielles*.

10 ou 11 CE (1 heure de cours de chimie chaque semaine)
4 ou 5 TP ** (2 heures par quinzaine)

Les numéros renvoient aux exemples d'activités et de travaux pratiques qui suivent. La couleur bleue signale les exemples disponibles uniquement sur le cédérom annexé à ce document

Les limites du programme sont précisées ci-après. Un document « Nomenclature » et une bibliographie sont proposés en annexe (p. 71). Un document « Sites d'accès à des bibliothèques de molécules » est disponible sur le cédérom.

* Ces deux activités, de recherche documentaire, ne font l'objet de propositions ni dans ce document ni dans le cédérom. On pourra prendre appui, en limitant les objectifs, sur la question : *Les pétroles, les brûler ou les transformer?* du programme de seconde de 1992, et plus largement se référer à la bibliographie

** Il est indiqué pour cette sous-partie deux ou trois TP : quatre synthèses sont proposées sur le cédérom annexé à ce document. On peut en faire réaliser une ou deux aux élèves.

Limites du programme

Nomenclature

Les compétences exigibles sont : « Donner le nom des alcanes (en se limitant aux alcanes comportant une chaîne de 6 atomes de carbone au plus) » et pour l'isomérisation de constitution : « Prévoir les isomères de constitution d'une molécule à partir de sa formule brute (en se limitant aux alcanes comportant une chaîne de 6 atomes de carbone au plus) ». Les limites des compétences exigibles en terme de nomenclature sont ainsi précisées.

Pour les autres familles de composés, l'objectif est d'être capable de reconnaître un groupe caractéristique au vu d'une formule semi-développée plane ; les molécules étant souvent écrites en écriture topologique, l'élève se familiarise en classe de première S sans que ce soit pour autant une compétence exigible. Pour ce qui est de la nomenclature, seul le nom du suffixe (alcools/-ol, aldéhydes/-al, cétones/-one, acides carboxyliques/-oïque, amines primaires/-amine) ou du préfixe (composés chlorés/chloro-) est indiqué avec mention de l'indice du carbone porteur du groupe caractéristique. Aucune compétence exigible n'est formulée ; l'objectif est de donner à l'élève quelques repères. Pour ce qui est des noms usuels, l'IUPAC dit : « *Un nom usuel ne peut être éliminé s'il est d'emploi courant ; son usage est même parfois recommandé ; exemple, acétone à la place de propanone.* » Il importe donc dans un texte donné à l'élève (dans le cas de molécules simples) de mentionner à la fois le nom systématique et le nom trivial d'un produit qui figure sur l'étiquette du flacon (acide acétique/acide éthanoïque, par exemple).

Voir l'annexe « Nomenclature », p. 71.

Les composés halogénés

Les composés halogénés (en se limitant aux composés chlorés) sont introduits en tant que groupe caractéristique en raison de leur importance comme intermédiaires de synthèse et parce qu'un solvant chloré (en l'occurrence le dichlorométhane) a été utilisé en classe de seconde avec mention des conditions strictes d'utilisation et de récupération. C'est l'occasion de revenir sur l'évaluation du risque et la gestion des déchets. Par ailleurs, si l'enseignant choisit de faire une synthèse permettant de préparer un composé halogéné (transformation du 2-méthylpropan-2-ol en 2-chloro-2-méthylpropane proposée dans la synthèse 4). Le composé préparé peut être conservé pour l'année suivante en vue d'effectuer un test caractéristique ; la synthèse peut ainsi avoir pour objectif complémentaire une réflexion économique sur le coût des produits au laboratoire du lycée et sur la gestion des déchets.

Les amines

Concernant les amines (en se limitant aux amines primaires), il s'agit de reconnaître le groupe $-NH_2$ d'une amine primaire sur une molécule dont la formule chimique est donnée. Il est possible de mettre en évidence leur caractère basique à l'aide du papier pH. L'objectif est de faire le lien avec les acides aminés déjà rencontrés par la plupart des élèves en sciences de la vie.

Représentation des molécules

Formule semi-développée plane (éventuellement développée), apprentissage de l'écriture topologique (sans compétence exigible).

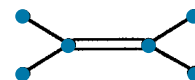
Les élèves ont vu en classe de seconde :

- **Les règles du « duet » et de l'octet**
 - Énoncé des règles de stabilité des atomes de gaz nobles (ou « rares »), inertie chimique.
 - Application aux ions mono-atomiques stables.
 - Application aux molécules à l'aide du modèle de Lewis de quelques molécules.
- **Représentation de Lewis de quelques molécules.**
- **Dénombrement des doublets d'électrons liants et non liants.**
- **Notion d'isomérisation.**
- **La géométrie de quelques molécules simples**
 - Disposition relative des doublets d'électrons en fonction de leur nombre.
 - Application à des molécules ne présentant que des liaisons simples.

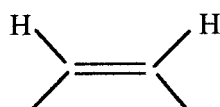
Représentation de Cram. (Programme de la classe de seconde générale et technologique, partie II.2 : *De l'atome aux édifices chimiques.*)

Dans la partie « La chimie créatrice », ces notions sont réinvesties dans la question : « Comment l'atome de carbone établit-il des liaisons avec d'autres atomes? », dans la compétence exigible : « À l'aide des règles du duet et de l'octet, décrire les liaisons que peut établir un atome de carbone avec ses atomes voisins » et en commentaires : « Les représentations de Lewis des molécules permettent d'identifier les liaisons simple, double et triple et de préciser leur orientation dans l'espace. » Pas plus en première qu'en seconde, la méthode VSEPR n'est nommée.

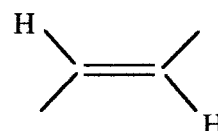
Pour des molécules comportant une double liaison C = C, les élèves ont à savoir que tous les atomes repérés par un point sur le schéma ci-contre sont dans le même plan.



La mise en évidence de l'isomérie est alors faite à partir de cette formule et la nomenclature *Z* et *E* est définie avec les atomes d'hydrogène :



(*Z*)-but-2-ène



(*E*)-but-2-ène

- Voir le document référençant de nombreux sites d'accès à des bibliothèques de molécules, disponible sur le cédérom.
- Le jeu *Moléco* peut être aussi utilisé (produit par le CNRS). À ce jour, le jeu est épuisé, mais il en existe encore dans certains établissements (une forte demande pourrait peut-être conduire à sa réédition).

La sécurité au laboratoire, la gestion des déchets et la protection de l'environnement

- Il n'existe pas de label d'une commission de sécurité mais, dans la rédaction des programmes et des documents d'accompagnement, un avis a été pris auprès de personnes compétentes pour l'évaluation des risques dans un laboratoire d'enseignement secondaire.
- Respecter des consignes de sécurité, être capable de lire et comprendre les pictogrammes, les phrases de risques et de sécurité sur un flacon (en s'aidant de documentation) ; respecter les consignes quant à la gestion des déchets concernant les produits utilisés au laboratoire de chimie en classe de première S (acides, bases, oxydants, réducteurs, produits organiques, en particulier les solvants) constituent des objectifs d'apprentissage de la classe de première S.
- La gestion des déchets de laboratoire au lycée implique impérativement l'existence de trois bidons de récupération : un pour les solvants organiques chlorés ; un pour les solvants organiques non chlorés ; un pour les solutions de métaux lourds.
- Il est conseillé de conserver les produits synthétisés d'une année sur l'autre ; ils peuvent être utilisés lors de l'étude de reconnaissance de groupes caractéristiques.
- Travailler sur des petites quantités (minichimie) permet de diminuer le coût des synthèses et de respecter la protection de l'environnement.

Voir l'annexe « Bibliographie », p. 73.

A1b Analyse d'un texte sur Wöhler

Friedrich Wöhler, chimiste allemand, 1800-1882



La chimie organique apparaît d'abord dans l'histoire comme la chimie des composés du carbone et concerne les substances dont l'origine est un être vivant, animal ou plante.

Les scientifiques pensaient, au début du XIX^e siècle, que les corps « organiques » ne pouvaient être produits que par les « organismes » végétaux ou animaux. Ceux-ci en effet auraient possédé une force spéciale, propre à la vie. Le chimiste n'était pas en mesure d'insuffler, au cours d'une synthèse, aux éléments inanimés la force vitale qui leur faisait défaut. Cette pensée vitaliste est à l'origine du retard que le chimiste avait pris dans la synthèse des corps organiques.

Il faut attendre 1828 pour que soit réalisée la première synthèse d'une molécule dite organique :

le chimiste allemand F. Wöhler obtient alors de l'urée, identifiable à un échantillon authentique naturel, par décomposition thermique d'un composé minéral, le cyanate d'ammonium. « *Je peux faire de l'urée sans avoir besoin de reins ou même d'un animal, fût-il homme ou chien* », écrit Wöhler.

L'essor de la synthèse de molécules organiques prend alors son élan. La complexité des structures a obligé très rapidement les chimistes à étudier les liaisons entre les atomes constituant les molécules et à les représenter par des écritures conventionnelles bien établies maintenant.

Rédigé à partir de B. Vidal, *Histoire de la chimie*, © PUF coll. « Que sais-je ? », n° 35, 2^e éd., 1998.

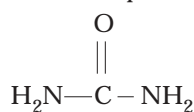
Questionnement possible

1. Les molécules organiques sont constituées d'atomes de carbone mais aussi d'hydrogène, d'oxygène ou d'azote. Le carbone est connu depuis la préhistoire. Rechercher quand ont été découverts l'hydrogène, l'oxygène et l'azote.

2. Une « autre » chimie était beaucoup plus développée à l'époque. Aujourd'hui, on lui donne souvent le nom de « chimie inorganique ». Quel autre nom lui donne-t-on aussi ?

3. Que fait-on pour réaliser une « décomposition thermique » ?

4. Voici la formule de l'urée :



– Quels types de liaisons rencontre-t-on dans cette molécule ?

– Compléter la représentation de Lewis de cette molécule en mentionnant les doublets libres.

– Donner la formule brute de l'urée.

5. En faisant appel aux représentations de Lewis des molécules, compléter le tableau suivant :

Atome	Nom de la molécule	Formule brute	Formule développée	Dénombrement des doublets	
				liants	non liants
Carbone	Méthane				
Hydrogène	Dihydrogène				
Oxygène	Dioxygène				
Azote	Ammoniac				
Chlore	Dichlore				

6. La synthèse organique a permis de grandes avancées dans différents domaines. Compléter.

Domaine	Molécule synthétisée	Date	Nom du chimiste ayant réalisé la synthèse
Colorant textile	indigo		
Santé	aspirine		
Explosifs	nitroglycérine		
Hygiène	savon		

Commentaire

Le texte peut être donné à lire et les questions 1 à 3 à préparer par les élèves avant la séance. Les questions 4 à 6 sont traitées en classe comme base de rappel sur :

- les règles de l'octet et du duet ;
- les nombres de liaisons covalentes pour C, H, O, N et Cl ;
- les liaisons covalentes simples et doubles ;
- les formules brutes, développées et semi-développées.

TP1 Influence de la chaîne carbonée sur la solubilité des alcools

Objectifs

- Observer la solubilité de quelques alcools dans l'eau.
- Sensibiliser, à partir d'observations expérimentales, aux relations structure-propriétés et à l'importance de la chaîne carbonée.

Remarque – Ce TP ne dure pas deux heures et doit être complété par une autre activité, par exemple : familiarisation avec l'écriture topologique et/ou éléments de nomenclature des alcanes.

Questionnement possible

Dans des tubes à essai numérotés, mettre environ 5 mL d'eau puis, à l'aide d'un compte-gouttes, ajouter goutte à goutte les alcools proposés dans le tableau ci-dessous. Après chaque goutte, agiter et observer la miscibilité, ou non, des espèces du mélange. Noter les résultats.

Les alcools proposés ont des densités voisines, il n'est donc pas nécessaire d'utiliser une pipette graduée pour ajouter des quantités de matière rigoureusement identiques, compte tenu de l'objectif.

	<i>d</i>	Solubilité dans l'eau
Éthanol ¹	0,7800	très soluble
Hexan-1-ol ²	0,8100	peu soluble
Dodécan-1-ol ³	0,8200	insoluble

1. L'éthanol dénaturé (53 F HT, le litre).

2. L'hexan-1-ol à 98 % (103 F HT, le litre).

3. Le dodécan-1-ol à 98 % (134 F HT, le litre).

A2 Influence de la chaîne carbonée et du groupe caractéristique sur la température d'ébullition de quelques familles de composés

Objectifs

- Lecture de tableaux de données.
- Tracé de courbes, utilisation des TICE.
- Faire émerger quelques relations structure-propriétés.

Cette activité est l'occasion de suggérer quelques éléments simples d'interprétation : il ne peut être question de donner des interprétations complètes ou développées, les élèves n'ayant pas les connaissances correspondantes et les phénomènes étant, en eux-mêmes, assez souvent complexes à interpréter.

Questionnement possible

n ¹	Alcane R-H	Alcane R-H Température d'ébullition à 1,013 bar θ_{eb} (°C)	Composé chloré linéaire (1-chloro) R-Cl θ_{eb} (°C)	Alcool linéaire (1-ol) R-OH θ_{eb} (°C)
1	Méthane	- 161.7	- 24	65
2	Éthane	- 88.6	12	78
3	Propane	- 42.1	47	97
4	Butane	- 0.5	78	117
5	Pentane	36.1	108	138
6	Hexane	68.7	134	157
7	Heptane	98.4	160	176
8	Octane	125.7	183	196
9	Nonane	150.8	203	215
10	Décane	174.0	223	235
11	Undécane	195.8		
12	Dodécane	216.3		
13	Tridécane	235.4		
14	Tétradécane	253.7		
15	Pentadécane	270.6		
20	Eicosane	343		

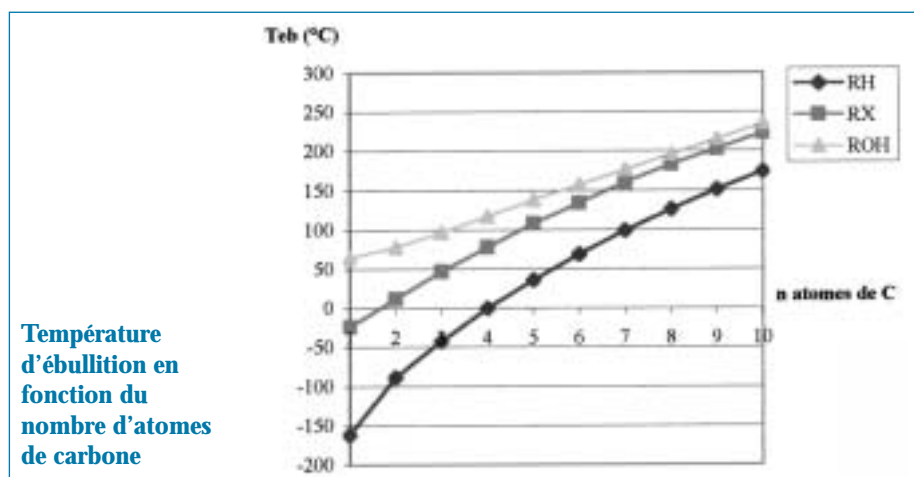
- Comparer la température d'ébullition d'alcane entre eux.
- Comparer la température d'ébullition d'alcools entre eux.
- Comparer, à masses molaires moléculaires proches, alcanes, alcools et composés chlorés.
- Tracer les courbes correspondant à ce tableau (utilisation des TICE).
- Proposer une méthode expérimentale pour séparer l'hexane et l'hexan-1-ol : faire le schéma du montage expérimental et expliquer.

Commentaires

- Attention à laisser les élèves en contact avec la réalité ! Il est essentiel d'avoir une approche concrète des « produits ». Chaque fois que possible, lorsqu'il ne s'agit pas d'activités expérimentales, mettre les « produits » dans la salle, faire observer leur apparence (état physique, couleur, viscosité) et l'étiquette originale du flacon, et situer ce produit dans la vie courante et industrielle (utilisation, intérêt et applications).
- Lorsque la masse molaire moléculaire d'une espèce chimique augmente, sa température d'ébullition augmente. Ces données se prêtent bien à une interprétation préparant aux aspects énergétiques des transformations (partie III du programme), en terme d'énergie de cohésion au sein d'assemblages de molécules.

1. Nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée.

- Quelques exemples de mélanges d'alcane :
 - Paraffines (mélange d'alcane dont les chaînes comportent 18 à 25 atomes de carbone).
 - Essence (mélange d'alcane dont les chaînes comportent 6 à 10 atomes de carbone).
 - Fiouls légers et lourds (mélange d'alcane dont les chaînes comportent 13 à 17 atomes de carbone).
- Possibilité de compléter le tableau en insérant :
 - état physique à 20°C ;
 - masse molaire moléculaire ;
 - formule brute.
- Tableau à exploiter en traçant : $\theta_{eb} = f(n)$ pour chacune des familles (voir courbe ci-dessous).



TP2a L'étiquette est perdue, comment identifier le « produit » ?

Objectifs

- Réaliser des tests de reconnaissance de groupes caractéristiques.
- Mettre en place une stratégie pour identifier un « produit » inconnu contenu dans un flacon.
- Rappeler les règles de sécurité dans l'emploi des produits et dans la gestion des déchets de laboratoire (lecture d'étiquettes, précautions d'emploi et récupération des déchets).
- Préciser les couples oxydant/réducteur ou acide/base mis en jeu et dans des cas simples, et écrire l'équation de la réaction chimique correspondante.

Questionnement possible

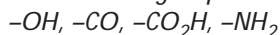
Une liste de « produits » avec indication de leur formule chimique et de leur nom en nomenclature officielle est distribuée aux élèves, ainsi que des flacons ou des tubes à essai portant un numéro mais « ayant perdu leur étiquette » ! Autant que faire se peut, des bouteilles contenant les « produits » de la liste sont disponibles dans la salle.

Les élèves mettent en place une stratégie pour effectuer les tests leur permettant de conclure. Ils sont alors en mesure, connaissant le groupe caractéristique, d'identifier le « produit » à l'aide de la formule chimique et du nom.

Commentaires

La préparation et les modes d'utilisation de ces tests sont connus des enseignants, ainsi que les réactions mises en jeu. Le test des composés halogénés étant généralement moins connu, il est davantage détaillé ci-dessous. Ces tests sont réinvestis ultérieurement en vue de confirmer la nature du groupe caractéristique du produit formé. Les produits préparés en synthèse une année peuvent être conservés pour l'année suivante et être utilisés lors des tests de reconnaissance.

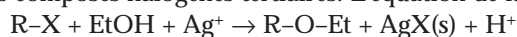
Test de reconnaissance des groupes caractéristiques :



- Alcènes : **solution aqueuse de dibrome.**
- Composés carbonylés :
 - aldéhydes et cétones : **2,4-dinitrophénylhydrazine** ;
 - aldéhydes : **liqueur de Fehling** ou **réactif de Tollens.**
- Alcools primaires et secondaires : **ions permanganate en milieu acide.**
- Acides carboxyliques et amines : test au **papier pH** sur des solutions aqueuses (attention à la coloration des produits utilisés qui risquent, comme tout produit coloré, de perturber la lecture).

Test de reconnaissance des composés halogénés (-X)

Solution de nitrate d'argent(I) à 2 % en masse dans l'éthanol à 95, en se limitant à la reconnaissance des composés halogénés tertiaires. L'équation de la réaction s'écrit :



Dans un tube à essai propre et sec, introduire 2 mL de solution de nitrate d'argent(I) à 2 % dans l'éthanol à 95 puis ajouter une ou deux gouttes du dérivé halogéné (ou du produit à tester). Homogénéiser. Observer et conclure.

Précisions :

- Si le test est réalisé sur des chloroalcanes, le précipité de chlorure d'argent AgCl formé est un solide blanc ; s'il est réalisé sur des bromoalcanes, le précipité de bromure d'argent, AgBr formé est un solide jaune.
- Avec un dérivé halogéné tertiaire, un précipité blanchâtre (ou jaunâtre) abondant apparaît instantanément ; avec un dérivé halogéné secondaire, le précipité blanchâtre (ou jaunâtre) se forme progressivement ; avec un dérivé halogéné primaire, le précipité est beaucoup plus long à se former (il est possible d'augmenter la vitesse de la réaction par un chauffage au bain-marie pendant quelques minutes). C'est la raison pour laquelle on se limite aux composés halogénés tertiaires.

TP2c L'inspecteur chimiste enquête

On dispose d'une poudre blanche dont la seule propriété connue est d'être un acide carboxylique de formule brute $C_XH_YO_2$. On se propose de mener une enquête pour identifier ce composé organique.

Objectifs

- Réaliser une pesée, un titrage, une mesure de température de fusion (éventuellement).
- Sensibiliser aux dangers des « produits chimiques » (phrases R et S).
- Utiliser des données physico-chimiques pour identifier un composé.

Étude de la solubilité du « produit »

Matériel

Par groupe :

- Burette de 25 mL
- Tubes à essai
- Becher de 200 mL
- Conductimètre et cellule de conductimétrie

Pour tous les élèves :

- Banc Kofler ou tube de Thiele.

Si le lycée n'est pas équipé de banc Kofler ou de tube de Thiele : capillaire, thermomètre, scotch ou élastique, becher forme haute, huile de silicone ou huile végétale.

Produits

- Eau déminéralisée
- Solution de soude $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et environ 1 mol.L^{-1}
- Acide benzoïque ou acide salicylique, au choix

Protocole

Préparer deux tubes à essai avec respectivement 5 mL :

- d'eau déminéralisée ;
- d'une solution de soude de concentration molaire $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Avec une spatule, mettre dans chacun des deux tubes un peu de poudre du composé (0,1 g environ).

Agiter ; noter les observations ; comparer la solubilité observée selon le solvant choisi.

Questionnement possible

Le composé organique est un acide carboxylique de formule brute : $C_XH_YO_2$.

- Écrire sa formule en faisant apparaître le groupe caractéristique d'un acide carboxylique.
- Écrire le couple acide/base correspondant.

Détermination de la masse molaire moléculaire

Protocole

Préparer 250 mL d'une solution S en pesant environ 0,50 g du composé organique.

Noter la masse m exactement mesurée (à 0,01 g près).

Préparer une burette de 25,00 mL pour titrage et la remplir avec la solution S.

Dans un becher, prélever un volume $V_b = 25,00 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $c_b = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et ajouter 100 mL d'eau permutée.

Installer le conductimètre et la cellule de conductimétrie.

Verser la solution S dans la solution d'hydroxyde de sodium en établissant le tableau suivant :

V (mL)	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	22,00	23,00	24,00	25,00
G (unité)												

Tracer la courbe $G = f(V)$, volume de solution S versée. En déduire le volume de solution S versé à l'équivalence, noté V_{eq} .

Questionnement possible

- Écrire l'équation de la réaction correspondant à la réaction de titrage de la solution S par la solution d'hydroxyde de sodium.
- Établir le tableau descriptif de l'état du système au cours de la transformation chimique réalisée et établir la relation entre n , quantité de matière de composé organique pesé, pour réaliser la solution S, c_b et V_{eq} .
- En déduire la masse molaire M du composé organique.

Mise en commun des résultats des élèves

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8
M (g.mol^{-1})								

Calculer la valeur moyenne de M ; arrondir au nombre entier le plus proche.

Détermination de la température de fusion (éventuellement)

Protocole

- À l'aide d'un banc Kofler ou d'un tube de Thiele (si le lycée est équipé), déterminer la température de fusion du composé organique : θ_{fus} .

- Si les lycées ne disposent pas d'un banc Kofler ou d'un tube de Thiele, il est proposé un dispositif plus rudimentaire s'apparentant au tube de Thiele, mais qui nécessite des précautions, pour déterminer θ_{fus} à 1 ou 2° C près.

Remarque – Il est conseillé que cette expérience soit faite par l'enseignant devant les élèves. Le montage est délicat et le bain d'huile est chaud. Porter des lunettes.

Prendre un capillaire spécial (fermé à un bout) ou préparer un capillaire (6 à 7 cm de long et environ 1 mm de diamètre. Fermer l'une des extrémités par chauffage.

Mettre un peu de poudre finement broyée du composé organique sur une feuille de papier (éviter le papier filtre car le composé « accroche »).

Plonger l'extrémité ouverte du capillaire dans la poudre pour introduire un peu de composé dans le capillaire.

Retourner le capillaire et en tapotant doucement ; faire descendre la poudre vers l'extrémité fermée (la hauteur de la poudre dans le capillaire doit être de 1 à 2 mm).

Scotcher ou accrocher par un élastique le capillaire par sa partie supérieure à un thermomètre de façon que la partie inférieure soit à peu près à mi-hauteur du réservoir du thermomètre (ici allant jusque 150° C).

Suspendre le thermomètre et le capillaire, puis plonger l'ensemble dans un becher forme haute contenant de l'eau (sous réserve que $\theta_{\text{fus}} < 100^\circ \text{C}$), de l'huile de silicone ou de l'huile végétale et un turbulent. Agiter doucement pour homogénéiser la température du bain. Chauffer lentement. Observer la fusion (attention : le bain d'huile est chaud !) et relever aussitôt la température de fusion.

Il peut être utile d'avoir un dispositif qui fasse loupe pour mieux apprécier le moment où les cristaux se liquéfient dans le capillaire. Le montage est délicat.

Recherche documentaire en disposant de la masse molaire moléculaire du composé

• Faire une recherche en introduisant dans la base de données la masse molaire moléculaire trouvée lors du titrage à partir du site suivant : www.chemfinder.com/

Si la recherche ne donne aucun résultat, il suffit de modifier la masse molaire moléculaire de une ou deux unités en plus ou en moins (cela correspond à un ou deux atomes d'hydrogène en plus ou en moins !) et recommencer la recherche.

Éventuellement, essayer une autre recherche pour avoir une visualisation 3D de la molécule sur le site suivant : www.chemexper.com/

S'il n'y a pas d'accès Internet, l'enseignant peut constituer une mini base de données relative au composé choisi et à ses isomères (consultation hors TP de la base de données).

• Comparer la valeur de la température de fusion mesurée et celle figurant dans la banque de données. Les élèves peuvent remplir progressivement un tableau rassemblant les résultats expérimentaux et ceux de leurs recherches.

	Résultats de la manipulation	Résultats de la recherche
M (g.mol ⁻¹)		
θ_{fus} (° C)		
Formule brute		
Solubilité dans l'eau		
Solubilité dans la solution de soude		
Nom du composé organique		
Formule du composé organique		

Résultats

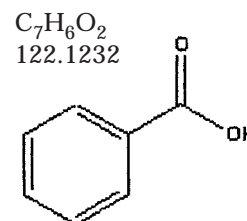
• **Exemple : réponses de la requête avec 122 pour la masse molaire moléculaire (Molecular Weight) dans le site Chemfinder.**

	CAS RN	Formula	MolWeight
Disodium metasilicate	6834-92-0	Na ₂ O ₃ Si	122.06374
Strontium hydroxide	18480-07-4	H ₂ O ₂ Sr	121.6346
Salicylaldehyde	90-02-8	C ₇ H ₆ O ₂	122.1232
Erythritol	149-32-6	C ₄ H ₁₀ O ₄	122.1206
Benzoic Acid	65-85-0	C ₇ H ₆ O ₂	122.1232
Phenethyl alcohol	60-12-8	C ₈ H ₁₀ O	122.1664
1,2-Dimethylbenzene oxide		C ₈ H ₁₀ O	122.1664
2,3-Dimethylbenzene oxide		C ₈ H ₁₀ O	122.1664
2,3-Dimethyloxepin		C ₈ H ₁₀ O	122.1664
2,7-Dimethyloxepin		C ₈ H ₁₀ O	122.1664
2,4-Dimethylphenol	105-67-9	C ₈ H ₁₀ O	122.1664
2,5-Dimethylphenol	95-87-4	C ₈ H ₁₀ O	122.1664
2,6-Dimethylphenol	576-26-1	C ₈ H ₁₀ O	122.1664
3,5-Dimethylphenol	108-68-9	C ₈ H ₁₀ O	122.1664
Antimony	7440-36-0	Sb	121.76
Cuprous thiocyanate	1111-67-7	CCuNS	121.6237
Decaborane	17702-41-9	B ₁₀ H ₁₄	122.2106
Toluene-2,4-Diamine	95-80-7	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.1694
Toluene-2,6-Diamine	823-40-5	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.1694
Xylenol	1300-71-6	C ₈ H ₁₀ O	122.1664
2,3-xylenol	526-75-0	C ₈ H ₁₀ O	122.1664
3,4-xylenol	95-65-8	C ₈ H ₁₀ O	122.1664

Les informations trouvées en « cliquant » sur *Benzoic Acid* (en anglais !)

Benzoic Acid [65-85-0]

Synonyms: Benzenecarboxylic Acid; Carboxybenzene; Diacylic acid; benzenecarboxylic acid; benzenemethonic acid; phenyl carboxylic acid; phenylformic acid; retarded ba; retardex; tennplas; Oracylic acid; Benzoic acid



ACX Number : X1001262-5
65-85-0

CAS RN

Melting point	122.4
---------------	-------

Density 1.08

Boiling point 249

Vapor density 4.2

Water solubility Slightly soluble. 0.34 g/100 mL

Flash point 121

Dot Number NA 9094

RTBCS DG0875000

Comments Flavoring preservative.
White powder

More information about the chemical is available in these categories:

Biochemistry	Chemical Online	Order	Health	Medications
Misc	MSDS		Pesticides/Herbicides	Physical Properties
Regulations	Structures		Usage	

Commentaires : on trouve donc une grande variété d'informations sur la molécule (propriétés physiques, notamment la température de fusion, problèmes de sécurité, application à la médecine, etc.) et, de plus, il y a possibilité d'avoir une visualisation 3D de la molécule.

Sans passer en revue toutes les informations recueillies, l'enseignant peut insister sur les plus pertinentes pour la classe de première (isomères, propriétés physiques et chimiques, etc.)

Remarque : la température de fusion a été mesurée au banc Kofler, avec un capillaire et un tube de Thiele, et avec un thermomètre au mercure (allant jusque 150° C dans un bain d'huile de silicone) puis avec de la simple huile d'olive ; dans les trois cas, on trouve exactement 122° C. Par contre, une étude expérimentale avec un capillaire et un thermomètre à affichage numérique a donné de très mauvais résultats.

A3 Du pétrole à la glycérine et au PVC

Objectifs

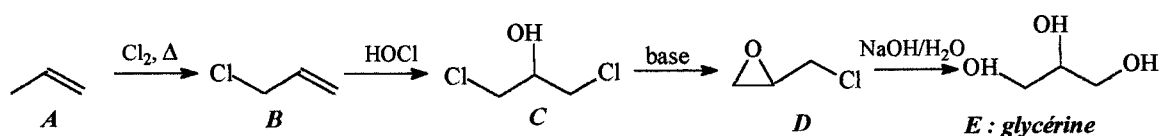
- Reconnaître des groupes caractéristiques.
- Utiliser à bon escient les termes addition, substitution, élimination.
- Se familiariser avec l'écriture topologique des molécules.
- Écrire l'équation d'une réaction de polyaddition.

À propos de la glycérine

Pendant des années, la production de glycérine a été également répartie entre glycérine naturelle (provenant de la saponification des graisses) et glycérine synthétique. La diminution de la production du savon a imposé une augmentation de la production en glycérine de synthèse. La glycérine est utilisée dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique, dans les industries du tabac, des cosmétiques et des peintures (résines glycérophtaliques) comme agent humectant, lubrifiant et/ou épaississant. Le trinitrate de glycérine est un explosif puissant : la nitroglycérine ; très sensible aux chocs, la nitroglycérine est « diluée » avec une terre siliceuse ou de la sciure de bois (dynamite).

Synthèse : procédé Shell, à partir du propène

Schéma de la synthèse en quatre étapes :



Questionnement possible

À partir du schéma de synthèse proposé :

1. Donner les formules semi-développées planes et les formules brutes des composés A à E.
2. À quelle famille de composé appartiennent les composés A et B ?
3. Entourer les groupes caractéristiques et les nommer dans les molécules B et E.
4. Expliquer par une phrase comment on passe de A à B, de B à C, de C à D et de D à E en employant le terme approprié : addition, substitution ou élimination.
5. Rechercher comment est synthétisé le propène (matière première et mise en œuvre) ?

À propos du PVC

Le polychlorure de vinyle est un polymère très utilisé dont les principales applications sont : tuyaux, profilés pour fenêtres, gainages de fils, blisters pharmaceutiques, etc.). Le chlorure de vinyle (chloroéthène) peut subir une polymérisation analogue à celle que subit l'éthylène.

Synthèse du chlorure de vinyle à partir de l'éthylène

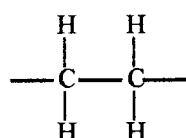
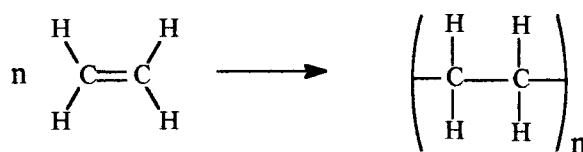
Le chloroéthène, appelé aussi chlorure de vinyle, est obtenu à partir de l'éthylène (ou éthène) en deux étapes :

- la première est la réaction de l'éthylène sur du chlorure d'hydrogène et du dioxygène, appelée oxychloration de l'éthylène. Il se forme majoritairement du 1,2-dichloroéthane et de l'eau, mais il est possible d'effectuer la chloration directe de l'éthylène ;
- la seconde est la décomposition par la chaleur (pyrolyse) du 1,2-dichloroéthène qui produit du chloroéthène et du chlorure d'hydrogène.

Questionnement possible

1. Écrire les formules topologiques puis développées des différentes molécules organiques citées dans cette synthèse.
2. Indiquer s'il s'agit d'une addition ou d'une élimination.
3. Par analogie avec le schéma de polymérisation de l'éthylène, donner le motif du polychlorure de vinyle.

Schéma de la polymérisation de l'éthylène



représente le motif du polyéthylène : groupement d'atomes qui se répètent un grand nombre de fois (n fois) pour donner un polymère (ou macromolécule).

Commentaire

Signaler qu'en chimie organique, on indique souvent, au-dessus de la flèche de transformation $A \rightarrow B$, les conditions expérimentales : réactifs utilisés, chauffage (symbolisé par Δ), etc.

TP3b Passage d'un alcool à un aldéhyde, une cétone et/ou un acide carboxylique

Ce TP comporte de nombreuses manipulations. On pourra répartir les expériences entre groupes d'élèves et procéder à une mise en commun des résultats en vue de leur exploitation.

Objectifs

- Initiation à la réactivité en chimie organique : l'oxydation des alcools.
- Illustration en chimie organique de réactions d'oxydoréduction.
- Utilisation des tests de reconnaissance des groupes caractéristiques aldéhyde et cétone pour identifier les produits obtenus par oxydation ménagée d'un alcool (défaut ou excès d'oxydant).
- Reconnaissance de la classe d'un alcool à partir des produits obtenus lors d'une oxydation ménagée.
- Apprentissage de l'évaluation des risques.

Prérequis

Connaître les différentes classes d'alcool.

Risques et sécurité

Les espèces chimiques pouvant présenter des dangers pour les hommes, les animaux ou la flore, portent sur leur emballage un pictogramme (code européen), une ou plusieurs phrases de risque (R) et des conseils de prudence (S).

Le tableau suivant donne la nature des risques particuliers (R) et les conseils de prudence (S) pour le butan-1-ol, le butan-2-ol, le 2-méthylpropan-2-ol, la butan-2-one et le butanal.

	butan-1-ol	butan-2-ol	2-méthylpropan-2-ol	butanal	butan-2-one
Risques particuliers	R : 10-22-37/38-41-67	R : 10/36/37-67	R : 11-20	R : 11	R : 11-36-66-67
Conseils de prudence	S : 7/9-13-26-37/39-46	S : 7/9-13-24/25-26-46	S : 9-16	S : 9-29-33	S : 9-16

Questionnement possible

Chercher la signification de ces codes et en déduire les précautions expérimentales à prendre pour réaliser des expériences avec ces espèces chimiques.

Quels pictogrammes correspondent à ces espèces chimiques ?

Données physico-chimiques

	M (g.mol ⁻¹)	Température de fusion sous 1,013 bar θ_{fus} (°C)	Température d'ébullition sous 1,013 bar $\theta_{éb}$ (°C)	Densité d	Solubilité dans l'eau à 20 °C
butan-1-ol		- 90	117,7	0,810	soluble
butan-2-ol		- 115	98	0,808	très soluble
2-méthylpropan-2-ol		25	83	0,775	très soluble
butanal		- 96	75	0,800	soluble
butan-2-one		- 87	80	0,805	très soluble
acide butanoïque		- 8	163,5	0,959	soluble

Questionnement préliminaire possible

1. Dans les conditions expérimentales de température et de pression, donner, en justifiant, l'état physique (solide, liquide ou gazeux) des espèces chimiques données dans le tableau ci-dessus.

2. Que faut-il faire généralement pour le 2-méthylpropan-2-ol avant de l'utiliser ?

3. Écrire les formules semi-développées et topologiques du butan-1-ol, du butan-2-ol, du 2-méthylpropan-2-ol, du butanal et de la butan-2-one. En déduire les formules brutes et les masses molaires de ces espèces. Compléter le tableau ci-dessus.

4. Préciser la famille à laquelle appartiennent les espèces du tableau ? Préciser la classe des alcools du tableau.

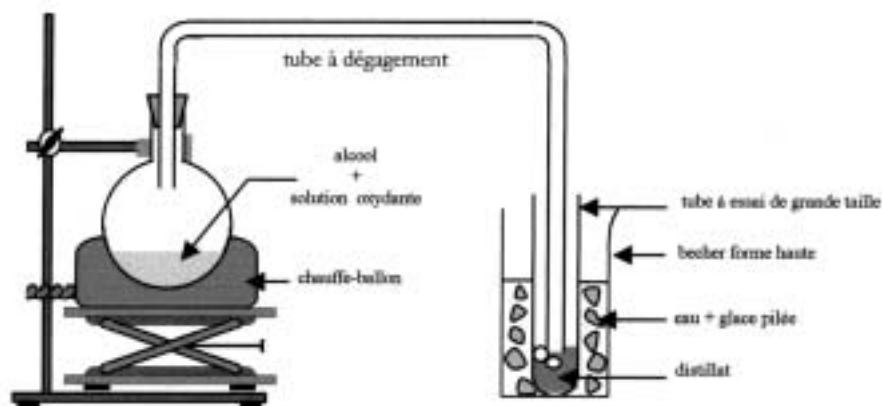
Oxydation ménagée des alcools en fonction de leur classe

A. Définition d'une oxydation ménagée

Contrairement à la combustion qui transforme le composé organique en dioxyde de carbone et en eau, une réaction d'oxydation ménagée conserve le squelette carboné de la molécule. Une oxydation ménagée est une oxydation douce tandis que la réaction de combustion est une oxydation brutale.

Dans ce TP, les alcools sont oxydés par une solution de permanganate de potassium, $K^+(aq) + MnO_4^-(aq)$, acidifiée par de l'acide sulfurique.

B. Oxydation des alcools primaires et secondaires, l'oxydant étant en défaut
Dispositif expérimental utilisé



Oxydation des alcools primaires, l'oxydant étant en défaut

Expérience 1

Dans le ballon, posé sur un anneau en liège, introduire, avec un entonnoir :

- 15 mL de la solution oxydante de permanganate de potassium $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu acide sulfurique à $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 5 mL de butan-1-ol.

Réaliser le dispositif expérimental schématisé ci-dessus.

Porter le mélange à ébullition très douce et recueillir le produit qui distille, dans le tube à essai, sur une hauteur de 3 cm environ.

Retirer le tube à dégagement du tube à essai pour éviter un retour dans le ballon avant d'arrêter le chauffage.

Observer la coloration du mélange réactionnel au bout de quelques minutes et conclure.

Caractérisation du produit d'oxydation obtenu

Prendre deux tubes à essai très propres.

- Dans le tube n° 1, contenant environ 1 mL de 2,4-dinitrophénylhydrazine (notée D.N.P.H. dans la suite), verser une dizaine de gouttes du distillat obtenu. Agiter le tube à essai, observer et conclure.

- Dans le tube n° 2, contenant environ 1 mL de réactif de Fehling, verser le reste du distillat obtenu et agiter le mélange obtenu. Placer le tube à essai dans un bain-marie contenant de l'eau chaude à environ 80°C . Observer s'il se forme un précipité rouge-brunâtre d'oxyde de cuivre(I) à l'interface des deux liquides. Conclure.

Le précipité rouge d'oxyde de cuivre(I), Cu_2O , formé à l'interface phase organique/phase aqueuse n'est pas toujours facilement visible ; il est donc difficile d'identifier de façon certaine la présence d'un aldéhyde avec le réactif de Fehling. C'est la raison pour laquelle il est proposé un test supplémentaire avec le réactif de Schiff dans le cas de l'oxydation d'un alcool primaire ou secondaire (oxydant en défaut ou en excès) (voir suite du protocole). Concernant le réactif de Schiff voir la note dans les commentaires.

Oxydation des alcools secondaires, l'oxydant étant en défaut

Expérience 2

Reprendre le protocole expérimental de l'expérience 1 avec, cette fois, 5 mL de butan-2-ol.

Caractérisation du produit d'oxydation obtenu

Refaire les mêmes tests caractéristiques de l'expérience 1 avec le distillat obtenu. Conclure.

Récapitulation des résultats expérimentaux et conclusion

Compléter le tableau suivant [(+) si le test est positif et (-) si le test est négatif].

Test réalisé sur le produit d'oxydation	D.N.P.H.	Réactif de Fehling	Produit d'oxydation obtenu
butan-1-ol			
butan-2-ol			

Conclure en généralisant à partir des résultats obtenus.

À quelle famille de composés conduit l'oxydation ménagée d'un alcool primaire et celle d'un alcool secondaire, lorsque l'oxydant est en défaut ?

Questionnement possible

- En précisant les deux couples oxydoréducteurs mis en jeu, écrire l'équation de la réaction d'oxydation ménagée d'un alcool primaire par une solution de permanganate de potassium en milieu acide sulfurique, l'oxydant étant en défaut.
- En précisant les deux couples oxydoréducteurs mis en jeu, écrire l'équation de la réaction d'oxydation ménagée d'un alcool secondaire par une solution de permanganate de potassium en milieu acide sulfurique, l'oxydant étant en défaut.
- Déterminer les quantités d'ions permanganate et de butan-1-ol qui ont été mises en présence dans le ballon réactionnel.
- Établir le tableau descriptif de l'état du système au cours de la transformation chimique réalisée et vérifier que l'oxydant est introduit en défaut.

C. Oxydation ménagée des alcools primaires et secondaires, l'oxydant étant en excès

Dispositif expérimental

L'oxydant étant cette fois en excès, réaliser l'oxydation à froid pour éviter l'oxydation brutale de l'alcool et la destruction de la chaîne carbonée.

L'expérience peut être faite dans un erlenmeyer muni d'un bouchon.

Oxydation des alcools primaires, l'oxydant étant en excès

Expérience 3

Dans l'erlenmeyer, introduire :

- 20 mL d'eau distillée avec une éprouvette graduée.
- 10 gouttes de butan-1-ol, avec une pipette graduée de 1 mL.
- 20 gouttes d'acide sulfurique concentré (mettre des gants et des lunettes).
- 15 mL d'une solution de permanganate de potassium environ $4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ avec une éprouvette graduée (solution saturée). L'addition de cette solution se fait en plusieurs fois et avec précaution.
- Fermer l'erlenmeyer avec un bouchon et agiter doucement à la main, le mélange pendant plusieurs minutes.
- Observer la couleur initiale du mélange et sa couleur finale.
- Conclure.

Caractérisation du produit obtenu

La solution restant colorée, il faut extraire le produit d'oxydation avec de l'heptane ou du cyclohexane avant de faire les tests de caractérisation.

- Verser environ 10 mL du mélange réactionnel dans un tube à essai et y ajouter 5 mL environ d'heptane ou de cyclohexane. Fermer le tube à essai avec un bouchon et agiter le mélange pendant deux minutes. Reposer le tube à essai, enlever le bouchon et attendre que les deux phases se séparent à nouveau. Ajouter éventuellement de l'eau distillée dans le tube à essai pour accélérer la séparation des phases.
- Prélever un petit volume de la phase organique supérieure (heptane ou cyclohexane) avec un compte-gouttes et effectuer les deux tests de caractérisation décrits dans l'expérience 1.
- Conclure.

Oxydation ménagée des alcools secondaires, l'oxydant étant en excès

Expérience 4

Reprendre le protocole expérimental de l'expérience 3 avec cette fois 10 gouttes de butan-2-ol.

Caractérisation du produit d'oxydation obtenu

Refaire les mêmes tests caractéristiques de l'expérience 1 avec le distillat obtenu.
Conclure.

Récapitulation des résultats expérimentaux et conclusion

Compléter le tableau suivant [(+) si le test est positif et (-) si le test est négatif].

Test réalisé sur le produit d'oxydation	D.N.P.H.	Réactif de Fehling	Produit d'oxydation obtenu
butan-1-ol			
butan-2-ol			

Conclure en généralisant à partir des résultats obtenus.

À quelle famille de composés conduit l'oxydation ménagée d'un alcool primaire et celle d'un alcool secondaire, lorsque l'oxydant est en excès ?

Questionnement possible

- Expliquer le rôle joué par l'heptane ou le cyclohexane.
- En précisant les deux couples oxydoréducteurs mis en jeu, écrire l'équation de la réaction d'oxydation ménagée d'un alcool primaire par une solution de permanganate de potassium en milieu acide sulfurique, l'oxydant étant en excès.
- En précisant les deux couples oxydoréducteurs mis en jeu, écrire l'équation de la réaction d'oxydation ménagée d'un alcool secondaire par une solution de permanganate de potassium en milieu acide sulfurique, l'oxydant étant en excès.
- Déterminer les quantités de matière en ions permanganate et en butan-1-ol qui ont été mises en présence dans le ballon réactionnel.

Estimer selon la pipette utilisée le volume des gouttes (avec une pipette graduée de 1 mL il faut 25 gouttes pour obtenir un volume de 1 mL de butan-1-ol).

- Établir le tableau descriptif du système au cours de la transformation chimique réalisée et montrer que l'oxydant est bien en excès.
- Connaissant les résultats de l'oxydation ménagée d'un alcool primaire lorsque l'oxydant est en défaut ou en excès, expliquer le protocole expérimental.
Pourquoi faut-il distiller le produit obtenu ?
Utiliser les données physico-chimiques du tableau.

D. Oxydation ménagée des alcools tertiaires

Expérience 5

- Mettre dans un tube à essai 1 mL de 2-méthylpropan-2-ol et 1 mL de la solution de permanganate de potassium $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en milieu acide sulfurique.
- Fermer le tube à essai avec un bouchon et agiter le mélange.
- Observer la coloration initiale et la coloration finale du mélange.

Conclusion

Que se passe-t-il lors de l'oxydation ménagée d'un alcool tertiaire ?

Conclusion générale

En généralisant les conclusions de l'oxydation ménagée des alcools, dire si la réactivité d'un alcool, vis-à-vis de l'oxydation, dépend de la position du groupe caractéristique hydroxyle -OH sur la chaîne carbonée ?

Commentaires

Lorsque l'oxydation ménagée de l'alcool primaire est réalisée avec l'oxydant en défaut, il faut extraire l'aldéhyde formé du milieu réactionnel ; en effet, la vitesse d'oxydation d'un aldéhyde étant plus grande que celle d'un alcool, en distillant l'aldéhyde, plus volatil que l'alcool primaire, on évite sa réaction d'oxydation en acide carboxylique. Le test à la D.N.P.H. doit s'effectuer en versant quelques gouttes du composé carbonylé dans la solution de D.N.P.H. et non l'inverse, car les précipités de 2,4-phénylhydrazone sont solubles dans les composés carbonylés.

Attention : la D.N.P.H. peut donner des précipités avec certains phénols et éthers-oxydes.

Note concernant le réactif de Schiff

Description du test

Dans un tube à essai contenant 1 mL du réactif de Schiff **préalablement refroidi dans un bain eau et glace pilée** verser une dizaine de gouttes du distillat obtenu. Agiter. Mettre le tube à essai dans le bain eau et glace pilée. Observer et conclure.

La réaction correspondant à la coloration, ou la décoloration du réactif de Schiff a lieu dans les deux sens ; elle peut être déplacée dans un sens ou dans l'autre indépendamment de la présence d'aldéhyde, ce qui rend l'emploi du réactif de Schiff délicat.

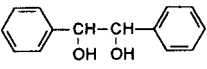
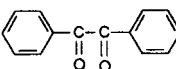
Sur le cédérom figure des compléments d'information concernant le réactif de Schiff.

TP4 Réaliser une synthèse au laboratoire

Dans la réalisation d'une synthèse au laboratoire en classe de première S, les techniques expérimentales pouvant être mises en œuvre sont la distillation, la décantation, le lavage et le séchage d'une phase organique, le séchage d'un solide et filtration sous vide. Les techniques de reflux, cristallisation et chromatographie couche mince, ont été vues en classe de seconde. Lors de chaque manipulation, on liste les compétences expérimentales et conceptuelles requises.

Synthèses proposées

Le cédérom annexé à ce document détaille quatre propositions de synthèses, récapitulées dans le tableau suivante.

Synthèse		Techniques de laboratoire	Test de reconnaissance du groupe caractéristique	Identification du produit obtenu	
1	alcool $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	alcène $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	Distillation Décantation Lavage Séchage d'une phase organique	Eau de dibrome	Température d'ébullition
	2-méthylbutan-2-ol	2-méthylbut-2-ène			
2	alcool $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH}$	cétone $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}$	Décantation Lavage Séchage d'une phase organique Recristallisation éventuelle ¹	DNPH	Selon l'équipement ² , température de fusion de la 2,4-dinitrophénylhydrazone après recristallisation
	octan-2-ol	octan-2-one			
3	cétone 	alcool 	Reflux Cristallisation Filtration sous vide Séchage d'un solide CCM	Test au DNPH positif sur la cétone de départ, négatif sur l'alcool synthétisé	CCM Selon l'équipement ² , température de fusion de l'hydrobenzoïne
	benzile	hydrobenzoïne			
4	alcool $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	composé chloré $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Décantation Lavage Séchage d'une phase organique Distillation	Solution de nitrate d'argent(I) (2 % en masse dans éthanol à 95)	Température d'ébullition
	2-méthylpropan-2-ol	2-chloro-2-méthylpropane			

Avant le TP : préparation

Il est possible de demander un travail préparatoire aux élèves, en leur donnant le document décrivant le protocole et présentant les schémas des montages expérimentaux. Ce travail préparatoire peut porter sur la partie instrumentale, mais aussi sur la compréhension de la manipulation guidée par des questions.

Exemples de questions ayant trait au principe

- À quelle famille chimique appartient chacun des réactifs et des produits ?
- Justifier les noms donnés aux espèces chimiques organiques intervenant dans la synthèse.

Exemples de questions ayant trait au protocole expérimental

- Commenter toutes les opérations mises en œuvre et indiquer le nom de la verrerie ou des instruments utilisés ainsi que les consignes de sécurité à respecter à chaque étape.
- Justifier une opération expérimentale (par exemple, une décantation) à l'aide des données physico-chimiques.
- À partir des données physico-chimiques, déterminer les quantités de matière de réactifs utilisés, identifier le réactif limitant et en déduire les quantités de matière de produits attendus.

1. La recristallisation est une technique délicate et relativement longue. Avec la recristallisation du produit obtenu, cette synthèse ne peut se faire en deux heures. L'enseignement décide s'il effectue ou non cette opération lors d'une autre séance de TP et s'organise en conséquence et en fonction de l'équipement du lycée. En effet, la mesure de la température de fusion au banc de Kofler ou à l'aide du tube de Thiele de la 2,4-dinitrophénylhydrazone recristallisée permet une identification du produit obtenu. Si le lycée n'est pas équipé, cette partie de la manipulation est à déconseiller. La recristallisation n'est pas une compétence exigible en première S.

2. Pour caractériser l'espèce synthétisée, il est proposé, si le lycée est équipé, une mesure de sa température de fusion au banc de Kofler ou à l'aide du tube de Thiele. Cette mesure peut être remplacée par une CCM. L'achat d'un banc de Kofler, si le lycée n'en dispose pas, n'est donc pas nécessaire.

- Donner la méthode permettant de déterminer le rendement de la synthèse en produit brut puis en produit purifié.

Au cours du TP : l'accent est mis sur la manipulation et les compétences expérimentales à acquérir

Le travail de préparation ayant déjà permis de s'approprier le protocole, l'activité peut alors être centrée sur la gestuelle, la sécurité, la réalisation des montages, l'observation et la mise en œuvre des mesures nécessaires au calcul du rendement et à l'identification du produit obtenu. Les élèves ont alors le temps de calculer leurs rendements et les comptes rendus peuvent être relevés.

Compétences expérimentales

- Agir en suivant un protocole.
- Respecter les consignes de sécurité pour la manipulation et pour la récupération des déchets.
- Reconnaître, choisir et utiliser un matériel (verrerie).
- Exprimer un résultat avec le nombre de chiffres significatifs compatibles avec les conditions de l'expérience (masse, quantité de matière, rendement).
- Analyser les résultats expérimentaux et les confronter à des résultats théoriques (température d'ébullition, de fusion, par exemple).

À l'issue du TP : mise en commun et exploitation

Une correction en classe peut apporter des compléments d'informations. Elle peut être aussi l'occasion d'exercer l'esprit critique et de faire rechercher les causes de pertes de produit conduisant à un rendement médiocre.

Une évaluation écrite autour d'un protocole analogue illustrant un autre passage d'un groupe caractéristique à un autre peut être faite ultérieurement en suivant le canevas du travail préparatoire, et éventuellement en donnant les résultats expérimentaux (mesures) pour qu'une exploitation puisse être menée.

Annexes

1. Nomenclature

Limites

- Alcanes comportant une chaîne de 6 atomes de carbone au plus.
- Composés ne comportant qu'un groupe caractéristique ou qu'une liaison double carbone-carbone.

Alcanes

- La chaîne linéaire la plus longue est déterminée, c'est la chaîne principale qui identifie l'alcane.

n	nom
1	Méthane
2	Éthane
3	Propane
4	Butane
5	Pentane
6	Hexane

Noms des six premiers alcanes linéaires :

- Les groupes alkyles (groupes substituants) sont identifiés et nommés.

Groupe	Nom usuel du groupe	Nom systématique	
		Groupe	Substituant
CH_3-	/	Méthyle	Méthyl-
CH_3-CH_2-	/	Éthyle	Éthyl-
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	/	Propyle	Propyl-
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isopropyle *	1-méthyléthyle	1-méthyléthyl-

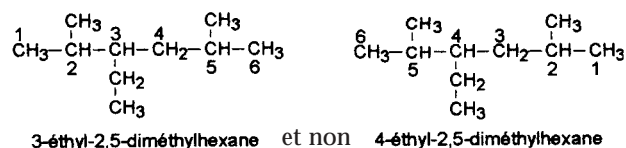
* Nom usuel de préférence.

– La chaîne principale est numérotée afin que le chiffre obtenu par l'ensemble des indices soit le plus bas, et les groupes substituants sont classés par ordre alphabétique sans tenir compte des préfixes multiplicatifs.

L'ensemble des indices le plus bas est celui qui, comparé à un autre ensemble d'indices, chacun classé par ordre croissant (indépendamment de la nature des substituants), présente l'indice le plus bas au premier point de différence :

soit sur cet exemple (2,3,5)

au lieu de (2,4,5)



Préfixes multiplicatifs

1	mono	3	tri
2	di	4	tétra

Alcènes

La présence d'une double liaison est indiquée en remplaçant la terminaison « -ane » du nom de l'alcane par la terminaison « -ène ».

L'indice le plus bas possible est attribué à la double liaison, $\overset{5}{\text{C}}\text{H}_3-\overset{4}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{3}{\text{C}}\text{H}=\overset{2}{\text{C}}\text{H}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3$ et seul l'indice le plus bas des deux atomes de la liaison double est cité.

pent-2-ène

Composés dont la chaîne porte un groupe caractéristique

La méthode comporte les étapes successives suivantes :

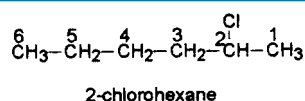
- identification du groupe caractéristique (–COOH, >CO, –OH, –NH₂, –X) qui est désigné par un suffixe sauf dans le cas des composés halogénés où le groupe caractéristique est nommé par un préfixe ;
- détermination de l'alcane qui correspond à la chaîne carbonée la plus longue portant le groupe caractéristique ;
- numérotation de la chaîne carbonée de l'alcane ; le sens de la numérotation est tel que le groupe caractéristique est affecté du plus petit indice ;
- identification des groupes alkyles ;
- préfixes classés dans l'ordre alphabétique.

Composés halogénés

Les noms substitutifs sont formés en plaçant les préfixes : chloro-, bromo-, devant le nom de l'alcane.

Groupe caractéristique désignés par des préfixes

Famille de composés	Groupe caractéristique	Préfixe
chlorure d'alkyle	–Cl	chloro-
bromure d'alkyle	–Br	bromo-

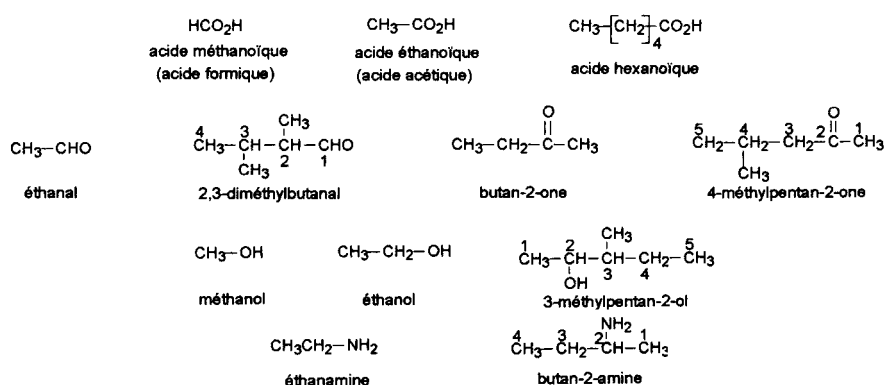


Alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines primaires

Suffixes utilisés pour désigner les groupes caractéristiques au programme

Famille de composés	Groupe caractéristique	Suffixe
Acide carboxylique	–COOH	Acide ...-oïque
Aldéhyde	–CHO	-al
Cétone	>CO	-one
Alcool	–OH	-ol
Amine primaire	–NH ₂	-amine

L'atome de carbone du groupe caractéristique porte le numéro 1 dans le cas de l'acide carboxylique et de l'aldéhyde.



Référence bibliographique

PANICO R., RICHER J.-C., *Nomenclature UICPA des composés organiques*, Masson, 1994.

2. Bibliographie

⋮ Sécurité au laboratoire de chimie, éléments de bibliographie, adresses, sites

Ouvrages, articles de revues

- *Document d'accompagnement de chimie de la classe de seconde*, CNDP, réf. 755A0037, septembre 2000.
- *BUP*, numéro spécial sécurité, décembre 2000.
- *Le Laboratoire de chimie : risques et prévention* (1999), CRDP de Franche Comté, réf. 250B154.
- MARTEL B., *Guide d'analyse du risque chimique*, Dunod, 1999.
- PICOT A., GRENOUILLET P., *La Sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie*, Édition Technique et Documentation, 1992.
- BEAUDOIN G.-J., CHAVANNE M., FLAMAND E., JULLIEN A., *Chimie organique expérimentale*, Belin, 1986 (en introduction : informations sur la sécurité, puis sur les techniques de laboratoire).

Logiciel

- *Séculchimie*, connaître les risques, manipuler en sécurité et préserver l'environnement, CRDP de l'académie de Grenoble, collection « Banques pédagogiques », 2000.

Deux organismes

- L'Institut national de recherche et de sécurité (INRS), 30, rue Olivier-Noyer, 75680 Paris Cedex 14. Tél. : 01 40 44 30 00 ; www.inrs.fr
Brochures et dépliants, affiches, films et vidéos, revues, cédéroms.
- L'Observatoire national de la sécurité des établissements scolaires et d'enseignement supérieur (ONESS) ; www.education.gouv.fr/syst/ons

Un document : *Sécurité dans les établissements d'enseignement, questions juridiques*, est disponible sur demande (avril 1997).

Une plaquette : *La Prévention du risque chimique dans les établissements secondaires*, est diffusée gratuitement.

Écrire à : ONESS, 61-65, rue Dutot, 75732 Paris Cedex 15. Tél. : 01 55 55 70 73

Sites

Il existe de nombreux sites donnant des informations sur la sécurité, le risque chimique, etc., en particulier les sites académiques de Nancy et Nouméa, très documentés.

www.ac-nancy.fr

www.ac-noumea.nc/physique-chimie/secucadre.htm

Bibliographie générale

- WEISSERMEL K. Arpe, Chimie organique industrielle, De Boeck Université, 1999.
- VIGNES J.-L., ANDRÉ G., KAPALA F., *Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux*, Centre de ressources pédagogiques en chimie, 7^e édition, 1998.
- BLANCHARD-DESCE M., FOSSET B., GUYOT F., JULLIEN L., PALACINI S., *Chimie organique*, Hermann, 1987.
- BEAUDOIN G.-J., CHAVANNE M., FLAMAND E., JULLIEN A., Chimie organique expérimentale, Belin, 1986.

Sites Internet polymères et matières plastiques

- Syndicat des producteurs de matières plastiques : www.smpm.proplast.org (statistiques, utilisations, informations professionnelles)
- Macrogalleria : www.psrc.usm.edu/macrog (cours en ligne sur les polymères)
- Polymer-search de Rapra Technology : www.polymer-search.com (informations commerciales)

Histoire de la chimie organique

Il n'existe pas, à notre connaissance, d'ouvrages permettant de sélectionner des textes directement utilisables pour une histoire de la chimie organique. Le document d'accompagnement de la classe de seconde ouvrirait des piste de réflexion sur les techniques dans la partie : *Entrées historiques*. Il est possible de s'y reporter.

Quelques ouvrages d'accès assez facile en histoire des sciences

- AFTALION F., *Histoire de la chimie*, Masson, 1988 (point de vue industriel surtout. Utile pour la période XIX^e-XX^e. Épuisé mais disponible dans de nombreuses bibliothèques).
- DAUMAS M., *Histoire générale des techniques*, PUF, réédité récemment en format poche.
- JACQUES J., *La Molécule et son Double*, Hachette, 1992.
- JACQUES J., *Un chimiste au passé simple*, Odile Jacob, 2000.
- TATON R., *Histoire générale des sciences*, PUF, réédité en format poche récemment, trois tomes, quatre volumes.
- VIDAL B., *Histoire de la chimie*, PUF, coll. « Que sais-je ? » n° 35, 2^e éd., 1998.

L'énergie au quotidien – La cohésion de la matière et les aspects énergétiques de ses transformations

Une proposition de progression pour la partie III

Durée indicative	Contenus	Activités possibles
1 à 3 CE 1 ou 2 TP	<p>La cohésion de la matière : Aspects énergétiques d'une transformation chimique.</p> <p>Les transformations de la matière Applications des effets thermiques au quotidien ; aspects énergétiques et conséquences sur l'environnement.</p>	<p>A1 Énergie de liaison et transferts thermiques au cours d'une réaction chimique</p> <p>TP1 Estimation des ordres de grandeur des énergies de cohésion dans des assemblages de molécules et dans des associations d'atomes dans des molécules isolées</p> <p>A2 À propos des pompes à chaleur et/ou d'une visite d'usine ou de site : une recherche documentaire ou une activité TICE</p>
1 CE	Évaluation de la partie III	

2 à 4 CE (1 heure de cours de chimie chaque semaine)
1 ou 2 TP (2 heures par quinzaine)

Limites du programme

Cette partie ne doit pas donner lieu à des développements énergétiques sur les liaisons carbone-carbone (simple, double ou triple). Seule une comparaison d'ordre de grandeur des énergies de liaisons peut être donnée.

Attention à ne pas introduire de vocabulaire supplémentaire : chaleur latente molaire de vaporisation-exothermique-endothémique-athermique.

Projet ADEME – GEPS physique-chimie

Une collaboration a été mise en place avec l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie) pour la création d'un cédérom dont l'objectif est de donner à l'enseignant de physique et de chimie, mais aussi de SVT, des informations sur les questions d'énergie liées à l'environnement en vue de cette partie du programme de première S, mais aussi des TPE et des « Aspects énergétiques et enjeux planétaires » de la classe de première L (le cédérom sera disponible courant 2002 et les lycées en seront informés).

A1 Énergie de liaison et transferts thermiques au cours d'une réaction chimique

Objectifs

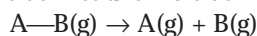
Lecture et exploitation d'un document en vue de :

- définir l'énergie de liaison covalente ;
- utiliser les énergies de liaison pour estimer l'ordre de grandeur du transfert thermique entre le système chimique et le milieu extérieur au cours d'une réaction chimique mettant en jeu des espèces chimiques à l'état gazeux.

N.B. - Cette activité permet de préparer le TP proposé page suivante, « Estimation des ordres de grandeurs des énergies de cohésion dans les assemblages de molécules et dans des associations d'atomes dans des molécules isolées ».

Document

- Pour une **molécule diatomique AB**, l'énergie de liaison A—B, notée D_{AB} , est l'énergie qu'il faut fournir à une mole de molécule AB prise à l'état gazeux à 25° C, pour dissocier ses atomes et obtenir une mole de A et une mole de B à l'état gazeux à 25° C.



- Pour une **molécule polyatomique**, on peut considérer que l'énergie nécessaire à la dissociation de tous les atomes qui constituent une mole de molécule est égale à la somme des énergies de liaison D_{AB} de chaque liaison.

Énergies moyennes de liaison covalente à 25° C

Liaison	Énergie de liaison kJ.mol ⁻¹
C—H	415
C—C	345
C=C	609
C—O	357
H—H	432
O—H	462
O=O	493
C=O	803

- L'énergie qu'il faut **apporter** à une mole de molécules de méthane à l'état gazeux, pour les dissocier en leurs atomes constitutifs à l'état gazeux $CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g)$ est de : + **1 660 kJ**. Cette valeur correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour rompre 4 moles de liaison C—H, soit : + $4D_{C-H}$.
Par convention, l'énergie fournie à un système est affectée du signe plus : +.
- L'énergie **libérée** lors de la formation d'une mole de molécules de méthane à l'état gazeux, à partir de leurs atomes constitutifs à l'état gazeux $C(g) + 4H(g) \rightarrow CH_4(g)$, est de : - **1 660 kJ**. Cette valeur correspond à l'énergie libérée par la formation de 4 moles de liaisons C—H, soit : - $4D_{C-H}$.
Par convention, l'énergie libérée par un système est affectée du signe : -.

Questionnement possible

Ces questions portent sur les énergies mises en jeu pour des espèces chimiques à l'état gazeux et à 25° C.

1. Quelle est l'énergie nécessaire à la dissociation :
 - d'une mole de molécules de méthane ?
 - d'une mole de molécules d'eau ?

L'énergie nécessaire à la dissociation d'une mole de molécules de méthane est :

$$4D_{C-H} = + 1\,660 \text{ kJ.}$$

L'énergie nécessaire à la dissociation d'une mole de molécules d'eau est :

$$2D_{O-H} = + 924 \text{ kJ.}$$

2. Quelle est l'énergie libérée par la formation :

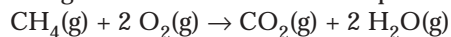
– d'une mole de molécules de méthane à partir d'atomes dissociés ?

– d'une mole de molécules d'eau à partir d'atomes dissociés ?

L'énergie libérée par la formation d'une mole de molécules de méthane est de -1 660 kJ.

L'énergie libérée par la formation d'une mole de molécules d'eau est de -924 kJ.

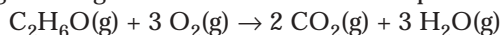
3. Quelle est l'énergie échangée lors de la combustion complète d'une mole de méthane ?



$$E = 4D_{\text{C-H}} + 2D_{\text{O=O}} - 2D_{\text{C=O}} - 4D_{\text{O-H}}$$

E = - 758 kJ; donc l'énergie est libérée.

4. Quelle est l'énergie échangée lors de la combustion complète d'une mole d'éthanol ?



$$E = D_{\text{C-C}} + 5D_{\text{C-H}} + D_{\text{C-O}} + D_{\text{O-H}} + 3D_{\text{O=O}} - 4D_{\text{C=O}} - 6D_{\text{O-H}}$$

E = - 1 266 kJ; donc l'énergie est libérée.

5. Quelle est l'ordre de grandeur de l'énergie libérée par la combustion complète de 2,0 g d'alcool à brûler, ce dernier étant constitué principalement d'éthanol ?

1 mole d'alcool, soit 46 g, libère 1 266 kJ; donc 2,0 g en libère $\frac{1266 \cdot 2}{46} = 55$ kJ.

Données : masses molaires atomiques en g.mol⁻¹ : M(C) = 12, M(H) = 1, M(O) = 16.

TP1 Estimation des ordres de grandeurs des énergies de cohésion dans des assemblages de molécules et dans des associations d'atomes dans des molécules isolées

Objectifs

L'objectif général est de donner des éléments d'information aux élèves de première scientifique sur les problèmes de consommation de combustibles et de rejets gazeux lors d'une combustion.

Les objectifs spécifiques sont :

- Estimer l'énergie de cohésion entre molécules d'eau liquide (assemblages de molécules) et dans des molécules d'éthanol (associations d'atomes) en vue de comparer les ordres de grandeur de ces énergies¹.
- Déterminer la masse d'alcool à utiliser et le volume de dioxyde de carbone libéré par sa combustion si l'on désire utiliser ce combustible pour faire bouillir entièrement un litre d'eau.
- Utiliser les énergies moyennes de liaison fournies dans les tables pour exprimer les résultats expérimentaux en utilisant correctement les chiffres significatifs. Déterminer l'origine des pertes thermiques.

Il est important de souligner que cette manipulation n'a pas d'objectifs quantitatifs stricts. Il s'agit d'estimer l'ordre de grandeur des énergies de cohésion dans des assemblages de molécules et dans des associations d'atomes dans des molécules isolées. Il faut être conscient que des investigations expérimentales permettant d'obtenir des résultats précis seraient hors de proportions avec les moyens techniques dont disposent les lycées. Le matériel mis en œuvre est donc très simple, à la mesure des résultats attendus. Ce TP peut être préparé par l'activité 1.

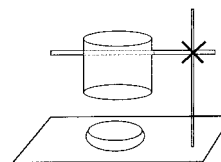
Matériel et produits

- Alcool à brûler
- Balance au décigramme
- Thermomètre (gradué de -10°C à +110°C)

1. Énergie de cohésion dans des assemblages de molécules (liquides ou solides moléculaires) : liaison hydrogène et/ou liaison de Van der Waals.

Énergie de cohésion dans des associations d'atomes dans des molécules isolées (prises à l'état gazeux) : liaison covalente (dans les molécules), liaison métallique (dans les métaux), etc. La liaison covalente a été introduite en classe de seconde.

- Boîte d'aluminium, de type alimentaire par exemple (diamètre 8 à 9 cm, hauteur 4 à 5 cm), percée dans la partie haute de deux trous symétriques permettant le passage d'une tige de verre
- Coupelle de verre Pyrex
- Support métallique et noix de serrage



Premier objectif

Estimer l'énergie de cohésion entre molécules d'eau liquide (assemblages de molécules) et dans des molécules d'éthanol (associations d'atomes) en vue de comparer les ordres de grandeur de ces énergies.

Estimer l'énergie de cohésion entre molécules d'eau liquide

Dans cette manipulation, l'objectif est de déterminer l'ordre de grandeur de l'énergie de cohésion dans des assemblages de molécules d'eau liquide, en estimant l'énergie thermique à fournir pour la faire passer de l'état condensé liquide (molécules rapprochées) à l'état gazeux (molécules éloignées les unes des autres). Il s'agit donc de mesurer l'énergie transférée par chauffage lors de l'ébullition de l'eau¹. L'énergie fournie aux molécules d'eau subissant cette transformation provient de la combustion de l'éthanol.

Proposition de démarche expérimentale

Dans une première expérience, nous utiliserons 2 grammes d'alcool à brûler pour chauffer 100 grammes d'eau d'une température θ_0 à la température θ_f .

Dans une deuxième expérience, à nouveau 2 grammes d'alcool à brûler, c'est-à-dire la même source d'énergie, sont utilisés pour faire bouillir une certaine quantité d'eau prise à la température initiale de 100° C, à ébullition commençante. L'énergie fournie par la combustion de l'alcool sert alors, aux pertes près, à compenser l'énergie de cohésion entre les molécules d'eau liquide dans une masse m d'eau liquide.

Par le calcul, connaissant l'énergie reçue par 100 grammes d'eau liquide pour son échauffement et la masse m d'eau que l'on peut vaporiser avec la même source d'énergie, il est possible d'accéder à l'ordre de grandeur de la chaleur transférée lors de l'ébullition de l'eau.

• *Expérience 1*

Peser 2,0 g d'alcool à brûler dans une coupelle de verre et s'en servir pour faire chauffer 100 g d'eau placés, à la température initiale de 10° C, dans le récipient métallique.

On se rend compte aisément des pertes d'énergie thermique, essentiellement par les gaz chauds de combustion.

Soit Q_p la perte thermique.

Soit Q_{te} l'énergie thermique effectivement transférée à l'eau.

Soit Q_a l'énergie thermique effectivement « libérée » par la combustion de 2 g d'alcool.

$$Q_a = Q_p + Q_{te}$$

Repérer la température avant et après la combustion totale des 2 g d'alcool.

L'expérience 1 a donné une élévation de température de 60,5° C.

• *Expérience 2*

Dans le même récipient métallique, faire chauffer 30 g d'eau environ (la masse doit être connue précisément) jusqu'à l'ébullition commençante (il est possible d'utiliser un thermomètre pour repérer cette ébullition que l'élève a du mal à apprécier et confond avec le dégagement d'air dissous qui précède). Cette première étape est réalisée en utilisant un bec électrique ou un bec bunsen. Dès que l'ébullition commence, déplacer le récipient métallique (en le soulevant par la tige de verre), pour le porter au-dessus d'une coupelle de verre contenant 2 g d'alcool à brûler. Faire bouillir une partie de l'eau grâce à la combustion de l'alcool. Lorsque l'alcool est consommé, refroidir le récipient métallique dans un bain froid puis peser le récipient après l'avoir soigneusement séché. Par différence, la masse m d'eau vaporisée est déterminée. Les pertes d'énergie thermique sont aisément perceptibles.

1. Ce qui représente, rapporté à l'unité de quantité de matière, la chaleur latente molaire de vaporisation (ne pas introduire ce vocabulaire avec les élèves).

Soient Q'_p ces pertes (voisines de celles de la première expérience).
 Soit Q_{eb} l'énergie effectivement transférée à l'eau pour compenser l'énergie de cohésion dans les assemblages de molécules au cours de l'ébullition.
 Soit Q_a l'énergie effectivement « libérée » par la combustion de l'alcool.

$$Q_a = Q'_p + Q_{eb}$$

L'expérience 2 a conduit à une masse d'eau vaporisée de 13,0 g.

Exploitation des résultats

L'expérience 1 a conduit à une élévation de température de 60,5° C. En utilisant le fait qu'il faut 4,18 kJ pour élever de 1° C une masse de 1 kg d'eau, l'apport d'énergie est théoriquement égal à :

$$Q_{te} = 0,100 \times 4,18 \times 60,5 = 25,3 \text{ kJ (en conservant trois chiffres significatifs).}$$

Les deux égalités précédentes, $Q_a = Q'_p + Q_{te}$ et $Q_a = Q'_p + Q_{eb}$ permettent de calculer l'énergie nécessaire à l'ébullition de 13 g d'eau. Les pertes d'énergie sont considérées, dans le cadre de ce travail sur des ordres de grandeur, comme identiques dans les deux expériences (l'énergie emportée par les gaz brûlés est la même et l'énergie perdue pour vaporiser l'éthanol est la même).

D'où : $Q_{te} \approx Q_{eb}$

$Q_{eb} \approx 25 \text{ kJ}$ pour 13 g d'eau, soit une énergie rapportée à une mole voisine de :

$$\frac{26}{n(\text{eau})} = \frac{26 \cdot 18}{13} = 36 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La littérature donne une valeur de 41 kJ.mol⁻¹.

Estimer l'énergie de cohésion dans des molécules d'éthanol (associations d'atomes) et comparer les ordres de grandeur des énergies de cohésion dans des associations d'atomes dans des molécules isolées et dans des assemblages de molécules

Dans un second temps, en comparant les quantités de matière d'éthanol brûlé (rupture de la cohésion) et d'eau vaporisée (rupture de cohésion dans des assemblages de molécules), il est possible d'accéder à l'ordre de grandeur sous-estimé de l'énergie de cohésion dans des associations d'atomes dans des molécules d'éthanol.

L'alcool à brûler utilisé est considéré comme de l'éthanol pur et suffit pour réaliser cette expérience, compte tenu qu'il s'agit seulement d'une estimation.

En utilisant le résultat de l'expérience 1, il est possible de calculer l'énergie récupérable, dans les conditions expérimentales choisies, à l'issue de la combustion d'une mole d'éthanol.

$$\frac{25,3}{n(\text{thanol})} = Q_a = \frac{25,3 \cdot 16}{2} = 582 \text{ kJ/mol.}$$

Q_a correspond à l'énergie mise en jeu lors de la combustion de l'éthanol gazeux. Ainsi, sans tenir compte des pertes, la quantité d'énergie libérée par une mole d'alcool par combustion (rupture et réarrangement de liaisons covalentes) est au moins égale à 582 kJ. La quantité d'énergie nécessaire pour détruire la cohésion dans des assemblages de molécules dans une mole d'eau est au minimum dix-sept fois plus faible que l'énergie libérée par la combustion d'une mole d'alcool.

Deuxième objectif

Déterminer la masse d'alcool à utiliser et le volume de dioxyde de carbone libéré par sa combustion si l'on désire utiliser ce combustible pour faire bouillir entièrement un litre d'eau.

Il est possible, par un calcul à partir des résultats de l'expérience, de déterminer la masse d'alcool nécessaire à l'ébullition d'un litre d'eau initialement à 20° C et d'en déduire, grâce à l'équation de la réaction, le volume de dioxyde de carbone produit.

Masse d'alcool nécessaire à l'ébullition d'un litre d'eau

– Avec 2 g d'alcool à brûler, il est possible de fournir 25 kJ par combustion complète, dans les conditions expérimentales choisies.

L'échauffement d'un litre d'eau, de 20 à 100° C en exige $1,0 \times 80 \times 4,18 = 3,3 \cdot 10^2$ kJ environ.

Cette énergie peut être fournie par la combustion de $\frac{330 \cdot 2}{25,3} \approx 26$ g d'alcool.

– Avec 2 g d'alcool à brûler, il est possible de faire bouillir 13 g d'eau, dans les conditions expérimentales choisies.

L'ébullition d'un litre d'eau, initialement à 100° C utiliserait, dans les mêmes conditions, la combustion de $\frac{1000 \cdot 2}{13} \approx 154$ g d'alcool.

– Au total, près de 180 g d'alcool à brûler sont nécessaires pour l'ébullition complète d'un litre d'eau, à la température initiale de 20° C.

Volume de dioxyde de carbone dégagé lors de cette combustion

L'équation de combustion complète de l'éthanol en dioxyde de carbone et eau montre que la combustion d'une mole d'éthanol conduit à deux moles de dioxyde de carbone.

La combustion de 180 g d'éthanol conduit donc à $\frac{180 \cdot 2}{46} = 7,80$ moles de dioxyde de carbone, soit, à 25° C et une atmosphère, $24,4 \times 7,80 \approx 187$ litres de dioxyde de carbone.

Troisième objectif

Utiliser les énergies moyennes de liaison fournies dans les tables pour exprimer les résultats en utilisant correctement les chiffres significatifs. Déterminer l'origine des pertes thermiques.

L'utilisation des énergies de liaison permet de retrouver les ordres de grandeur des valeurs précédemment obtenues, d'estimer les pertes thermiques et de réfléchir sur les causes de ces pertes (vaporisation de l'éthanol, échauffement des récipients, pertes vers l'extérieur par les gaz de combustion et les liquides chauffés).

La réaction de combustion a pour équation :



Liaisons rompues :

5 liaisons C—H, 1 liaison C—C, 1 liaison C—O, 1 liaison O—H,
3 liaisons O=O, soit $5 \times 415 + 345 + 357 + 462 + 3 \times 493 = + 4718$ kJ

Liaisons formées :

4 liaisons C=O, 6 liaison O—H, soit $- 4 \times 803 - 6 \times 462 = - 5984$ kJ.

Énergie « récupérable » par la combustion d'une mole d'éthanol : 1 266 kJ.

La mesure donne 580 kJ, soit environ 50 % de la valeur calculée. (cf. 1, question 4).

Conclusion

Ces expériences montrent que les énergies potentielles « contenues » dans la cohésion des associations d'atomes dans des molécules isolées et dans la cohésion des assemblages de molécules différent d'au moins un ordre de grandeur.

Elles peuvent faire l'objet d'une séance de TP construite à partir d'un questionnement.

Elles permettent une approche de la calorimétrie et des grandeurs calorimétriques alors que ce thème n'est plus abordé en physique.

Elles permettent :

- des calculs utilisant les énergies de liaison ;
- une confrontation entre les valeurs mesurées et les valeurs trouvées dans les tables ;
- de réaliser des moyennes de résultats sur plusieurs groupes d'élèves et de discuter des chiffres significatifs pour l'expression des résultats.

Elles permettent l'ouverture du débat sur la pollution atmosphérique, l'effet de serre, le réchauffement de la planète, les ressources énergétiques, les sources de remplacement, etc.

A2 À propos des pompes à chaleur

Aspect énergétique et effets thermiques associés aux changements d'état
Quelques applications au quotidien des effets thermiques

Le programme limite les applications à traiter aux domaines du chauffage et du transport. Un type d'installation de chauffage, la pompe à chaleur, met en jeu un dispositif dont le principe de fonctionnement est le même que celui des réfrigérateurs. Dans ce document, la description et l'analyse du fonctionnement des réfrigérateurs permettent un prolongement vers la pompe à chaleur.

Principe des réfrigérateurs en continu à compression

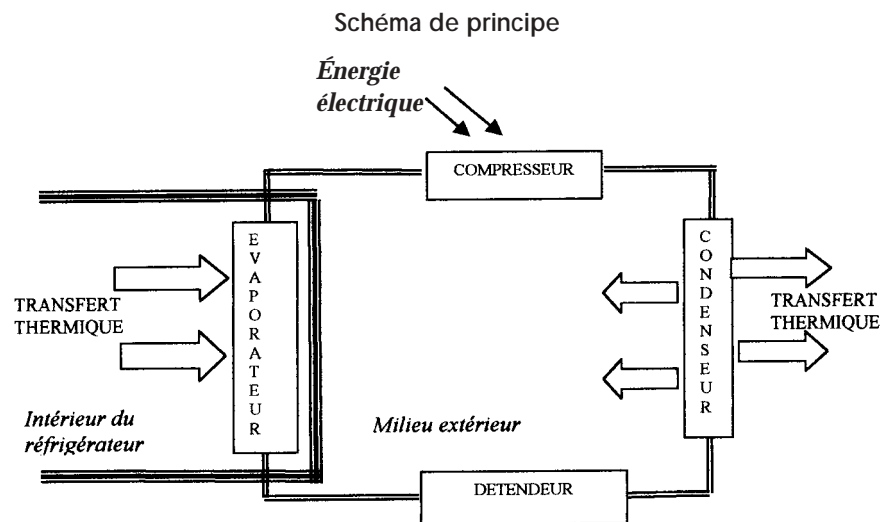
Pré-requis

Un système, siège d'une évaporation, reçoit de l'énergie du milieu extérieur; ce dernier est le siège d'une diminution de température. La température d'ébullition, d'une espèce chimique pure, augmente lorsque la pression augmente.

Description

Un fluide, traditionnellement un dérivé fluorochloré du méthane ou de l'éthane (dit CFC), circule dans un circuit étanche. Ce système (**circuit + fluide**) est en contact :

- avec l'intérieur de l'enceinte frigorifique où, **au niveau de «l'évaporateur», il absorbe de l'énergie.** À ce niveau, le système est à basse pression ; la température d'ébullition du fluide est basse (par exemple : -6°C) et le système est le siège d'une évaporation : **il reçoit de l'énergie de l'intérieur du réfrigérateur** où les denrées se refroidissent ;
- avec le milieu extérieur où, **au niveau du «condenseur», il libère l'énergie absorbée** à l'intérieur du réfrigérateur. À ce niveau, la pression est plus élevée, la température d'ébullition du fluide est plus haute (par exemple 30°C) et le système est le siège d'une condensation : **il cède de l'énergie au milieu extérieur.**



Questionnement possible

1. Compléter le schéma en indiquant le sens de circulation du fluide dans le circuit.
2. Quel est le rôle du compresseur ? Du détendeur ?
3. Colorier le circuit en bleu lorsque le fluide est à l'état liquide, en jaune lorsque le fluide est à l'état vapeur (gaz). Hachurer la partie du circuit dans laquelle le fluide se trouve sous pression élevée.
4. Observer l'arrière d'un réfrigérateur ; reconnaître le condenseur (siège d'un transfert thermique vers l'extérieur), le compresseur, le détendeur.
5. Comment expliquer la formation de givre sur l'évaporateur ? Quel changement d'état aboutit à la formation de givre ? Comment diminuer la formation du givre ?
Quels sont les inconvénients liés au givrage de l'évaporateur ?

6. Quel est l'organe consommateur d'énergie dans ce dispositif? De quelle forme d'énergie s'agit-il?
7. Peut-on imaginer un réfrigérateur fonctionnant sans énergie électrique?
8. La consommation d'énergie d'un réfrigérateur est liée au fonctionnement (apport énergétique extérieur) du compresseur ; quels sont les facteurs qui influent sur cette consommation d'énergie (quantité de denrées stockées ; température d'introduction des denrées ; température extérieure ; étanchéité de l'isolation thermique de l'enceinte (joint de porte, en particulier) ; fréquence et durée d'ouverture de la porte) ?
9. Calculer, à partir des informations données dans une notice, la durée effective moyenne journalière (pour une utilisation normale) de fonctionnement du compresseur (il ne se met en route que lorsque la température dans l'enceinte frigorifique atteint une valeur maximale fixée; il s'arrête lorsque la température est suffisamment redescendue).

*N.B. – Informations dans une notice. Puissance du moteur : 120 watts.
Consommation moyenne quotidienne : 1,2 kWh/jour.*

Autour des CFC

Les **CFC** (chlorofluorocarbones) ont été utilisés comme fluides cryogéniques. Ils sont interdits depuis le 1^{er} janvier 1995 mais sont encore présents dans 75 % des installations frigorifiques actuelles. Les hydrochlorofluorocarbures (**HCFC**) ont, dans une première phase, remplacé les CFC. Ils sont peu gourmands en énergie, peu toxiques, économiques et sans danger pour l'utilisateur. Les pouvoirs publics et l'industrie ont soutenu leur utilisation au niveau mondial dans des applications qui répondent à des besoins environnementaux et sociétaux importants.

Mais après étude approfondie, les HCFC sont en voie de remplacement ; selon une réglementation européenne du 29 juin 2000, les HCFC ne sont acceptés comme substance de remplacement des CFC que dans une phase transitoire avant l'adoption généralisée des HFC (hydrofluorocarbones). Ces derniers n'ont pas d'action sur l'ozone. À partir du 1^{er} janvier 2000, l'utilisation des HCFC est interdite dans certains équipements fabriqués après le 31 décembre 1999. À partir du 31 décembre 2009, l'utilisation d'HCFC vierges sera interdite dans la maintenance et l'entretien des équipements de réfrigération et de conditionnement d'air existant à cette date ; l'ensemble des HCFC sera interdit à compter du 1^{er} janvier 2015.

Nouveaux fluides cryogéniques

Suivant ces législations, il restera donc pour les entreprises le choix entre :

- les fluides HFC (hydrofluorocarbones) qui font cependant partie des gaz à effet de serre. En effet, si les charges de fluides cryogéniques de type CFC sont toutes transformées en HFC et si les niveaux d'émissions des installations frigorifiques restent aussi élevés, la contribution additionnelle des nouveaux fluides cryogéniques HFC serait de l'ordre de 3 à 4 %. Même si cette contribution reste limitée, elle n'est pas négligeable et la mise en œuvre de ces nouveaux fluides devra intégrer à terme une politique de limitation des émissions ;
- les fluides naturels (NH₃, propane, CO₂, etc.) qui peuvent être toxiques, inflammables ou à caractère explosif.

Propriétés physicochimiques des CFC

- Valeur élevée de l'énergie échangée lors de la vaporisation d'une unité de masse de CFC.
- Température d'ébullition sous pression atmosphérique suffisamment basse pour satisfaire au fonctionnement souhaité.
- Pas de réactivité chimique avec les lubrifiants (au contact dans le compresseur), ni sur les métaux et les matériaux constituant les joints d'étanchéité.
- Bonne stabilité chimique dans les conditions de fonctionnement.
- Non-inflammabilité.
- Sans effet sur la santé ni sur les denrées à conserver (en cas de fuite).
- Coût peu élevé.

Problèmes posés par l'utilisation des CFC

Ils sont impliqués dans les mécanismes de destruction de l'ozone stratosphérique. Ils font partie des gaz « à effet de serre ».

Quelques caractéristiques des CFC usuels

Formule chimique	CCl_2F_2	CHClF_2	CClF_3	CCl_3F
Nom officiel	Dichlorodifluorométhane			
Référence	R_{12}	R_{22}	R_{13}	R_{11}
Noms de marque	Fréon 12 Frigen12 ...	Fréon 22 ...	Fréon 13 ...	
Température d'ébullition sous 1 atm	- 30° C	- 40° C	- 81° C	+ 23° C
Énergie échangée lors de la vaporisation de l'unité de masse (kJ.kg^{-1}) à -10 °C	159	213	146	180
Toxicité *	très faible	faible	très faible	faible
Domaine d'utilisation	Réfrigérateurs ménagers		Surgélation (très basses températures)	Conditionneurs d'air

* Échelle internationale de toxicité : de 1 à 6.

Toxicité très faible : groupe 6 : « À une concentration de l'ordre de 20 % en volume et pour des durées de séjour d'au moins 2 heures, n'expose pas à des dangers sérieux. »
 Toxicité faible : groupe 5 de l'échelle (exemples : CO_2 , butane, propane, etc.).

Questionnement possible

1. Les CFC sont-ils toxiques? Pourquoi ont-ils été choisis? Sont-ils inflammables? Sous quel nom de marque sont-ils plus connus? Quelles sont les conséquences de leur libération dans l'atmosphère?
2. Rechercher les noms officiels des molécules R_{22} , R_{13} , R_{11} .

3. Un bilan frigorifique sur 24 heures

Chaque jour, un réfrigérateur doit refroidir 5 kg de denrées alimentaires de 25°C à 3°C; on admet que ces denrées (fruits, légumes, boissons, produits laitiers, viandes, etc.) libèrent en moyenne 3 kJ par kilogramme pour un abaissement de température de 1°C (ou 1K). La surface totale des parois du réfrigérateur est $S = 2 \text{ m}^2$ et leur coefficient de déperdition thermique vaut $0,45 \text{ W(m}^2 \cdot \text{C)}^{-1}$. La température moyenne extérieure est 25°C. On admet en général que le transfert thermique provoqué par le « service » (ouverture des portes) est de l'ordre de 25 % du transfert à travers les parois.

– Calculer la valeur E_1 de l'énergie moyenne libérée chaque jour par les denrées.

$$E_1 = [5 \times (25 - 3) \times 3] = 330 \text{ kJ}$$

– Expliciter par une phrase la signification du « coefficient de déperdition thermique », en vous aidant de l'indication de son unité.

Énergie (J) traversant chaque seconde 1 m² de la surface, pour un écart de température de 1° C entre les faces.

– Calculer la valeur E_2 de l'énergie moyenne traversant les parois chaque jour.

$$E_2 = [0,45 \times (25 - 3) \times 2 \times 24 \times 3,6] = 1710,72 \text{ kJ}$$

– Calculer la valeur E_3 de l'énergie « de service » (ouverture de porte, etc.).

$$E_3 = 0,25 \times E_2 = 427,68 \text{ kJ}$$

– Calculer la valeur E_T de l'énergie totale (moyenne) que doit absorber chaque jour le système (circuit + fluide) au niveau de l'évaporateur.

$$E_T = E_1 + E_2 + E_3 = 2468,4 \text{ kJ}$$

– À l'aide des données numériques du tableau, calculer la valeur m de la masse totale de R_{12} qui doit se vaporiser dans l'évaporateur à - 10°C chaque jour.

$$m = E_T/159 = 15,52 \text{ kg}$$

4. *Toxicité.* À partir de quel volume de R_{12} l'atmosphère d'une cuisine peut-elle être dangereuse (dimension de la cuisine : 4 m × 5 m × 3 m). À quelle masse de gaz CFC le volume de gaz calculé ci-dessus (à 25° C) correspond-il? *Données :* volume molaire à 25°C : 24 L.mol⁻¹; masses molaires atomiques en g.mol⁻¹ : M(C) = 12, M(F) = 19, M(Cl) = 35,5.

Les recommandations d'utilisation des réfrigérateurs sont-elles justifiées ?

Ou... comment ne pas réfrigérer idiot ?

Recommandations (lues sur la notice)	Justification théorique ou technique
Choisir (pour l'installation) un emplacement aéré et veiller en particulier à ce qu'il y ait une bonne circulation d'air à la partie arrière et supérieure de l'appareil.	Le condenseur, situé à l'arrière, doit pouvoir céder de l'énergie par transfert thermique à l'air ambiant ; il faut que l'air puisse circuler (convection naturelle).
Il est conseillé de dépoussiérer régulièrement l'arrière du réfrigérateur.	<i>Idem</i>
Ne pas utiliser d'éponge métallique pour nettoyer l'intérieur. N'utiliser jamais de couteaux ou d'objets métalliques pour détacher le givre.	L'évaporateur est un échangeur de chaleur ; sa paroi (en général en aluminium) est mince et fragile ; une fente (provoquée par une griffure de couteau) provoquerait une fuite du fluide vers l'extérieur du circuit : panne + pollution atmosphérique (par les CFC).
Éliminer le givre lorsque la couche atteint 5 mm environ.	1) Le givre (glace) est un isolant thermique : les échanges de chaleur se font mal si l'épaisseur est grande. 2) Une trop grande épaisseur de givre empêche la convection (circulation d'air) de se faire autour de l'évaporateur. 3) Une trop grande épaisseur de givre est anti-hygiénique : des aliments, en contact avec le givre, peuvent y être piégés et s'y décomposer.
Couvrir les aliments.	Pour éviter que l'eau des aliments ne se retrouve dans l'atmosphère du frigo (évaporation) et ne risque d'être responsable de formation de givre.
Ne pas couvrir les clayettes de papier ou de feuilles plastiques.	Pour ne pas gêner la circulation de l'air (convection) dans l'enceinte frigorifique et le bon refroidissement des aliments stockés.
Vérifier périodiquement l'état du joint de la porte.	Un mauvais état du joint provoquera un défaut d'étanchéité thermique et une entrée possible d'humidité de l'extérieur entraînant une surconsommation d'énergie (le compresseur sera sollicité) et une augmentation éventuelle du givrage de l'évaporateur (avec tous les inconvénients sus-cités).
Ces installations contiennent un fluide qui appauvrit la couche d'ozone. Récupérer ce fluide en vue de son recyclage. Éviter tout rejet dans l'atmosphère.	Les CFC seraient responsables de la destruction de la couche d'ozone et d'une augmentation de l'effet de serre.

La pompe à chaleur ou PAC

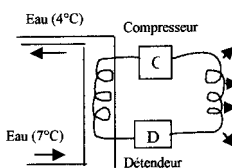
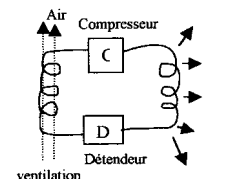
Principe

Il s'agit de prendre, dans notre environnement extérieur, la chaleur de l'air (ou l'eau) en le refroidissant – même s'il peut déjà être considéré comme froid – et de la transmettre à l'intérieur de l'habitat à chauffer. Cet échange est **non spontané (ou forcé)** car, lorsque deux milieux sont en contact thermique, le plus chaud se refroidit et le plus froid se réchauffe spontanément.

Une solution a été trouvée en adaptant un dispositif type « réfrigérateur », entre le milieu extérieur ou « source froide » (d'où on extrait l'énergie thermique) et l'intérieur de l'habitat (qui reçoit l'énergie thermique extraite du milieu extérieur).

Quelques situations envisageables pour l'installation d'une PAC

Compléter le tableau proposé ci-dessous en recherchant les difficultés et les avantages des différentes situations proposées.

Différentes «sources froides» et schéma de principe	Exemples de réalisations Conditions particulières	Difficultés	Avantages
<p>Eaux naturelles</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Eau de rivière - Eau de lac - Eau de mer - Nappe phréatique - Débit minimum : 3 m³/heure - Température optimale > 7 °C 	<ul style="list-style-type: none"> - Autorisation administrative nécessaire - Forage et pompage souvent coûteux - Risques de gel - Risques de corrosion ... 	<ul style="list-style-type: none"> - Réversibilité possible (climatisation)
<p>Eaux de récupération (même schéma)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Eaux usées domestiques - Eaux de rejet industriel 	<p>Envisageable seulement dans le cas de proximité d'installation industrielle.</p>	<p>En refroidissant les eaux de rejet, on limite la pollution thermique.</p>
<p>Air extérieur</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Installable partout, bon fonctionnement pour $\theta_{ext} > 7^\circ C$ - Ne fonctionne plus pour $\theta_{ext} < 2^\circ C$ 	<ul style="list-style-type: none"> - Chauffage en relèvement nécessaire par temps froid - Problèmes de givrage de l'évaporateur - Problèmes de bruit 	<ul style="list-style-type: none"> - Installation sans autorisation - Réversibilité possible (climatisation)

GLOSSAIRE ET CONVENTIONS D'ÉCRITURE

Pour tout ce qui est conventions de vocabulaire ou d'écriture, on a veillé, dans les programmes et leurs documents d'accompagnement, à l'application des règles IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry ; en français UICPA, Union internationale de chimie pure et appliquée). Les simples recommandations ont également été prises en compte ; dans les cas où un choix différent a été fait, il est justifié.

On se référera au glossaire publié dans le document d'accompagnement du programme de la classe de seconde, qui reste utilisable en classe de première. La présente rubrique *Transformation et réaction, symbolismes d'écriture* constitue un enrichissement du glossaire de seconde. Les autres rubriques sont nouvelles.

Références

International Union of Pure and Applied Chemistry, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, 2^e édition, 1993.
www.culture.gouv.fr/culture/dglf

Glossaire élèves

Les molécules et les ions en solution aqueuse

Ce qui suit s'applique aussi bien dans le corps d'un texte, que dans les équations de réaction.

- D'une manière générale, faire préciser et écrire l'état physique des espèces étudiées : solide (s), liquide (l), gazeux (g), espèce dissoute en solution aqueuse (aq).

Les molécules et les ions en solution aqueuse sont impérativement suivis de l'indication (aq) sauf dans le cas particulier du proton.

Le proton en solution aqueuse peut donner lieu à plusieurs écritures :

- $H^+(aq)$; cette écriture conventionnelle, simple et cohérente avec celle utilisée pour les autres ions, facilite l'écriture de nombreuses équations chimiques.
- H_3O^+ (l'IUPAC recommande l'appellation oxonium). L'écriture $H_3O^+(aq)$ n'est pas nécessaire.

Pour l'ion hydroxyde, les deux écritures symboliques : $OH^-(aq)$ et $HO^-(aq)$, sont acceptées.

- Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est notée : $Na^+(aq) + OH^-(aq)$, une solution aqueuse de chlorure de sodium est notée $Na^+(aq) + Cl^-(aq)$; une solution de sulfate de potassium est notée $2K^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$. Par souci de simplification, on peut éventuellement admettre $Na^+ + Cl^-$ (ou $2K^+ + SO_4^{2-}$), mais en aucun cas $NaCl$ (ou K_2SO_4), notation(s) réservée(s) au chlorure de sodium solide (ou au sulfate de potassium solide).
- La réaction associée à la dissolution dans l'eau est notée dans le cas :
 - d'un solide ionique : $NaCl(s) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$;
 - d'un liquide : $HNO_3(l) \rightarrow H^+(aq) + NO_3^-(aq)$ ou $H_2SO_4(l) \rightarrow 2H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$;
 - d'un gaz : $HCl(g) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$.

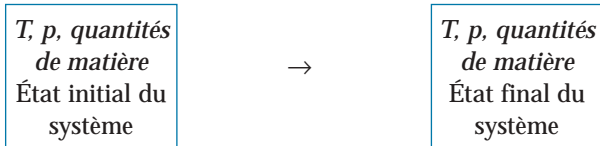
- Et encore :
L'espèce chimique : NH_3 , ammoniac, mise en solution aqueuse, s'appelle solution d'ammoniac et peut aussi se dire ammoniaque.
L'espèce chimique : HCl , chlorure d'hydrogène, mise en solution aqueuse, s'appelle acide chlorhydrique (et non solution d'acide chlorhydrique).
L'espèce chimique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ porte le nom d'acide éthanóique ou acide acétique¹ (nom usuel). Lors de la mise en solution, il y a donc lieu de dire : solution d'acide éthanóique (ou solution d'acide acétique), et d'écrire : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$.
- Concentration molaire de soluté apporté dans une solution et concentration molaire effective des espèces présentes en solution. La distinction doit être faite très clairement.
Dans une solution aqueuse de sulfate de sodium de concentration molaire $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, les concentrations molaires en ions sodium, $[\text{Na}^+]$, et en ions sulfate, $[\text{SO}_4^{2-}]$, sont différentes : $[\text{Na}^+] = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
Écrire : $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_{\text{initial}}$ pour désigner c ne convient pas. En effet, la notation c se réfère à ce qui a été introduit (ou apporté) dans la solution, et la notation $[\text{X}]$ se réfère à ce qui est effectivement présent dans la solution.
- Il est possible d'utiliser aussi les concentrations massiques (en g.L^{-1}). Ceci s'applique uniquement dans le corps du texte.
- On peut écrire aussi bien l'ion $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ou l'ion cuivre(II)(aq) ; par souci de simplification, on peut admettre : ion Cu^{2+} ou ion cuivre(II).

Transformation et réaction, symbolismes d'écriture

Notons que, concernant l'utilisation des flèches, l'IUPAC ne propose que des recommandations.

La distinction entre transformation et réaction est approfondie par rapport à la classe de seconde. L'avancement ne donne toujours pas lieu à une définition, mais à une interprétation. Le programme reste à un niveau de description macroscopique.

Transformation chimique totale : simple flèche \rightarrow



La transformation est orientée ; à une transformation est associée une seule réaction.

Réaction chimique

Dans l'écriture de l'équation de la réaction associée à une transformation totale, le symbole de la simple flèche, \rightarrow , est utilisé : $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$

Pour les couples acide/base et oxydant/réducteur, il est introduit un symbolisme d'écriture : $\text{HA} = \text{A}^- + \text{H}^+$ et $\text{Ox} + n \text{e}^- = \text{Red}$

Le signe égal exprime le bilan de matière et de charge.

Exemples de couples acide/base

- Ion ammonium/ammoniaque : $\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})$
- Acide acétique/ion éthanóate : $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$
- Eau/ion hydroxyde : $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-(\text{aq})$
- Ion oxonium (ou hydronium)/eau : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$

Le tableau descriptif de l'évolution d'un système chimique, dans lequel figurent à la fois l'écriture de l'équation de réaction et les valeurs des quantités de matière, offre, dans différents états du système, une présentation synthétique des notions de transformation et de réaction.

1. Cette espèce est aussi écrite CH_3COOH , en particulier en sciences de la vie.

Avancement

En classe de seconde, « l'avancement x n'est pas défini [...]. Il peut s'interpréter comme le nombre de fois que la réaction chimique – selon l'équation considérée – se produit entre l'instant initial et l'instant considéré au cours de la transformation. Il s'exprime en mol. » En classe de première, tout comme en seconde, puisque les transformations sont considérées totales, l'avancement final s'identifie à l'avancement maximal. **L'avancement n'est toujours pas défini.**

Dosage, titrage, équivalence

Le terme dosage renvoie soit au dosage par étalonnage, soit au dosage à l'aide de la réaction chimique, auquel est réservé le nom de titrage. L'équivalence est définie comme le changement de réactif limitant au cours de la transformation. Il est conseillé de dire : « volume versé à l'équivalence » (ou sous une forme elliptique, « volume à l'équivalence »), plutôt que « volume équivalent ».

Réactions acido-basiques et réactions d'oxydoréduction

Les réactions acido-basiques impliquent un transfert de proton(s) et les réactions d'oxydoréduction, un transfert d'électron(s). Les acides et les bases sont définis au sens de Brønsted. Les couples acide/base (les couples acide/base de l'eau sont écrits) et les couples oxydant/réducteur sont écrits avec le formalisme d'écriture : le signe égal, =.

Familles de composés, groupes caractéristiques

Il a été choisi de dire :

- famille de composés plutôt que fonctions ou classes de composés (l'IUPAC recommande classes). Ce choix permet d'éviter la confusion avec la classe d'un alcool, par exemple (alcool primaire, secondaire ou tertiaire) ;
- groupes caractéristiques plutôt que groupes fonctionnels. Le groupe carbonyle correspond à deux familles de composés : les aldéhydes et les cétones. Les alcènes sont une famille de composés, mais la double liaison n'est pas considérée comme un groupe caractéristique.

Énergie de cohésion

Seules les énergies de cohésion dans des assemblages (associations d'atomes ou assemblages de molécules) sont introduites et définies comme suit. Les énergies des assemblages considérés sont évaluées au travers des transferts d'énergie lors de la dissociation d'une mole d'assemblage. L'objectif est de comparer l'ordre de grandeur de ces énergies. Le vocabulaire est introduit en lien avec le cours de physique.

Énergie de cohésion dans des associations d'atomes dans les molécules isolées (prises à l'état gazeux)

Dans une molécule AB, l'énergie de cohésion, qui s'identifie à l'énergie de liaison (la liaison covalente a été introduite en classe de seconde), est définie comme l'énergie à apporter pour dissocier une mole de AB (g) en une mole de A(g) et une mole de B(g) selon la réaction d'équation : $AB(g) \rightarrow A(g) + B(g)$.

Énergie de cohésion dans des assemblages de molécules dans des liquides et solides moléculaires

Dans un liquide ou un solide (molécules M), l'énergie de cohésion est définie comme l'énergie à apporter pour dissocier une mole de M(s) ou une mole de M(l) en une mole de M(g), selon la réaction d'équation : $M(s) \rightarrow M(g)$ ou $M(l) \rightarrow M(g)$.

Unité

Dans ce contexte, les énergies de cohésion s'expriment en $J \cdot mol^{-1}$.

Transformation et réaction

Symbolismes d'écriture


Niveau de description macroscopique

En classe de terminale scientifique :

- La simple flèche \rightarrow correspond toujours à la transformation chimique, que celle-ci soit totale (jusqu'à la fin de la première S) ou non (terminale S). Dire que la transformation n'est pas totale, c'est dire que l'avancement maximal n'est pas atteint et donc que $x_{\text{final}} < x_{\text{max}}$.
- Le signe égal, =, sera utilisé pour rendre compte du fait que la réaction peut avoir lieu dans les deux sens (sens direct, dans le sens $A + B$ « donne » $C + D$ et sens inverse, dans le sens $C + D$ « donne » $A + B$) : $A + B = C + D$. Il indique toujours un bilan de matière et de charge – utilisation qui, dans cette acception, est recommandée par l'IUPAC. Il est cohérent avec le formalisme d'écriture utilisé en classe de première S pour les couples acide/base et oxydant/réducteur.

Niveau de description microscopique

Jusqu'à la fin de la classe de première scientifique, la réaction chimique ne donne pas lieu à un modèle de description au niveau microscopique. Toutefois, dans certains commentaires du document d'accompagnement, pour écrire un mécanisme réactionnel (niveau microscopique de description du système), impliquant une ou plusieurs étapes (ou actes) élémentaires, le symbolisme des deux flèches, \rightleftharpoons (sens direct et sens inverse) est utilisé : $A + B \rightleftharpoons C + D$.

La flèche courbe  indique qu'il y a migration de deux électrons. Les charges formelles portées par les entités chargées positivement ou négativement sont entourées. Dans le cas d'une entité portant une ou plusieurs charges formelles négatives, celles-ci ne représentent pas les doublets libres ; ils sont donc indiqués sur la représentation de Lewis des molécules ou des ions (les limites concernant les représentations des molécules ou des ions sont données en présentation générale de la partie *La chimie créatrice*).

Distinction entre transformation et réaction, mise au point

On peut se reporter à l'analogie concernant des opérations de change proposée dans l'article : Davous D., Feore M.-C., Fort L., Lévêque T., Mauhourat M.-B., Perchard J.-P., Jullien L. « Le nouveau programme de chimie de la classe de seconde : transformation chimique d'un système, le modèle de la réaction chimique », *Bulletin de l'Union des physiciens*, 1999, n° 93, p. 28-31.

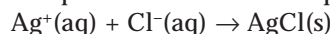
La difficulté pour distinguer les concepts de transformation et de réaction tient au fait qu'en classe de seconde comme en classe de première, les transformations étudiées ne font intervenir qu'une seule réaction chimique. C'est en considérant le cas de transformations faisant intervenir plusieurs réactions chimiques, ce qui sera le cas en classe de terminale S (titrage de l'aspirine, titrages avec indicateurs de fin de réaction, par exemple) ou en changeant de niveau de description, en passant du niveau macroscopique au niveau microscopique (situation qui ne sera pas envisagée au lycée), que la distinction prend son sens. La notion de modèle est alors pertinente pour éclairer cette question.

La transformation **chimique** est une transformation au cours de laquelle, outre la température et éventuellement la pression, la composition chimique du système évolue entre l'état initial et l'état final (voir le schéma p. 70).

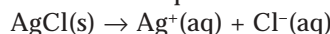
Niveau de description macroscopique

- Dans les cas les plus simples, à une transformation peut être associée une seule réaction chimique. Par exemple, si l'on mélange un volume donné de solution de nitrate d'argent de concentration molaire $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et le même volume d'une solution de chlorure de sodium de même concentration molaire, la préci-

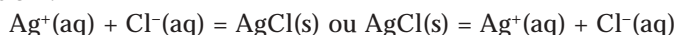
pitiation de chlorure d'argent(I) se produit spontanément. La transformation observée peut être modélisée par une réaction chimique dont l'équation s'écrit :



La transformation est le phénomène observé (niveau macroscopique) ; elle est **spontanée** et **orientée**. Il est possible, en changeant les conditions initiales, de réaliser une autre transformation, elle aussi spontanée et orientée. Si l'on ajoute, par exemple, 10 mg de chlorure d'argent(I) dans un litre d'eau pure, une partie du solide se dissout. La dissolution d'une partie du chlorure d'argent est observée ; cette transformation peut être modélisée par une réaction dont l'équation s'écrit :



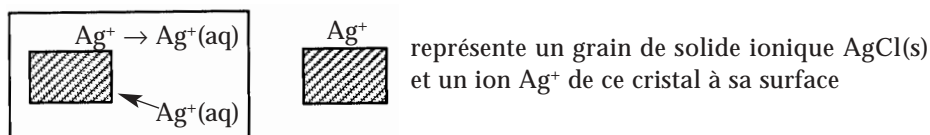
Dans les récipients dans lesquels ces deux transformations ont été réalisées, le système atteint un état d'équilibre dynamique (voir schéma) qui peut être représenté par l'équation :



selon le choix des réactifs (écrits conventionnellement à gauche).

Le signe = adopté en classe de terminale traduit le fait que la réaction chimique – processus de redistribution des atomes entre réactifs et produits – peut se faire dans les deux sens, le sens direct et le sens inverse. Alors que la transformation, phénomène obéissant aux lois de la thermodynamique, est orientée, la réaction qui la modélise ne l'est pas.

Schéma illustrant la mise en solution de chlorure d'argent solide

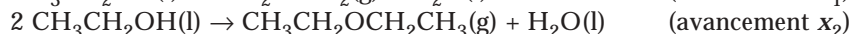
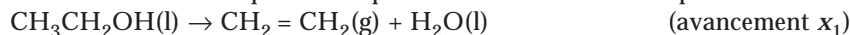


À tout instant un ion Ag^+ de la solution peut s'insérer dans le réseau et un ion Ag^+ du réseau peut être expulsé, et vice-versa. L'équilibre est dynamique.

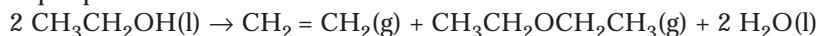
- Dans la plupart des cas, la transformation ne peut pas être modélisée par une seule réaction chimique. Prenons deux exemples.

– *Déshydratation d'un alcool (exemple vu en première S)*

Un alcool peut, selon les conditions expérimentales, se transformer majoritairement en alcène et/ou en éther oxyde. Deux réactions sont associées à cette transformation ; ces deux réactions ne présentent pas le même avancement et peuvent s'écrire :



Il n'est pas possible d'écrire :

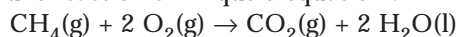


En effet, l'alcène et l'éther-oxyde ne sont pas produits en mêmes quantités : l'avancement x_1 est *a priori* différent de l'avancement x_2 .

– *Combustion*

Partons de l'expérience suivante : un brûleur à gaz (butane, par exemple) alimenté avec une quantité d'air suffisante donne une flamme bleue. Il se forme du dioxyde de carbone et de l'eau. Si l'arrivée d'air est insuffisante, la flamme devient jaune, elle noircit les objets mis à son contact. Ce dépôt noir est du carbone qui se forme en même temps que le dioxyde de carbone et l'eau. Ce carbone ne peut pas brûler parce qu'il n'y a pas assez de dioxygène.

De même, la combustion du méthane dans des conditions convenables d'alimentation en dioxygène (quantités stœchiométriques de réactifs ou dioxygène en excès) ne fait intervenir qu'une réaction chimique d'équation :



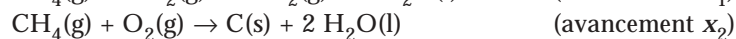
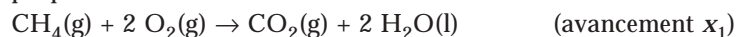
Si le dioxygène est le réactif limitant, on observe la formation de carbone.

Il n'est pas possible pour autant d'écrire :



En effet, la formation d'une même quantité de carbone et de dioxyde de carbone n'est pas observée.

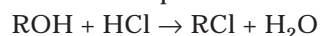
Il est impératif d'envisager, au moins, deux réactions chimiques ayant chacune leur propre avancement.



Attention : dans cet exemple, c'est la quantité de dioxygène qui conditionne les avancements respectifs des réactions chimiques associées à la transformation considérée. Sachant que l'une des difficultés des élèves est justement de réaliser qu'une réaction chimique peut avoir lieu, que les réactifs soient ou non en quantités stœchiométriques, il ne paraîtrait pas judicieux de donner sans réflexion cet exemple aux élèves.

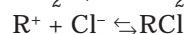
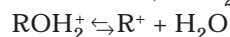
Niveau de description microscopique

La transformation, par exemple, d'un alcool en composé halogéné donne lieu au niveau macroscopique à l'écriture de l'équation de réaction :



Au niveau microscopique, il est proposé un modèle plus fin (du fait de la mise en évidence expérimentale d'intermédiaires réactionnels, par exemple) associé à la transformation chimique : le mécanisme réactionnel impliquant une succession d'étapes élémentaires (ou actes élémentaires). Le symbole des deux flèches, \rightleftharpoons , est alors utilisé.

La transformation d'un alcool en composé halogéné s'écrit :



N.B. – Les mécanismes réactionnels présentés ici ne font pas partie du programme d'enseignement de la chimie au lycée.

Avancement

Définition de l'avancement

Pour les élèves, l'avancement est interprété mais non défini ; toutefois, si l'on se réfère à la définition donnée par l'IUPAC, il s'agit d'une définition mathématique qui ne peut convenir à ce niveau d'enseignement. Pour l'avancement, noté ξ , exprimé en mol, l'IUPAC indique :

« $d\xi = dn_B/v_B^*$ (relation dans laquelle le nombre stœchiométrique v_B est algébrique : positif pour un produit et négatif pour un réactif) et, dans ce cas, l'avancement de réaction dépend de la manière dont est écrite l'équation de réaction mais est indépendante de l'entité choisie** pour définir cet avancement ».

* B représente un constituant physico-chimique (espèce chimique dans un état physique donné).

**Traduction du mot anglais *entity*, mais il est clair que l'IUPAC donne une définition à un niveau de description macroscopique.

Ainsi, au cours d'une transformation chimique, les quantités de matière des réactifs et des produits sont des fonctions affines d'une seule et même variable : l'avancement de la réaction.

L'avancement prend-il toujours les mêmes valeurs ?

- En classe de seconde, il avait été préconisé de ne prendre des exemples que sur des équations de réactions où les nombres stœchiométriques sont des entiers et dans lesquelles au moins un des réactifs est affecté du nombre 1.
- En classe de première S, ces restrictions ne sont plus formulées et l'avancement prend nécessairement des valeurs différentes selon les nombres stœchiométriques figurant dans l'écriture de l'équation de la réaction. Le résultat des calculs pour déterminer les quantités de matière des espèces chimiques en présence conduit aux mêmes valeurs numériques dans l'état final du système et ceci, quel que soit la valeur trouvée pour l'avancement final.

Prenons un exemple et écrivons l'état descriptif de l'évolution du système :

Équation de réaction	$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$		
Quantité de matière dans l'état initial du système (mol)	7	5	0
Quantité de matière dans l'état du système au cours de la transformation (mol)	$7 - 2x$	$5 - x$	$2x$
Quantité de matière dans l'état final du système (mol)	$7 - 2x_{\text{max}}$	$5 - x_{\text{max}}$	$2x_{\text{max}}$

L'avancement maximal est : $x_{\text{max}} = 3,5$ mol, ce qui correspond à $n(\text{O}_2, \text{final}) = 0$.
Et la dernière ligne du tableau s'écrit :

Quantité de matière dans l'état final du système (mol)	0	1,5	7
--	---	-----	---

Équation de réaction	$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$		
Quantité de matière dans l'état initial du système (mol)	7	5	0
Quantité de matière dans l'état du système au cours de la transformation (mol)	$7 - x$	$5 - x/2$	x
Quantité de matière dans l'état final du système (mol)	$7 - x_{\text{max}}$	$5 - x_{\text{max}}/2$	x_{max}

L'avancement maximal est : $x_{\text{max}} = 7$ mol, ce qui correspond toujours à $n(\text{O}_2, \text{final}) = 0$.
Et la dernière ligne du tableau s'écrit :

Quantité de matière dans l'état final du système (mol)	0	1,5	7
--	---	-----	---

Ainsi, comme on l'attendait, les quantités de matière sont bien les mêmes à l'état final du système.

- En classe de terminale, il y aura également lieu d'être vigilant lors de l'introduction de la vitesse de réaction, définie comme $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$; en effet, la vitesse de la réaction dépend de l'équation de réaction au travers de l'avancement x .

Achévé d'imprimer sur les presses de l'Imprimerie nationale
27, rue de la Convention
75732 Paris Cedex 15
Dépôt légal : février 2002