## Chapitre 5 $\chi$ : la réaction chimique

### TP p 80 ancienne édition

## I. Évolution d'un système chimique

### 1. Réactif limitant

Seule I<sub>2</sub> est une espèce colorée, toutes les autres sont incolores.

- si, lorsque la réaction est terminée, la solution finale est incolore, c'est que tout le diiode a été consommé ; on dit que I<sub>2</sub> est le <u>réactif limitant</u> ;
- si, au contraire, la solution finale est encore légèrement brune, c'est qu'il reste du diiode lorsque la réaction est terminée. Dans ce cas, on dit que I<sub>2</sub> était <u>en excès</u>.

Le réactif limitant est celui qui est totalement consommé lorsque la réaction chimique est terminée.

# 2. Stœchiométrie (στοιχειον : élément, μετρειν : mesure)

Une réaction chimique se traduit par une équation chimique.

Dans cette équation, pour respecter la conservation des éléments, il faut souvent ajouter des nombres devant certaines espèces, ici : 2 devant  $S_2O_3^{2-}$  et 2 devant  $I^-$ .

Ces nombres sont appelés coefficients stœchiométriques. Le nombre 1 est ignoré.

Cela signifie que, pendant que la transformation s'opère, une mole de  $I_2$  réagit avec 2 moles de  $S_2O_3^{2-}$  (ion thiosulfate) pour former 2 moles de  $I^-$  et une mole de  $S_4O_6^{2-}$  (ion tétrathionate).

Les réactifs réagissent toujours dans les mêmes proportions : c'est la stœchiométrie de la réaction.

### 3. Avancement. Tableaux d'avancement

Pour savoir jusqu'où ira une réaction chimique, on définit l'avancement x égal à la quantité de l'une des espèces qui apparaît divisée par le coefficient stœchiométrique de cette espèce.

Au début, à t = 0, x = 0

A la fin, à  $t \infty$ ,  $x = x_{max}$ .

On consigne toutes les données connues dans un tableau d'avancement. (projeter le diaporama)

# Exemple 1:

Considérons la combustion de 3 mol de carbone dans 4 mol de dioxygène. Quel est l'avancement maximal de cette réaction ? Réalisons le tableau ci-dessous :

|      |       | С                    | + | $O_2$                | $\rightarrow$ | $CO_2$           |
|------|-------|----------------------|---|----------------------|---------------|------------------|
| E.I. | t = 0 | 3                    |   | 4                    |               | 0                |
|      | t qcq | 3 - x                |   | 4 - x                |               | X                |
| E.F. | t∞    | 3 - x <sub>max</sub> |   | 4 - x <sub>max</sub> |               | X <sub>max</sub> |

L'avancement maximal  $x_{max}$  correspond à la disparition de l'un des réactifs. Supposons que le carbone soit ce réactif limitant ; cela signifie qu'il ne restera plus de carbone à la fin de la réaction, d'où :

$$3 - x_{max} = 0$$
, soit  $x_{max} = 3$ .

La quantité de dioxygène restant en fin de réaction vaudra 4 -  $x_{max}$  = 4 - 3 = 1 mol .

Le nombre obtenu est positif ; l'hypothèse formulée est la bonne. En fin de réaction, il restera :

$$3 - 3 = 0$$
 mol de C et  $4 - 3 = 1$  mol de  $O_2$ .

L'état final comportera donc 1 mol de O<sub>2</sub> et 3 mol de CO<sub>2</sub>.

#### Exemple 2:

Envisageons, maintenant, la combustion incomplète du carbone dans le dioxygène : il se forme du monoxyde de carbone. Si l'état initial est le même que précédemment, nous avons le tableau suivant :

|      |              | 2 C           | + | $O_2$                | $\rightarrow$ | 2 CO               |
|------|--------------|---------------|---|----------------------|---------------|--------------------|
| E.I. | I. $t = 0$ 3 |               |   | 4                    |               | 0                  |
|      | t qcq        | 3 – 2.x       |   | 4 - x                |               | 2.x                |
| E.F. | t∞           | $3-2.x_{max}$ |   | 4 - x <sub>max</sub> |               | 2.x <sub>max</sub> |

Supposons que le carbone soit, là encore, le réactif limitant :

$$3 - 2.x_{\text{max}} = 0$$
 soit  $x_{\text{max}} = 3/2 = 1.5.$ 

La quantité de dioxygène restant en fin de réaction vaudra  $4 - x_{max} = 4 - 1,5 = 2,5$  mol .

Il se sera formé  $2.x_{max}$  = 3 mol de CO . L'état final comportera donc 2,5 mol de  $O_2$  et 3 mol de CO.

## Exemple 3:

Supposons, en reprenant l'exemple du début du cours, qu'au départ, on ait mis en présence 0,1 mol de diiode et 0,4 mol d'ions thiosulfate :

|      |       | $I_2$           | + | $2 S_2 O_3^{2-}$  | $\rightarrow$ | 2 I -              | + | S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> |
|------|-------|-----------------|---|-------------------|---------------|--------------------|---|---|
| E.I. | t = 0 | 0,1             |   | 0,4               |               | 0                  |   | 0   |
|      | t qcq | 0,1 - x         |   | 0,4 - 2.x         |               | 2.x                |   | X   |
| E.F. | t∞    | $0.1 - x_{max}$ |   | $0.4 - 2.x_{max}$ |               | 2.x <sub>max</sub> |   | Xmax  |

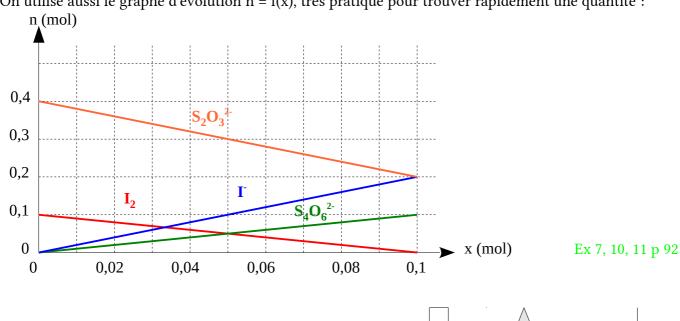
- si  $S_2O_3^{2-}$  est le réactif limitant, alors 0,4 2. $x_{max}$  = 0 <=>  $x_{max}$  = 0,2 mol ; ce qui amène pour  $I_2$  a une valeur de 0,1 - 0,2 = -0,1 mol : impossible!
- si  $I_2$  est le réactif limitant, alors 0,1  $x_{max}$  = 0 <=>  $x_{max}$  = 0,1 mol, ce qui conduit à :

pour  $S_2O_3^{2-}$ : 0,4 – 2 x 0,1 = 0,2 mol : réactif en excès

pour  $I^-$ : 2 x 0,1 = 0,2 mol pour S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>: 0,1 mol

l'état final est donc :  $0.2 \text{ mol de } S_2O_3^{2-} + 0.2 \text{ mol de } I^- + 0.1 \text{ mol de } S_4O_6^{2-}$ .

On utilise aussi le graphe d'évolution n = f(x), très pratique pour trouver rapidement une quantité :



# II. Loi de Beer-Lambert 1. Absorbance expérience :

lumière blanche cuve remplie prisme de permanganate écran de potassium

<u>observation</u> : dans le spectre affiché sur l'écran, il apparaît une bande sombre entre le vert et l'orange. D'après la roue chromatique, le permanganate de potassium absorbe surtout dans sa couleur complémentaire, le vert.

La couleur d'une solution résulte de la superposition des radiations de la lumière blanche qui ne sont pas absorbées.

La proportion de lumière absorbée par une solution, pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, s'appelle l'absorbance A. C'est une grandeur sans unité.

L'absorbance est une grandeur additive : l'absorbance d'une solution est la somme de toutes les absorbances de toutes les espèces présentes dans la solution.

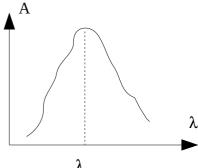
On mesure l'absorbance avec un spectrophotomètre.

voir fiche p 360

# 2. Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption d'une espèce est le graphe  $A = f(\lambda)$ .

Pour réaliser des mesures d'absorbance, on règle le spectrophotomètre sur  $\lambda_{max}$  car c'est pour cette absorbance que l'incertitude sur les mesures est la plus petite.



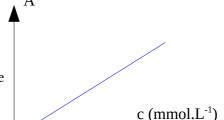
# 3. Courbe d'étalonnage

C'est la courbe A = f(c).

L'absorbance A est proportionnelle à la concentration de la solution :

A = k.c

Attention : la courbe d'étalonnage se trace pour une longueur d'onde fixée !



## 4. Loi de Beer-Lambert

On vient de voir que A est proportionnelle à la concentration de la solution. On constate également que A est proportionnelle à l'épaisseur de la solution : plus l'épaisseur est grande, plus l'absorbance est grande. C'est la loi de Beer-Lambert :

 $A = \varepsilon \ell c$ 

avec  $\ell$  en cm et c en mol.L<sup>-1</sup>

ε: coefficient d'extinction molaire, en mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.L

 $\varepsilon$  dépend de  $\ell$ , de la température, du solvant, de l'espèce.

La loi de Beer-Lambert permet donc de <u>doser</u> une espèce chimique colorée qui est en solution, c'est-àdire de déterminer sa concentration.

Ex 18, 19, 20 & 24 p 93-96

### Exercices

## Exercice 7 p 92

- 1. Il y a décoloration de la solution de permanganate, ce qui prouve qu'une réaction chimique a eu lieu.
- 2. Si les ions fer sont le réactif limitant, les ions permanganate vont se retrouver en excès dans le bécher : la solution va être violette. Si les ions permanganate sont le réactif limitant, alors la solution sera incolore.

Exercice 10 p 92

|       | 2 Al                     | + | 3 S                      | $\rightarrow$ | Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> |
|-------|--------------------------|---|--------------------------|---------------|--------------------------------|
| t = 0 | 0,60                     |   | 0,30                     |               | 0                              |
| t qcq | 0,60 - 2x                |   | 0,30 - 3x                |               | X                              |
| t∞    | 0,60 - 2x <sub>max</sub> |   | 0,30 - 3x <sub>max</sub> |               | Xmax                           |

### Exercice 11 p 92

- 1.  $n_1 = 9.0 3.x_{max} = 0 \le x_{max} = 3.0 \text{ mol}$ ;  $n_2 = 8.0 2.x_{max} = 0 \le x_{max} = 4.0 \text{ mol}$ .
- 2. x<sub>max</sub> ne peut pas être égal à 4,0 mol sinon n<sub>1</sub> serait négatif. Donc la seule valeur acceptable est 3,0 mol.
- 3. Le réactif limitant est donc R1.

Exercice 12 p 92-93

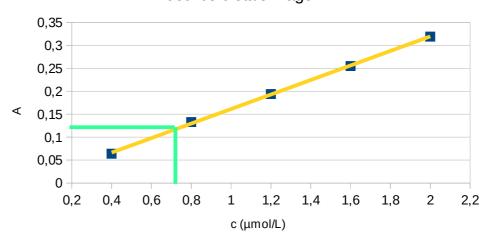
|       | Fe <sup>2+</sup> | + | 2 OH-                  | $\rightarrow$ | Fe(OH) <sub>2</sub> |
|-------|------------------|---|------------------------|---------------|---------------------|
| t = 0 | 5,0 mmol         |   | n                      |               | 0                   |
| t qcq | 5,0 - x          |   | n – 2.x                |               | X                   |
| t∞    | $5.0-x_{\max}=0$ |   | n – 2.x <sub>max</sub> |               | X <sub>max</sub>    |

- 2. Si  $5.0 x_{max} = 0$ , alors  $x_{max} = 5.0$  mol.
- 3. Selon la réaction,  $n(OH^{-}) = 2.n(Fe^{2+})$ , donc  $n_0(OH^{-}) = 10.0$  mmol.

### Exercice 18 p 93

- 1. Voir ci-contre.
- 2. Pour une absorbance A = 0,126, on trouve approximativement une concentration en bleu patenté de  $0,7 \mu mol.L^{-1}$ .

# courbe d'étalonnage



### Exercice 19 p 94

1. 
$$c(Ag^{+}) = \frac{n(Ag^{+})}{V} \Leftrightarrow n(Ag^{+}) = c(Ag^{+}) \cdot V = 0.20 \times 5.0.10^{-3} = 1.0.10^{-3} = 1.0 \text{ mmol}$$

$$M(Cu) = \frac{m(Cu)}{n(Cu)} \Leftrightarrow n(Cu) = \frac{m(Cu)}{M(Cu)} = \frac{0.52}{63.5} = 8.2.10^{-3} = 8.2 \text{ mmol} .$$

2.

|       | 2 Ag+                    | + | Cu                     | $\rightarrow$ | 2 Ag               | + | Cu2+             |
|-------|--------------------------|---|------------------------|---------------|--------------------|---|------------------|
| t = 0 | 1,0 mmol                 |   | 8,2 mmol               |               | 0                  |   | 0                |
| t qcq | 1,0 - 2.x                |   | 8,2 - x                |               | 2.x                |   | X                |
| t∞    | 1,0 - 2.x <sub>max</sub> |   | 8,2 - x <sub>max</sub> |               | 2.x <sub>max</sub> |   | X <sub>max</sub> |

Si Ag $^+$  est le réactif limitant, alors 1,0 – 2. $x_{max}$  = 0, donc  $x_{max}$  = 0,50 mmol

 $n(Ag^{+}) = 0$ ; n(Cu) = 8.2 - 0.50 = 7.7 mmol.

Si Cu est le réactif limitant, alors 8,2 –  $x_{max}$  = 0, donc  $x_{max}$  = 8,2 mmol

 $n(Ag^{+}) = 1,0 - 2 \times 8,2 = -15,4 \text{ mmol} : impossible!$ 

Donc Ag+ est le réactif limitant.

3.  $n(Ag) = 2 \times 0.50 = 1.0 \text{ mmol}$ . Donc  $m(Ag) = M(Ag) \times n(Ag) = 107.9 \times 1.0.10^{-3} = 107.9.10^{-3} = 107.9 \text{ mg}$ .

## Exercice 20 p 94

 $1.4 \text{ Al(s)} + 3 O_2(g) \rightarrow 2 \text{ Al}_2O_3(s).$ 

2

|       | 4 Al                      | + | 3 O <sub>2</sub> | $\rightarrow$ | 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-------|---------------------------|---|------------------|---------------|----------------------------------|
| t = 0 | $n_0(Al)$                 |   | excès            |               |                                  |
| t qcq | n <sub>0</sub> (Al) - 4.x |   | excès            |               | 2.x                              |
| t∞    | $n_0(Al) - 4.x_{max} = 0$ |   | excès            |               | $2.x_{max} = 0.25$               |

- 3. On a  $2.x_{max} = 0.25$ , donc  $x_{max} = 0.12$  mol.
- 4. Si  $n_0(Al)$   $4.x_{max} = 0$ , alors  $n_0(Al) = 0.50$  mol.
- 5.  $m(Al) = M(Al).n_0(Al) = 27 \times 0.5 = 13 g.$

### Exercice 24 p 96

Distribuer la fiche méthode et la correction aux élèves.