

Chapitre 1. Stoechiométrie et théorie atomique

1.1 On trouve qu'un oxyde d'antimoine contient 24.73 % d'oxygène. Quelle est sa formule brute?

Solution L'analyse de l'oxyde donne 24.73g d'oxygène pour 100g de composé, donc 75.27g d'antimoine (Sb). Selon la loi des proportions définies, on sait que théoriquement une quantité X d'antimoine est combinée avec une quantité Y d'oxygène dans la masse totale et correspondant au rapport simple entre un nombre entier d'atomes d'antimoine combiné avec un autre nombre entier d'oxygène dans chaque unité de composition : molécule, formule moyenne simplifiée du cristal...etc . Pour les déterminer, grâce à la connaissance des masses molaires, on calcule les quantités d'oxygène et d'antimoine par ex. dans 100g de composé, leur rapport est simplement égal à celui entre les deux éléments dans l'unité composée. On a donc;

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} = \frac{24.73}{15.9994} = 1.545683[moles] \text{ et } n_{Sb} = \frac{m_{Sb}}{M_{Sb}} = \frac{100 - 24.73}{121.75} = 0.618234[moles]$$

Ces deux composés se combinent donc dans le rapport suivant: $\frac{1.545683}{0.618234}$ et ce rapport est égale à $\frac{Y}{X}$

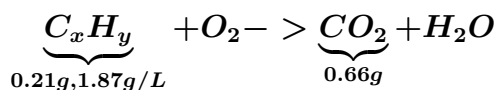
$$\frac{Y}{X} = \frac{1.545683}{0.618234} = 2.50015 \cong \frac{5}{2}$$

Donc dans le rapport le plus simplifié, 5 unités d'oxygène se combinent entièrement avec 2 unités d'antimoine, la formule brute de cet oxyde est donc: **Sb_2O_5** . C'est l'une des formes d'oxydes que l'on retrouve dans la nature ou par réaction avec ces deux autres : **Sb_2O_3** et **Sb_2O_4** .

1.2 Lorsqu'on brûle 0.210g d'un composé ne contenant que de l'hydrogène et du carbone, on trouve 0.66g de CO₂. Quelles est la formule brute du composé? Une détermination de la densité de cet hydrocarbure donne une valeur de 1.87 g/L à 273,1 °K et à 1 atm. Quelle est la formule moléculaire du composé?

Solution

Posons l'équation de combustion du composé avec x et y les indices de carbones et d'hydrogène qui représentent les nombres proportionnels de ces éléments dans la combinaison du combustible.



La masse de gaz carbonique produit étant donnée, grâce à la connaissance des masses atomiques des éléments, on calcule donc la quantité de ce gaz qui est aussi égale à la quantité de carbone, puisque c'est le seul composé dans les produits qui contient du carbone.

$$n_C = n_{CO_2} = \frac{0.66}{12.011 + 2 * 15.9994} = 0.015[moles]$$

Le rapport de carbone à l'hydrogène étant défini dans les produits et qu'aucune autre molécule ne contient ces éléments, il est nécessairement le même que dans l'hydrocarbure, puisqu'aucun autre réactif n'en contient (O₂).

Par ailleurs pour une molécule de CO₂, donc 1 carbone et une molécule d'eau, donc deux atomes d'hydrogène, la quantité d'élément hydrogène est le double de carbone: $n_H = 2 * n_{CO_2} = 0.030[moles]$

Ce rapport étant le même que dans la formule brute du composé, on obtient : $\frac{x}{y} = \frac{n_C}{n_H} = \frac{0.015}{0.030} = \frac{1}{2} = \frac{e}{2e}$

La formule brute est donc de la forme C_eH_{2e}, avec e ∈ N*

Maintenant, on tire parti du résultat expérimental pour déterminer n. Le volume d'une mole de gaz à TPN étant de 22.414 L, la densité de l'hydrocarbure mesurée permet de trouver la quantité exacte de ce composé:

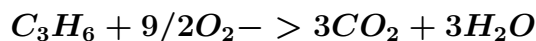
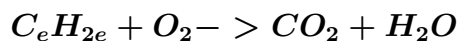
$$V_{C_eH_{2e}} = \frac{m_{C_eH_{2e}}}{d_{C_eH_{2e}}} = \frac{0.21[g]}{1.87[g/L]} = 0.1123[L] \Rightarrow n_{C_eH_{2e}} = \frac{V_{C_eH_{2e}}}{V_n} = \frac{0.1123[L]}{22.414[L/m]} = 5.013 \cdot 10^{-3}[m]$$

La masse molaire d'une molécule étant égale à la combinaison linéaire des masses molaires des atomes le composant avec des indices atomiques pour coefficients, en posant cette équation et on trouve la variable des indices :

$$M_{C_eH_{2e}} = \frac{m_{C_eH_{2e}}}{n_{C_eH_{2e}}} = \frac{0.21}{0.00501} = 41.914[g/m] = eM_C + 2eM_H = 12e[g/m] + 2e[g/m] = 14e[g/m]$$

⇒ e = 2.9938 ≈ 3 Compte tenu des erreurs de mesures, on obtient un rapport très proche de l'entier, la formule moléculaire est donc en remplaçant e; C₃H₆.

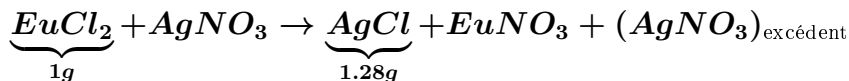
Remaque; dans le chapitre 5 seront traitées les équations chimiques équilibrées et dans le chapitre onze les réactions chimiques. La réaction de combustion doit ici être équilibrée, l'on remarque que le coefficient de l'oxygène ne sera pas égale à l'unité et l'équation équilibrée donnera des coefficients différents de 1. On n'a pas présupposé de rapports de proportionnalités différents de 1 entre les molécules dans les produits, cependant la méthode quantitative simple employée ici sans ces connaissances nous a permis de déterminer la formule du composé et c'est à partir de ces calculs que des formules ont été d'abord établies et des équations ajustées par des règles ultérieures (équilibrage).



1.3 On traite 1g de dichlorure d'euprium, EuCl₂, avec un excès d'une solution aqueuse de nitrate d'argent et la totalité de l'ion chlorure précipite sous forme de 1.28g de AgCl. Quel est le poids atomique de l'euprium?

Solution

Ecrivons l'équation de la réaction et autorisons nous de l'équilibrer même si ce principe sera traité au chap. 5:



Chaque molécule de chlorure d'euprium contient deux atomes de Cl pour un atome d'euprium, donc le nombre d'atome d'euprium égale à la moitié du nombre de chlore, c'est le seul composé dans les réactifs qui en contient.

Etant donné que tout le chlore dans les produits se trouve combiné en chlorure d'argent, la quantité d'atome de chlore dans ce composé est la même que dans le chlorure d'euporium, seul composé le contenant dans les réactifs. Connaissant la masse moléculaire du chlorure d'argent et sa masse obtenue par la réaction du nitrate avec le dichlorure d'euporium, on peut donc calculer la quantité de chlorure d'argent et donc de chlorure:

$$nEu = nEuCl_2 = 0.5nCl^- = 0.5nAgCl = 0.5 \frac{mAgCl}{MAgCl} = 0.5 \frac{1.28}{107.87 + 35.45} = 0.0044655[moles]$$

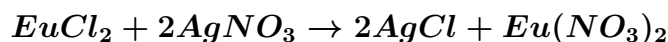
Connaissant la masse du chlorure d'euporium, on calcule la masse molaire du composé et la masse molaire d'euporium est déduite par soustraction de la masse molaire du chlore:

$$\frac{MEuCl_2}{nEuCl_2} = \frac{mEuCl_2}{nEuCl_2} = \frac{1[g]}{0.00446[mole]} = 223.9375[g] =>$$

$$MEu = MEuCl_2 - 2M_{Cl} = \underline{153[g/mole]}$$

Remarque: On obtient une valeur approchée de la masse molaire de l'euporium, compte tenu des erreurs de mesures expérimentales et des simplifications numériques. Dans le chapitre 5, on emploiera directement les coefficients de l'équation chimique équilibrée pour déterminer directement les proportions hypothétiques d'atomes entrant dans la réaction. On a en effet, un coefficient de 2 pour le chlorure d'argent contre 1 pour le composé d'euporium, ce qui correspond au rapport de moles qu'il y a de entre le chlorure d'argent et le dichlorure d'euporium ou d'euporium, donc 2:1. Ici à nouveau comme pour l'exercice précédent, on constate que des raisonnements sur des rapports de combinaison entre éléments dans les réactions ont conduit à créer des règles qui simplifient par la suite les calculs.

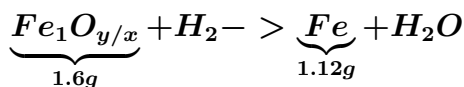
En effet l'équation équilibrée montrera explicitement la concordance entre les nombres d'atome avant et après la réaction complète et quantitative, selon le principe de Lavoisier:



1.4 On chauffe dans un courant d'hydrogène gazeux 1.6 g d'un oxyde de fer jusqu'à sa conversion complète en 1.12g de fer métallique. Quelle est la formule brute de l'oxyde de fer.

Solution

On procède comme pour les exercices précédents, on détermine les quantités de Fe et d'oxygène obtenues. On calcule leur rapport qui est égale au rapport entier de leur combinaison dans la molécule. Ici on simplifie le rapport de x à y par x, le rapport de proportionnalité de quantités de fer et d'oxygène dans la molécule reste identique et est alors avec cette simplification de 1 à y/x:



$$nFe = \frac{mFe}{MFe} = \frac{1.12[g]}{55.85[g/mole]} = 0.02[moles] \text{ et } MFe_1O_{y/x} = \frac{mFe_1O_{y/x}}{nFe_1O_{y/x}} = \frac{mFe_1O_{y/x}}{nFe} = \frac{1.6[g]}{0.02[moles]} = 79.78[g/mole] = M_{Fe} + y/x * M_O$$

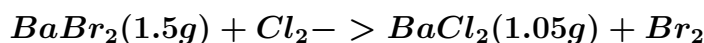
Comme le rapport de x et y doit être un rapport d'entiers, on peut multiplier le numérateur et le dénominateur par un même nombre afin d'obtenir un rapport égal d'entiers qui est le rapport des atomes dans la molécule ou un multiples de ces deux nombres:

$$y/x = \frac{79.78[g/mole] - 55.85[g/mole]}{15.9994[g/mole]} = 1.496 \approx 1.5 \Rightarrow \frac{n_{Fe}}{n_O} = \frac{1}{1.5} = \frac{1}{\frac{x}{y}} \Rightarrow \frac{2}{3} = \frac{x}{y} = \frac{2e}{3e}$$

La formule brute attendue est donc de (en posant e=1 , la forme la plus simple) : Fe_2O_3

1.5 Lorsqu'on chauffe dans un courant de chlore gazeux du bromure de baryum, $BaBr_2$, il se convertit entièrement en chlorure de baryum, $BaCl_2$. A partir de 1.5g de $BaBr_2$, on obtient ainsi 1.05g de $BaCl_2$. Calculer la masse atomique du baryum à partir de ces données.

Solution On procède comme pour les exercices précédents. Ici le baryum reste dans les mêmes proportions par rapport au chlore et au brome, 1 à 2 dans les deux cas, et la quantité d'halogénure de baryum est égale à la quantité de chlorure de baryum (il y a une simple substitution des halogènes) :



$$n_{Ba} = n_{BaBr_2} = n_{BaCl_2} = \frac{m_{BaBr_2}}{M_{BaBr_2}} = \frac{m_{BaCl_2}}{M_{BaCl_2}} = \frac{1.5[g]}{M_{Ba} + 2M_{Br}} = \frac{1.05[g]}{M_{Ba} + 2M_{Cl}} \Rightarrow$$

$$(1.5 - 1.05[g])M_{Ba} = 1.05[g]2M_{Br} - 1.5[g]2M_{Cl} \Rightarrow$$

$$\underline{M_{Ba}} = \frac{1.05 * 2 * 79.909[g/mole] - 1.5 * 2 * 35.453[g/mole]}{0.45[g]} = \underline{136.55[g/mole]}$$

1.6 On traite au moyen du fluor gazeux 0.578g d'un échantillon d'étain pur jusqu'à ce que le poids du composé devienne constant et égal à 0.944g. Quelle est la formule brute du fluorure d'étain formé? Ecrire une équation de synthèse.

Solution On procède comme pour les exercices précédents. On calcule la quantité d'étain nécessaire pour obtenir le produit qui est du fluorure d'étain. L'étain est dans un rapport x à y avec le fluor ou de 1 à y/x en divisant le tout par x, on pose à nouveau qu'il vaut donc 1 et on détermine y/x, ces deux rapports restent les mêmes que les rapport de moles de Sn par rapport au moles de Sn_xF_y .

$$Sn(0.578g) + F_2 \rightarrow Sn_xF_{y/x}(0.944g) \quad n_{Sn} = \frac{m_{Sn}}{M_{Sn}} = \frac{0.578[g]}{118.69[g/mole]} = 0.004869[mole]$$

$$MSn_xF_{y/x} = \frac{0.944[g]}{n_{Sn}F_{y/x}} = \frac{0.944[g]}{n_{Sn}} = \frac{0.944[g]}{0.004869[moles]} = 193.84[g/mole]$$

La masse molaire d'une molécule étant donnée par la combinaison linéaire de ses éléments respectifs avec pour coefficients les indices, on peut alors calculer le coefficient inconnu qui selon notre méthode est un rapport d'indices.

$$MF_{y/x} = MSn_xF_{y/x} - MSn_x = 193.84[g/mole] - 118.69[g/mole] = 75.15[g/mole] = y/x * M_F$$

$$\Rightarrow y/x = \frac{MF_{y/x}}{M_F} = \frac{75.15}{19} = 3.956 \approx \frac{4}{1} \quad \text{La formule brute est donc : } \underline{SnF_4}$$

1.7 Un métal forme deux chlorures qui contiennent respectivement 85.2 % et 65.8 % du métal.

a) Montrer que ces composés sont conformes à la loi des proportions multiples. b) Quelle est la formule brute la plus simple de chacun de ces composés et quel est la masse atomique correspondant du métal? c) En considérant les autres formules possibles, quels seraient les autres masses atomiques? d) En se référant à la classification périodique, déterminer le métal [la masse atomique du métal, dans l'intitulé](erreur?)

Solution a)b) On procède comme pour les exercices précédents. On pose à nouveau qu'une quantité unitaire du métal se combine avec respectivement y/x et y'/x' quantités de chlorure. On connaît sur 100g la masse du métal pour les deux composés, on a donc également les masses de chlore, connaissant les masses atomiques on obtient les quantités relatives (moles) dans chaque composé, le rapport de ces quantités est égal au rapport d'entier d'atomes se combinant dans chaque composé. a) Le rapport des quantités relatives de chlore entre les deux composés doit donner un rapport d'entier, dans ce cas là ces composés sont conformes à la loi des proportions multiples: le rapport de quantité de chlore à celle du métal prise comme unité dans un composé au rapport de la quantité de chlore à celle du métal également prise comme unité dans l'autre composé doit donc être égal à un rapport d'entiers. Les mesures expérimentales ont souvent montré que ce rapport est entier (v cours Mahan, Principe de Chimie p. 14 analyse élémentaire Gray), ce qui permet de poser respectivement des rapports simples d'entiers dans chaque composé .

$$M_x Cl_y \Leftrightarrow M_{x/x} Cl_{y/x} \Leftrightarrow M_1 Cl_{x/y} \Leftrightarrow M Cl_{x/y}$$

$$M'_x Cl'_y \Leftrightarrow M_{x'/x'} Cl_{y'/x'} \Leftrightarrow M'_1 Cl_{x'/y'} \Leftrightarrow M Cl_{x'/y'}$$

$$n_1 = \frac{85.2}{Mat_M}, n_{Cl_{y/x}} = \frac{100 - 85.2}{Mat_{Cl}}, n'_1 = \frac{65.8}{Mat_M}, n_{Cl_{y'/x'}} = \frac{100 - 65.8}{Mat_{Cl}}$$

$$\frac{\frac{n_1}{n_{Cl_{y/x}}}}{\frac{n'_1}{n_{Cl_{y'/x'}}}} = \frac{\frac{85.2}{100-85.2}}{\frac{65.8}{100-65.8}} = 2.99 \approx \frac{3}{1} = \frac{y/x}{y'/x'} = \frac{p}{q} \text{ avec } (p,q) \in \mathbb{N}$$

b) On a bien le rapport relatif de moles qui est un rapport d'entiers correspondant au rapport relatif de chlore du premier composé au second. Les deux formules brutes sont donc: MCl, MCl_3 ,

Théoriquement les formules générales seraient ; $M_e Cl_e, MCl_{3e}$ avec : $e \in \mathbb{N}^*$.

c)d) Grâce aux formules brutes on peut déterminer la masse atomique du métal par un rapport de proportionnalité, connaissant la fraction de la masse de chlore dans 100g qui est proportionnelle au rapport de masse atomique relative à une mole. En effet pour les deux composés respectifs MCl et MCl_3 :

$$\frac{Mat_{Cl}}{Mat_M + Mat_{Cl}} = \frac{\frac{m_{Cl}}{n_{Cl}}}{\frac{m_M}{n_M} + \frac{m_{Cl}}{n_{Cl}}} \quad n_M \equiv n_{Cl} \quad \frac{m_{Cl}}{m_M + m_{Cl}} = \frac{100 - 85.2}{100} \Rightarrow Mat_M = \frac{85.2 * M_{Cl}}{14.8} = \underline{204.1[g/mole]},$$

$$\frac{3 * Mat_{Cl}}{Mat'_M + 3Mat_{Cl}} = \frac{100 - 65.8}{100} \Rightarrow Mat'_M = \frac{(100 - 34.2) * 3M_{Cl}}{34.2} = \underline{204.63[g/mole]}$$

On obtient comme attendu à partir des deux formules brutes la même masse atomique.

Cette masse correspond à l'élément thalium de masse 204.37 g/mole

1.8 À partir des masses isotopiques suivantes et de leur pourcentage respectif, calculer la masse atomique du magnésium.

<i>Isotope</i>	%	masse atomique [g/m]	La masse atomique d'un élément est une combinaison linéaire de ces isotopes, le coefficient de chaque isotope étant déterminé par la proportion de l'abondance isotopique de l'isotope (considérée comme constante dans un temps donné et dans un matériau préci).
24	78.60	23.993	
25	10.11	24.994	
26	11.29	25.991	
<u>$M = f_{24}M_{24} + f_{25}M_{25} + f_{26}M_{26} = 0.7860 * 23.993 + .1011 + 24994 + .1129 * 25.991 = 24.32[g/mole]$</u>			

1.9 On décompose quantitativement 7.38 d'un oxyde métallique pour donner 6.84 g du métal pur. On trouve que la chaleur spécifique de celui-ci est de 0.0332 cal/g. Calculer sa masse atomique précise et la formule brute de l'oxyde.

La mesure expérimentale, par ex. par calorimétrie, a permis de calculer la chaleur spécifique du métal. On emploie alors la loi de Dulong et Petit qui stipule que le produit de la masse atomique d'un métal et de sa chaleur spécifique est constant. Cette loi est démontrée au Chap. 3, propriété des solides. La masse atomique obtenue par ce moyen, on procède comme dans les exercices précédents et établit le rapport de quantité de métal et de d'oxygène en interaction qui est égal au rapport de nombre d'atomes dans la formule brute. La masse de l'oxygène dans l'oxyde étant donnée par différence de masse, on détermine sa quantité dans l'oxyde et établit la proportionnalité qui nous permet de trouver le rapport recherché. Si ce rapport s'éloigne d'un rapport d'entiers, cela signifie que la masse obtenue par la chaleur spécifique est effectivement imprécise, alors on procède à des corrections successives par multiplication par le rapport. (on a pris pour constante 6.3 selon donnée du ch.3)

$$\underbrace{M_1O_{y/x}}_{7.38g} - > \underbrace{M}_{6.84g} + O_2 \quad M_{mol} * C_{sp} = 6.3 \left[\frac{cal}{^{\circ}.m} \right] \Rightarrow M_M = \frac{6.3[cal/mole.]}{0.0332[cal/g.]} = 189.76[g/mole]$$

$$nM_M = \frac{6.84[g]}{189.76[g/mole]} = 0.036[moles] \quad M_xO_y \Leftrightarrow M_{x/x}O_{y/x} \Leftrightarrow M_1O_{y/x} \Leftrightarrow MO_{y/x}$$

$$\frac{1}{y/x} = \frac{nM_M}{nO_{y/x}} = \frac{nM_M}{\frac{mO_{y/x}}{MO_{y/x}}} = \text{Ce rapport s'éloigne de 6 \% de l'entier, ce qui signifie, en considérant que l'analyse quantitative étant plus précise que le calcul théorique par la loi de Dulong et Petit, et qu'il faut multiplier la masse moléculaire du métal par ce facteur, pour obtenir une masse plus précise.}$$

$$\frac{0.036}{\frac{7.38-6.84}{15.9994}} = 1.06 = \frac{x}{y}$$

$M_{analytique} = 189.76 * 1.06[g/mole] = 202.6[g/mole]$ En effet avec cette nouvelle valeur, on obtient:

$$nM_M = \frac{6.84[g]}{202.6[g/mole]} = 0.03376[moles] \quad \frac{1}{y/x} = \frac{nM_M}{nO_{y/x}} = \frac{nM_M}{\frac{mO_{y/x}}{MO_{y/x}}} = \frac{0.03376}{\frac{7.38-6.84}{15.9994}} = 1.000 = \frac{x}{y}$$

Donc avec cette correction à l'unité exact du rapport, la masse moléculaire du métal est d'environ: 202 g/moles. Cette valeur est proche de la masse moléculaire du mercure, 200.6, mais aussi du thallium qui est de 204. Une mesure quantitative de l'oxygène dégagé aurait contribué à obtenir un résultat plus précis.

Donc les deux éléments étant bien dans un rapport 1:1: La formule brute est: $\underline{M_xO_y = MO}$. L'oxyde est très probablement de l'oxyde mercurique.

1.10 En mesurant la densité d'un élément gazeux à diverses pressions, on trouve la valeur de 1.787 g/L pour la densité idéale ramenée à 273.1°K et à la pression de 1 atm. La densité de l'oxygène gazeux dans les mêmes conditions est 1.428 g/L. Quelle est la masse molaire du gaz inconnu? Consultez la classification périodique pour trouver une case convenant à des fractions de cette masse molaire, et échaffauder un raisonnement montrant que cet élément n'existe pas sous la forme d'une molécule diatomique ou polyatomique. Cette masse molaire est-elle une masse atomique?

a) Selon la loi de Gay-Lussac, des volumes égaux de gaz dans les mêmes conditions de pressions et de température contiennent le même nombre de molécules, ce qui est généralement exact pour des pressions faibles. Les densités mesurées pour l'oxygène et le gaz inconnu étant des masses données pour un même volume, ces gaz contiennent le même nombre de moles, donc leur rapport égale le rapport de leurs masses molaires, connaissant la masse molaire de l'oxygène, on peut trouver celle du gaz inconnu. Sachant qu'un gaz contient 22,4 L/mole, le produit de la densité par le volume molaire donne directement la masse molaire, autre manière simplifiée de procéder.

$$\frac{1.787}{1.428} = \frac{d_G}{d_{O_2}} = \frac{\frac{m_G}{V_G}}{\frac{m_{O_2}}{V_{O_2}}} = \frac{\frac{m_G}{n_G \cdot 22.4[L/mole]}}{\frac{m_{O_2}}{n_{O_2} \cdot 22.4[L/mole]}} = \frac{M_G}{M_{O_2}} \Rightarrow M_G = \frac{1.787 * 2 * 15.9994}{1.428} = 40.0433[g/mole]$$

$$\text{ou } M_G = 1.787 \left[\frac{g}{L} \right] * 22.414 \left[\frac{L}{moles} \right] = 40.053[g/moles]$$

b) On trouve les éléments gazeux à TPN parmi les non métaux et masses atomiques légères en haut à droite du tableau périodique, plusieurs éléments sous forme monoatomique ou diatomique pourraient correspondre à l'élément recherché avec une erreur relative de moins de 5 %, en effet:

$$Mmol_{F_2} = 2 * 19[g/mole] , Mmol_{Ne_2} = 2 * 20.18[g/mole] , Mmol_{Ar} = 39.95[g/mole]$$

Le néon est un gaz noble ou rare, ne se trouve pas sous autre forme que monoatomique dans des conditions normales, donc il ne peut s'agir d'une molécule de néon. Le difluorure peut correspondre à une erreur près de 5 % au gaz recherché sous forme diatomique, cependant très réactif, il n'existe pas dans des conditions normales. L'argon a une masse molaire proche de celle que l'on a trouvé, toujours monoatomique également dans des conditions normales, il peut correspondre au gaz recherché. l'argon est donc l'élément recherché, la masse molaire trouvée est une masse atomique.