

Chimie

Mathématiques

4^{ème} Année de l'Enseignement Secondaire

Les auteurs

Khaled Boujlel

Professeur universitaire

Ftouh Daoud

*Inspecteur Général
de l'Education*

Habib Maddouri

*Inspecteur principal des Ecoles
Préparatoires et des Lycées*

Slaheddine Mimouni

*Inspecteur des Ecoles
Préparatoires et des Lycées*

Imed Boudriga

Conseiller Pédagogique

Manef Abderraba

Professeur universitaire

Fadhel Dhaha

*Inspecteur principal des Ecoles
Préparatoires et des Lycées*

Les évaluateurs

AVANT – PROPOS

Cet ouvrage de Chimie est destiné aux élèves des classes de quatrième année Mathématiques. Il est rédigé conformément au nouveau programme.

Dans ce manuel nous avons essayé de responsabiliser l'élève en l'impliquant dans la construction de son savoir, et ce, en lui proposant des activités appropriées qui sont à caractère théorique ou expérimental. Pour profiter de l'interprétation donnée après chaque activité proposée, l'apprenant est appelé à réaliser des tâches expérimentales et à réfléchir aux questions qui lui sont suggérées.

Les expériences proposées sont facilement réalisables. Elles font appel à un matériel simple et à des produits chimiques qu'on peut manipuler sans risque si on respecte les règles d'hygiène et de sécurité.

Un exemple de fiches expérimentales, permettant de développer les capacités de l'apprenant à conduire une démarche scientifique concluante, est proposé à la fin de chaque chapitre afin d'aider l'enseignant à concevoir ses propres fiches de travaux pratiques et à préparer l'élève aux épreuves des examens de T.P.

Des fenêtres accompagnent certains passages du cours en vue d'aider l'élève à se rappeler certaines connaissances utiles à la compréhension des contenus et de fournir des outils nécessaires pour le traitement des données.

Afin de permettre à l'élève de faire le point sur ses connaissances acquises, nous avons proposé, avant chaque série d'exercices, une série de questions-tests dont la réponse est repérable directement dans le cours.

Nous avons essayé également d'offrir un choix varié d'exercices en nombre raisonnable, et ce, pour laisser l'initiative à l'enseignant de construire ses propres énoncés dont la réponse ne sera pas, à l'avance, à la disposition des élèves.

Dans une perspective d'ouverture, des textes scientifiques en rapport avec le contenu de chaque thème abordé sont choisis et donnés à la fin de chaque chapitre. Leur lecture est conseillée car elle permet à l'élève d'élargir sa culture scientifique et d'avoir une ouverture sur le milieu environnant.

Les auteurs seraient reconnaissant aux lecteurs qui prendraient la peine de leur faire part des remarques et suggestions, du point de vue contenu et approches, participant ainsi à améliorer la production actuelle et les en remercieront d'avance.

Les Auteurs

SOMMAIRE

SOMMAIRE

THEME I : CINETIQUE CHIMIQUE

Chapitre n°1	NOTION D'AVANCEMENT D'UNE REACTION	11
Chapitre n°2	VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE	33
Chapitre n°3	PRINCIPAUX FACTEURS CINETIQUES	53

THEME II : EQUILIBRE CHIMIQUE

Chapitre n°4	NOTION D'EQUILIBRE CHIMIQUE	75
Chapitre n°5	LOI D'ACTION DE MASSE CONDITIONS D'EVOLUTION SPONTANEE	97
Chapitre n°6	DEPLACEMENT DES EQUILIBRES CHIMIQUES LOI DE MODERATION	125

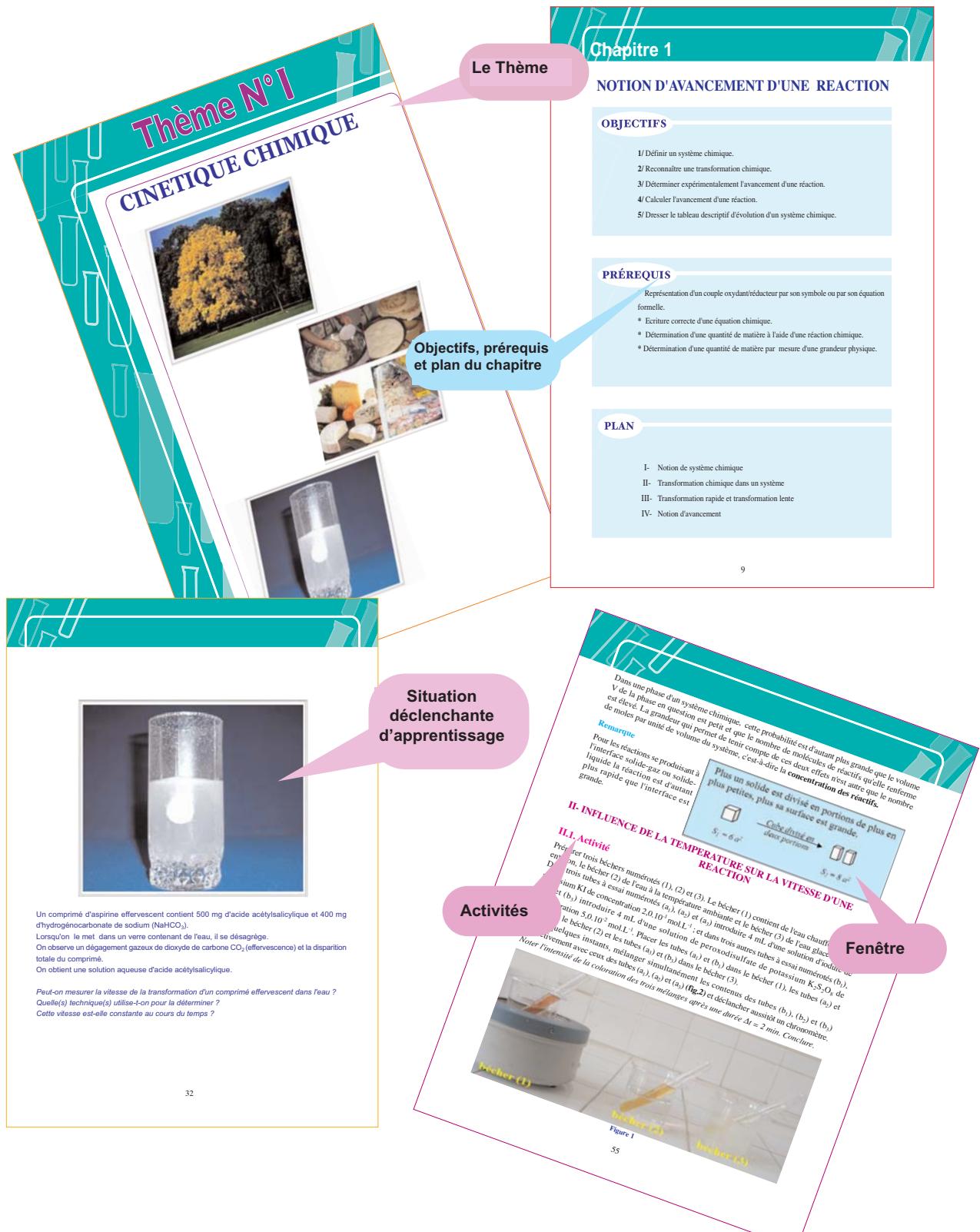
THEME III : LES REACTIONS ACIDE-BASE

Chapitre n°7	APPLICATION DE LA LOI D'ACTION DE MASSE AUX REACTIONS ACIDE-BASE	147
Chapitre n°8	pH DES SOLUTIONS AQUEUSES	179
Chapitre n°9	VARIATION DU pH AU COURS D'UNE REACTION ENTRE UN ACIDE ET UNE BASE	207

THEME IV : PILES ELECTROCHIMIQUES

Chapitre n°10	ETUDE DE LA PILE DANIELL	245
Chapitre n°11	POTENTIEL STANDARD D'UN COUPLE REDOX ET POUVOIR OXYDANT DE SA FORME OXYDEE	267
Chapitre n°12	PILE ALCALINE	295
	REPONSES AUX EXERCICES	308

CARTE DU LIVRE : POUR BIEN UTILISER SON LIVRE



Exercice d'entraînement

Enoncé
Dans un érlenmeyer contenant 30 mL d'une solution aqueuse 2,0·10⁻² M d'eau oxygénée H₂O₂, on ajoute 40 mL d'une solution aqueuse acidifiée 5,10⁻² M d'acide de potassium KI. 1. Décrire qualitativement la transformation qui se produit dans l'érlenmeyer. 2. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction modélisant cette transformation. 3. Pourquoi est-il nécessaire de travailler en milieu acide ? 4. Réaliser un bilan de matière à l'état final de H₂O₂, I₂ et I⁻, en utilisant le tableau descriptif de l'évolution du système chimique.

Solution
1. Dans l'érlenmeyer, une coloration brune apparaît dans la solution qui devient de plus en plus foncée au cours du temps. Elle est due à la formation de diode en solution aqueuse.
2. Les couples redox mis en jeu sont : H₂O₂/H₂O et I₂/I⁻. L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction modélisant la transformation s'écrit : H₂O₂ + 2 I⁻ + 2 H⁺ → 2 H₂O + I₂.
3. Il est nécessaire de travailler en milieu acide car la transformation fait intervenir les ions H₃O⁺ comme réactif.
4.

Equation de la réaction		H ₂ O ₂ + 2 I ⁻ + 2 H ⁺ → 2 H ₂ O + I ₂	Quantités de matière (mmol)
Etat du système	Avancement (mmol)		
initial	0	4,10 ⁻²	2,10 ⁻³ - 2 x ₀
intermédiaire	x _i	4,10 ⁻² - x _i	2,10 ⁻³ - 2 x _i
final	x _f	4,10 ⁻² - x _f	2,10 ⁻³ - 2 x _f

L'avancement x de la réaction d'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène augmente au cours du temps tel que : 4,10⁻² - x = 4,10⁻² - 2x ; soit : x ≤ 4,10⁻² mol, et comme la transformation est totale, alors : x = 4,10⁻² - 2x ; soit : x = 0 mol ; D'où : n(H₂O₂) = 2,10⁻³ 2x = 1,2·10⁻³ mol ; n(I⁻) = x = 4,10⁻² - 2x = 4,10⁻² mol ; n(I₂) = x = 0 mol ; il disparaît sans que l'eau soit consommé totalement. H₂O₂ est donc le réactif de la réaction.

EXERCICE RESOLU

Enoncé
1. Le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) H₂O₂ peut oxyder lentement les ions iodure I⁻ en milieu acide.
a) Écrire l'équation chimique de la réaction qui modélise cette transformation.
b) Choisir deux catalyseurs propres à la réaction entre I⁻ et H₂O₂.
2. A l'aide du dosage du diode formé à différents instants t par un solution de thiosulfate de potassium K₂S₂O₈, il a été possible de tracer la courbe représentant les variations du nombre de moles de H₂O₂ restant en fonction du temps.
a) Écrire l'équation chimique de la réaction de dosage.
b) Le dosage est réalisé avec des prélevements, effectués dans le milieu réactionnel, de prises d'eau successives auxquelles on y ajoute de l'eau glaciée. Préciiser les facteurs cinétiques mis en jeu au cours de cette opération.
3. a) Calculer la vitesse moyenne de la réaction entre l'instant initial t₀ = 0 et l'instant t = 8 min.
b) Déterminer l'instant t₁ pour lequel, la vitesse instantanée de la réaction est égale à la vitesse moyenne calculée dans la question 3(a).
c) Calculer la vitesse instantanée de la réaction à l'instant initial t₀, et la comparer à la vitesse à l'instant t₁. Interpréter.

Solution

MÉTHODE ET CONSEILS DE RÉSOLUTION		SOLUTION					
		Pour trouver l'équation pilan d'une réaction d'oxydoréduction passer par les deux équations formelles des deux couples redox mis en jeu.					
		<p>a) H₂O₂ + 2 I⁻ + 2 H⁺ → I₂ + 4 H₂O.</p> <p>b) On peut utiliser comme catalyseur soit les ions Fer(II) Fe²⁺, soit les ions Fer(III) Fe³⁺.</p> <p>a) I₂ + 2 S₂O₈²⁻ → 2 S₂O₄²⁻ + 2 I⁻.</p> <p>b) Les facteurs cinétiques mis en jeu par ajout d'eau glaciée sont : la concentration des réactifs (ajout d'eau) et la température (eau glaciée).</p> <p>a)</p>					
Equation de la réaction		H ₂ O ₂ + 2 I ⁻ + 2 H ⁺ → 2 H ₂ O + I ₂					
Etat du système	Avancement (mmol)	Quantités de matière (mmol)					
à t ₀ = 0	0	18	-	-	-	x ₀ = 0	
à t ₁ = 8 min	x _i	6 = 18 - x _i	-	-	-	x _i = 12	

Exercice d'entraînement

FICHE EXPERIMENTALE

IF

...mentalement l'avancement d'une réaction chimique par une méthode chimique.

1- EXPERIENCE A REALISER

Dans un bêcher de capacité 250 mL, introduire un volume V₁ = 40,0 mL d'une solution aqueuse (S₁) d'iode de potassium KI de concentration C₁ = 5,0·10⁻² mol·L⁻¹, un volume V = 10,0 mL d'une solution diluée d'empois d'amidon. A l'aide d'une burette graduée ajouter un volume V₂ = 0,5 mL d'une solution aqueuse (S) de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₈ de concentration C₂ = 2,0·10⁻² mol·L⁻¹. Homogénéiser le mélange obtenu à l'aide d'un agitateur magnétique (Fig.a).



Figure a

A l'instant t = 0, ajouter au mélange un volume V₃ = 10,0 mL d'une solution aqueuse (S₂) de peroxodisulfate de potassium K₂S₂O₈ de concentration C₃ = 5,0·10⁻² mol·L⁻¹ et déclencher aussitôt le chronomètre. Noter la durée t₁ au bout de laquelle apparaît une coloration bleue noire dans la solution (Fig.b). A ce moment ajouter, sans arrêter le chronomètre, un second volume V₄ = 0,5 mL de la solution (S) et noter la durée t₂ au bout de laquelle apparaît de nouveau la coloration bleue noire dans la solution. Puis, refaire la même opération p fois.



Figure b

Consigner les résultats dans le tableau suivant :

t (s)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
t (min)										
x(mol)										

III- TRAVAIL A EFFECTUER

- Ecrire l'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant la transformation du système constitué initialement par les ions iodure et les ions peroxodisulfate.
- Calculer les quantités des réactifs à l'état initial. Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système puis déterminer sa composition à l'état final en supposant que la transformation est totale.
- Décrire qualitativement la variation de l'avancement x de la réaction avec le temps.
- Ecrire l'équation chimique de la réaction qui modélise la réaction de filtrage.
- La réaction de filtrage perturbe-t-elle la transformation étudiée ?
- Preciser le rôle de l'empois d'amidon.
- Etablir l'expression suivante : $x = p \cdot \frac{C_0 \cdot V_0}{2}$.
- Tracer la courbe d'évolution temporelle de x : x = f(t).
- Déterminer graphiquement :
 - l'avancement final. La supposition faite dans la question 1/b) est-elle vraie ?
 - le temps de demi-réaction t_{1/2}. Quels intérêts apporte la connaissance de t_{1/2} ?

22

Exercice résolu

L'essentiel du cours

- La vitesse moyenne d'une réaction chimique entre deux instants t₁ et t₂ est une grandeur qui renseigne sur la variation de son avancement x, dans l'intervalle de temps [t₁, t₂], par unité de temps. Elle est modélisée par : $v_{moy}(t_1, t_2) = \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$.
- La vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t₁, notée v(t₁), est la limite vers laquelle tend la vitesse moyenne de cette réaction entre les instants de dates t₁ et t₂ lorsque t₂ tend vers t₁. Elle est modélisée par : $v(t_1) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} v_{moy}(t_1, t_2) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1}$.
- Si les constituants du système chimique constituent une seule phase et si la transformation de réaction : $v(t) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$, il est commode de définir une vitesse volumique de la réaction, pour une réaction symbolisée par une équation de type : $a A + b B \rightarrow c C + d D$, on a :

$$v = \frac{1}{V} v(t) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{b} \frac{df(x)}{dt} = \frac{1}{b} \frac{df}{dx} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{b} \frac{df}{dx} v$$

44

UN PEU D'HISTOIRE

Un peu d'histoire



Jacobus Henricus Van't Hoff (1852 - 1911)
Chimiste hollandais

Sa réputation s'imposa dès l'âge de vingt-deux ans, lorsqu'il donna une théorie de la structure des composés organiques. Il expliqua l'isométrie optique.
Il fonda la cinétique chimique, étudiant notamment les relations entre température et vitesse de réaction. En 1884, il publie le résultat de ses recherches (Études de Dynamique chimique) sur la cinétique chimique.
Il reçut le premier prix Nobel de chimie en 1901, pour les applications qu'il fit de la thermodynamique aux réactions chimiques et pour ses études sur les propriétés des solutions.

NAVIGUER SUR L'INTERNET

Activité documentaire

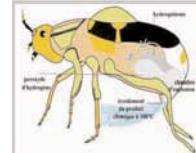
Naviguer sur l'internet

http://montblancsciences.free.fr/items/item0.htm
http://www.chimix.com/term.htm
http://perso.orange.fr/physique_chemie/15_Chimie/_1_S_Chimie_4_EVOLUTION_D_UNES_VITESSES_DE_REACTION.htm
http://mendeleiev.cyberesool.qc.ca/chemistrie/chimie534/int.htm
http://www.dscip.ac.ca/en/pr/hdy/lyceo/terminale/COURS/6VITESSE_REACTION.htm

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

LE COLEOPTERE BOMBARDIER

Le coléoptère bombardier est un insecte sur lequel on a fait un grand nombre de recherches. La caractéristique qui le rend si attrayant est qu'il emploie des procédés chimiques pour se protéger contre ses ennemis.

Le système de défense du coléoptère bombardier est basé sur une réaction chimique dans l'abdomen. Les deux dernières segments de l'abdomen contiennent une chambre de stockage et une chambre d'explosion. La chambre de stockage contient une solution d'hydroxyquinone ($C_6H_5(OH)_2$) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Les enzymes catalase et peroxydase déclenchent la réaction dans la chambre d'explosion, libérant de la chaleur et de l'énergie.

Au moment où l'insecte sent un danger, il serre les muscles entourant la chambre de stockage et simultanément détend le muscle sphinctérien. De cette manière, le produit chimique qui se trouve dans la chambre de stockage est transféré à la chambre d'explosion.

Les réactions mises en jeu sont :

$$\text{Peroxydase}$$

$$C_6H_5(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow C_6H_5O_2 + 2 H_2O$$

$$\text{Catalase}$$

$$2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$$

Questions

- Quel rôle joue la peroxydase et la catalase ?
- Citer quelques caractéristiques des réactions mises en jeu ?
- Comment cet insecte contrôle-t-il le déclenchement de son lance-flammes chimiques ?

EXERCICES D'ÉVALUATION

Exercices d'évaluation

VERIFIEZ SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la réponse correcte.

1. La vitesse d'une réaction modélisant une transformation chimique se produisant dans un système donné est maximale :

- au début de la transformation;
- au temps de demi-réaction ;
- à la fin de la transformation.

2. Le temps de demi-réaction permet de :

- calculer la valeur de la vitesse moyenne de la réaction entre l'instant initial et le temps de demi-réaction ;
- déterminer la durée d'une transformation chimique ;
- déduire la valeur de la vitesse d'une réaction au début de la transformation chimique.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1. La vitesse d'une réaction dépend de l'avancement x de la réaction au cours temps.

2. La vitesse d'une réaction et la vitesse volumique s'expriment avec les mêmes unités.

3. La vitesse volumique d'une réaction s'exprime dans le système international en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

4. La valeur de la vitesse d'une réaction à un instant t est numériquement égale à celle du coefficient directeur de la tangente à la courbe représentant l'avancement x de la réaction en fonction du temps à ce même instant.

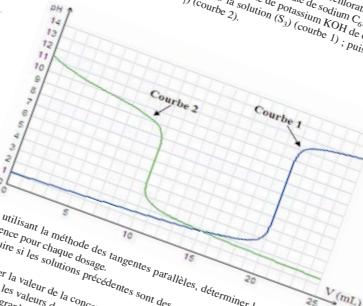
5. Pour des systèmes homogènes évoluant à volume constant, la vitesse volumique est indépendante du volume de la solution considérée.

6. A l'instant de disparition de la moitié du réactif limitant, la vitesse d'une réaction est égale à la moitié de sa valeur initiale.

7. Pour tracer la tangente en un point M de la courbe $x = f(t)$, la méthode de la corde est plus précise que le tracé « au jugé ».

Exercice n°8

On dispose au laboratoire d'une solution aqueuse (S_1) de perchlorate d'hydrogène $HClO_4$ de concentration C_1 , d'une solution aqueuse (S_2) d'hydroxyde de potassium KOH de concentration C_2 , et d'une solution aqueuse (S_3) d'hydroxyde de sodium C_3NaOH de concentration C_3 . On dose 20 mL de la solution (S_1) par la solution (S_2) (courbe 1) ; puis on dose 20 mL de la solution (S_2) par la solution (S_3) (courbe 2).



Exercice n°9

On dissout dans un flacon un comprimé d'aspirine de masse m égale à 1,3 g dans assez d'eau pour obtenir une solution (S_1) de volume 200 mL. Le dosage d'un volume V_1 égal à 10 mL de cette solution par une solution (S_2) d'hydroxyde de sodium 0,005 M, en présence d'un indicateur convainablement choisi, nécessite un volume de base égal à 18 mL.

La masse molaire de l'acide acétylsalicylique est égale à $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'aspirine commerciale contient comme principe actif l'acide acétylsalicylique (qui est un acide faible). On dissout un comprimé d'aspirine de masse m égale à 1,3 g dans assez d'eau pour obtenir une solution (S_1) de volume 200 mL. Le dosage d'un volume V_1 égal à 10 mL de cette solution par une solution (S_2) d'hydroxyde de sodium 0,005 M, en présence d'un indicateur convainablement choisi, nécessite un volume de base égal à 18 mL.

La masse molaire de l'acide acétylsalicylique est égale à $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Thème N° I

CINETIQUE CHIMIQUE



UN PEU D'HISTOIRE



Jacobus Henricus Van't Hoff (1852 - 1911)
Chimiste hollandais

Sa réputation s'imposa dès l'âge de vingt-deux ans, lorsqu'il donna une théorie de la structure des composés organiques. Il expliqua l'isométrie optique.

Il fonda la cinétique chimique, étudiant notamment les relations entre température et vitesse de réaction. En 1884, il publie le résultat de ses recherches (Études de Dynamique chimique) sur la cinétique chimique.

Il reçut le premier prix Nobel de chimie, en 1901, pour les applications qu'il fit de la thermodynamique aux réactions chimiques et pour ses études sur les propriétés des solutions.

NAVIGUER SUR L'INTERNET

<http://montblancsciences.free.fr/terms/terms0.htm>

<http://www.chimix.com/term.htm>

http://perso.orange.fr/physique.chimie/1S_Chimie/1_S_Chimie_4_EVOLUTION_D'UN_SYSTEME_AU_COURS_D'UNEREACTION.htm

<http://mendeleiev.cyberscol.qc.ca/chimisterie/chimie534/inf.htm>

<http://www.discip.ac-caen.fr/phch/lycee/terminale/COURS/6VITESSEREACTION/6VITESSEREACTION.htm>

Chapitre 1

NOTION D'AVANCEMENT D'UNE REACTION

OBJECTIFS

- 1/ Définir un système chimique.
- 2/ Reconnaître une transformation chimique.
- 3/ Déterminer expérimentalement l'avancement d'une réaction.
- 4/ Calculer l'avancement d'une réaction.
- 5/ Dresser le tableau descriptif d'évolution d'un système chimique.

PRÉREQUIS

- * Représentation d'un couple oxydant/réducteur par son symbole ou par son équation formelle.
- * Ecriture correcte d'une équation chimique.
- * Détermination d'une quantité de matière à l'aide d'une réaction chimique.
- * Détermination d'une quantité de matière par mesure d'une grandeur physique.

PLAN

- I-** Notion de système chimique
- II-** Transformation chimique dans un système
- III-** Transformation rapide et transformation lente
- IV-** Notion d'avancement



La couleur verte des feuilles des plantes est due à la chlorophylle. En automne, les feuilles jaunissent suite à une dégradation de la chlorophylle. Cette dégradation démasque d'autres pigments qui préexistent :

- le carotène : responsable de la coloration orange à rouge ;
- le xanthophylle : responsable de la coloration jaune ;
- l'anthocyane : responsable de la coloration rouge, violet et pourpre.

*La chlorophylle subit-elle une transformation chimique ou une transformation physique ?
Peut-on déterminer la quantité dégradée de chlorophylle d'un échantillon de feuilles pendant une durée donnée ?*

Quel est le rôle du paramètre temps en chimie ?

I- NOTION DE SYSTEME CHIMIQUE

I.1.Définitions

Un système est une portion de l'Univers séparée de l'extérieur par des frontières réelles ou fictives bien définies.

L'extérieur du système est appelé milieu extérieur ou environnement.

Un système chimique est caractérisé par une pression et une température uniformes dans toutes les phrases. **Ces constituants** sont les entités chimiques citées pour décrire son contenu.

Une phase est une portion homogène de l'Univers, c'est-à-dire qu'elle présente les mêmes propriétés en tous ses points (même indice de réfraction, même température, même densité, même couleur, etc.).

Nota

Une **entité chimique** est un individu moléculaire, ionique ou atomique. L'ion sodium Na^+ , l'ion hydroxyde OH^- , l'atome de fer Fe, la molécule de dioxyde de carbone CO_2 sont des exemples d'entités chimiques.

Une **espèce chimique** est un corps pur électriquement neutre qui possède des propriétés physiques et chimiques intrinsèques comme la température de changement d'état, la densité ou la solubilité .

• L'eau est une espèce chimique constituée de molécules identiques appelées molécules d'eau de formule H_2O .

• Le chlorure de sodium (sel de cuisine) est une 29

chimique bien qu'il ne soit pas à structure moléculaire. Sa structure est ionique de formule statistique NaCl .

• Le fer est une espèce chimique atomique constituée d'atomes de fer de symbole Fe.

I.2. Activités

Considérons les trois systèmes suivants :

* Un flacon en polyéthylène contenant de l'eau et de l'air et une certaine quantité de sucre tel que le sucre ne soit pas entièrement dissous (**fig.1**).

* Un bêcher contenant de l'eau liquide et de la vapeur d'eau et fermé par un piston (**fig.2**).

* Un ballon dans lequel sont introduits du dioxyde d'azote gaz et du peroxyde d'azote gaz (**fig.3**).

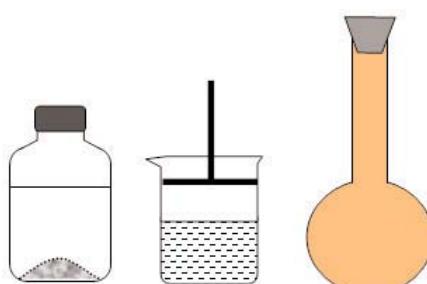


Figure 1

Figure 2

Figure 3

Préciser les constituants et le nombre de phases de chacun des trois systèmes suivants :

- S_1 délimité par les parois du flacon et le bouchon ;
- S_2 délimité par les parois du bêcher et le piston ;
- S_3 délimité par les parois du ballon et le bouchon.

Système chimique	Constituants	Nombre de phases
S_1		
S_2		
S_3		

Les constituants et le nombre de phases de chacun des trois systèmes précédents :

Système chimique	Constituants	Nombre de phases
S_1	Sucre, eau, ion hydronium, ion hydroxyde et les constituants de l'air.	3
S_2	eau, ion hydronium et ion hydroxyde	2
S_3	dioxyde d'azote et peroxyde d'azote	1

Nota

Pour réaliser un système S identique à un autre système S', on doit disposer :

- d'indications qui fixent l'espèce du système S': nature des constituants, état physique de chacun, nature du mélange (homogène ou hétérogène, etc.);

- d'indications qui fixent les valeurs des grandeurs mesurables pour chaque phase : température T, pression P, masse m (ou quantité de matière n) de chacun des constituants.

II- TRANSFORMATION CHIMIQUE DANS UN SYSTEME

II.1. Activités

Observer les quatre systèmes représentés par les figures 4, 5, 6 et 7.

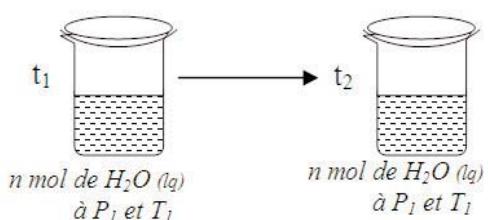


Figure 4

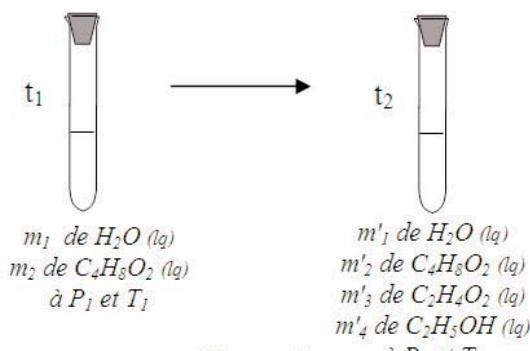


Figure 5

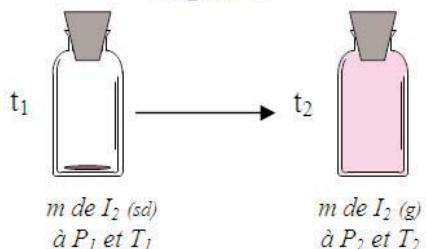


Figure 6

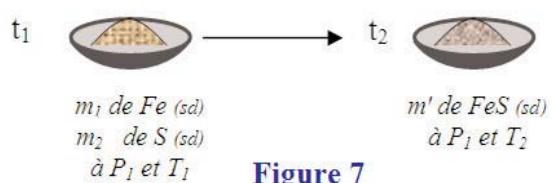


Figure 7

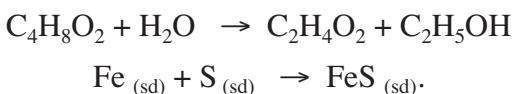
Parmi les quatre systèmes considérés, préciser ceux qui, entre les instants t_1 et t_2 , sont le siège d'une transformation.

Identifier les systèmes sièges de transformations chimiques. Ecrire le cas échéant, l'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant la transformation qui s'est produite.

II.2. Interprétation

Le système S_1 , représenté par la figure 4, est resté identique à lui-même car la quantité d'eau liquide, la pression et la température sont constantes au cours du temps : le système n'a pas évolué.

Pour le système S_3 représenté par la figure 6, la quantité de diiode solide a diminué et la quantité de diiode gaz a augmenté. Le système a évolué en subissant une transformation avec changement d'état (sublimation). Cette transformation est couramment appelée **transformation physique**. Pour chacun des systèmes S_2 et S_4 , représentés respectivement par les figures 5 et 7, une transformation s'est produite car la composition de ces systèmes a changé au cours du temps. Ces systèmes sont respectivement le siège des **transformations chimiques** modélisées par les réactions chimiques symbolisées par les équations chimiques suivantes :



II.3. Définition

Une transformation chimique est tout processus au cours duquel sont modifiées les quantités de matière de certains ou de tous les constituants du système où elle se déroule, donnant lieu ainsi à l'apparition de nouveaux constituants.

Une transformation chimique peut être modélisée (ou représentée) par une réaction chimique (réaction d'oxydoréduction, réaction acido-basique, réaction de précipitation, réaction de complexation, etc.) qu'on symbolise par une équation chimique.

III- TRANSFORMATION RAPIDE ET TRANSFORMATION LENTE

III.1. Activités

Réaliser les expériences suivantes et suivre qualitativement, moyennant le sens de la vision, la durée d'apparition ou de disparition d'une quantité de matière appréciable.

Expérience 1

Introduire dans un bêcher environ 20 mL d'une solution aqueuse 0,5 M d'iodure de potassium KI (**fig.8-a**), puis environ 20 mL d'une solution 0,1 M de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ (**fig.8-b**). Soit S_1 le système réalisé.



Figure 8-a



Figure 8-b

Expérience 2

Introduire dans un bécher environ 20 mL d'une solution aqueuse 0,1 M d'acide oxalique $C_2H_2O_4$, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique 1 M (**fig.9-a**), puis environ 3 gouttes d'une solution 10^{-4} M de permanganate de potassium $KMnO_4$ (**fig.9-b**). Soit S_2 le système réalisé.



Figure 9-a



Figure 9-b

Expérience 3

Introduire dans un tube à essai environ 5 mL d'une solution aqueuse 10^{-2} M d'iodure de potassium KI (**fig.10-a**), puis ajouter environ 5 mL d'une solution 10^{-2} M de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ (**fig.10-b**). Soit S_3 le système réalisé.

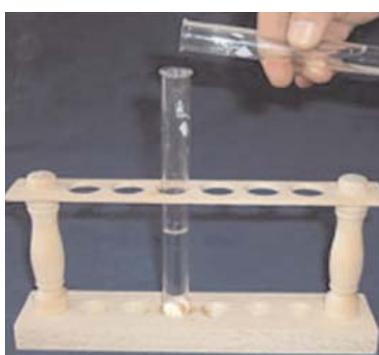


Figure 10-a

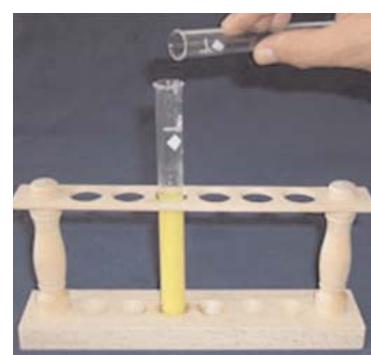


Figure 10-b

Expérience 4

Introduire dans une éprouvette à gaz, environ 10 mL d'une solution aqueuse 1M de chlorure d'hydrogène HCl , puis ajouter environ 10 g de zinc Zn en poudre (ou en grenaille) (**fig.11**). Soit S_4 le système réalisé.



Figure 11

Expérience 5

Introduire dans un erlenmeyer contenant 40 mL d'une solution aqueuse 0,01 M de chlorure d'hydrogène HCl , quelques gouttes de bleu de bromothymol (**fig.12-a**), puis 40 mL d'une solution 0,01 M d'hydroxyde de sodium $NaOH$ (**fig.12-b**). Soit S_5 le système réalisé.



Figure 12-a



Figure 12-b

Indiquer les réactions qui modélisent les transformations chimiques ayant lieu dans les systèmes S_1 , S_2 , S_3 , S_4 et S_5 . Ecrire les équations chimiques qui les symbolisent.

A quelles observations a-t-on recouru pour suivre l'évolution, au cours du temps, des systèmes S_1 et S_2 ?

Proposer un dispositif de suivi de l'évolution du système S_4 .

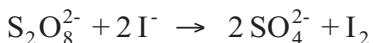
Le suivi de l'évolution du système S_3 et du système S_5 est délicat. Dire pourquoi ?

Parmi les transformations chimiques qui se sont produites dans les systèmes étudiés, préciser celles qu'on peut considérer comme rapides et celles qu'on peut considérer comme lentes.

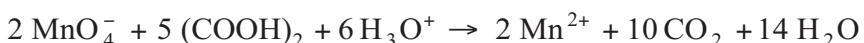
III.2. Interprétation

Chacun des cinq systèmes précédents a subi une transformation chimique. On dit que ces systèmes évoluent d'un état à un autre.

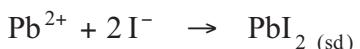
Au cours de l'expérience **1**, les ions iodure incolores réduisent les ions peroxydisulfate incolores pour donner le diiode qui confère à la solution la couleur jaune brune de teinte de plus en plus foncée au cours du temps. L'équation chimique qui symbolise la réaction d'oxydoréduction modélisant la transformation ayant lieu au cours de l'expérience **1** est :



Au cours de l'expérience **2**, les ions permanganate, responsables de la couleur violette de la solution, sont réduits par l'acide oxalique incolore en ions manganèse incolores. La teinte violette s'atténue progressivement au cours du temps. L'équation chimique qui symbolise la réaction d'oxydoréduction modélisant la transformation est :



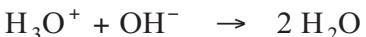
Au cours de l'expérience **3**, les ions iodure et les ions plomb s'associent dès leur contact pour donner un solide jaune : l'iodure de plomb. L'équation chimique qui symbolise la réaction de précipitation modélisant la transformation est :



Au cours de l'expérience **4**, les ions hydronium sont réduits progressivement par le zinc pour donner un dégagement de dihydrogène gaz et des ions zinc. L'équation chimique qui symbolise la réaction d'oxydoréduction modélisant la transformation est :



Au cours de l'expérience 5, les ions hydronium incolores réagissent instantanément avec les ions hydroxyde incolores pour donner de l'eau. Le suivi au cours du temps de cette transformation a nécessité un indicateur coloré dont le virage au vert indique la disparition instantanée des ions hydronium et des ions hydroxyde apportés par chacune des solutions mélangées. L'équation chimique qui symbolise la réaction acide-base modélisant la transformation est :



Les réactions ayant lieu dans les systèmes S_3 et S_5 sont qualifiées de **rapides**, alors que les réactions ayant lieu dans les systèmes S_1 , S_2 et S_4 sont qualifiées de **lentes**.

Pour suivre l'évolution d'un système chimique au cours du temps, on peut recourir :

- à l'observation à l'œil nu, si un des constituants en disparition ou en apparition est coloré ou a un aspect repérable (gaz, précipité, etc.) ;
- à une technique appropriée de mesure d'une grandeur reliée à la quantité de matière d'une entité chimique prenant part à la transformation, si aucun changement visible ne se manifeste. Ce suivi permet de caractériser une transformation chimique par la durée mise par le système chimique pour évoluer entre **l'état initial** (état à partir duquel la transformation débute) et **l'état final** (état à partir duquel la transformation cesse).

Une transformation chimique est dite :

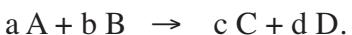
- **rapide** si la durée d'évolution du système entre l'état initial et l'état final est inférieure à la persistance rétinienne ou au temps de réponse des appareils usuels utilisés pour la suivre ;
- **lente** si elle se déroule sur des durées permettant un suivi aisément avec nos sens ou avec les techniques de mesure habituelles.

Le suivi de la variation, au cours du temps, d'une grandeur liée à la quantité de matière de n'importe quelle entité chimique (réactif ou produit) prenant part à la transformation chimique est l'objet de l'étude cinétique d'un système chimique. C'est un suivi quantitatif de l'évolution du système au cours du temps.

L'étude de l'évolution temporelle des systèmes chimiques constitue **la cinétique chimique**.

IV. NOTION D'AVANCEMENT

Dans ce qui suit on s'intéressera à l'évolution de systèmes chimiques siège de transformations chimiques lentes modélisées chacune par une réaction chimique. Chaque réaction chimique est symbolisée par une équation, écrite dans le sens d'évolution du système, du type :



Cette réaction chimique fait toujours intervenir les mêmes proportions de quantités de matière des réactifs (A et B) et des produits (C et D). Cette propriété s'appelle **la stoechiométrie**.

Dans l'équation chimique, la stoechiométrie est ajustée à l'aide de nombres (a, b, c et d) appelés **coefficients stoechiométriques**.

IV.1. Avancement d'une réaction chimique

IV.1.a) Définition

On dit que la **réaction a marché (ou a avancé)** une fois depuis l'état initial, si a moles de A et b moles de B ont disparu et c moles de C et d moles de D sont apparues. On dit encore que les réactifs ont disparu et les produits sont apparus en **quantités stœchiométriques**.

L'avancement d'une réaction, noté x , est le nombre de fois que la réaction a marché depuis l'état initial.

L'avancement x d'une réaction est une grandeur qui s'exprime en mole.

Si les constituants du système chimique constituent une seule phase et si la transformation se produit à volume V constant, il est commode de définir l'avancement volumique y qui est égal au quotient de l'avancement x exprimé en mole par le volume de la solution exprimé en litre :

$$y = \frac{x}{V} .$$

L'avancement volumique s'exprime en mol.L⁻¹.

IV.1.b) Tableau descriptif d'évolution d'un système

Le tableau descriptif d'évolution du système chimique précédent, ne renfermant initialement que les réactifs A et B, est :

Equation de la réaction		a A	+ b B	→	c C	+ d D
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
initial	0	n _i (A)	n _i (B)	0	0	
intermédiaire	x	n _i (A) - a.x	n _i (B) - b.x	c.x	d.x	
final	x _f	n _i (A) - a.x _f	n _i (B) - b.x _f	c.x _f	d.x _f	

Si on désigne par n(A), n(B), n(C) et n(D) respectivement les quantités de matière de A, B, C et D à un instant t, l'avancement x est alors :

$$x = \frac{n_i(A) - n(A)}{a} = \frac{n_i(B) - n(B)}{b} = \frac{n(C)}{c} = \frac{n(D)}{d} .$$

L'avancement x est une grandeur qui permet de suivre l'évolution des quantités de matière des entités chimiques présentes à chaque instant dans un système. Il n'est pas lié spécifiquement à l'une des entités chimiques du système en évolution, mais il caractérise globalement une réaction chimique.

Remarque

Un réactif prenant part à une réaction chimique est dit **réactif limitant** de cette réaction si sa quantité de matière devient nulle à l'état final.

Exercice d'entraînement

Enoncé

Dans un erlenmeyer contenant 20 mL d'une solution aqueuse $2,0 \cdot 10^{-2} M$ d'eau oxygénée H_2O_2 , on ajoute 40 mL d'une solution aqueuse acidifiée $5,10^{-2} M$ d'iodure de potassium KI .

1. Décrire qualitativement la transformation qui se produit dans l'erlenmeyer.
2. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction modélisant cette transformation.
3. Pourquoi est-il nécessaire de travailler en milieu acide ?
4. Réaliser un bilan de matière à l'état final de H_2O_2 , I_2 et I^- , en utilisant le tableau descriptif d'évolution du système chimique, sachant que la réaction est totales.

Solution

1. Dans l'erlenmeyer, une coloration brune apparaît dans la solution qui devient de plus en plus foncée au cours du temps. Elle est due à la formation de diiode en solution aqueuse.

2. Les couples redox mis en jeu sont : H_2O_2 / H_2O et I_2 / I^- .

L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction modélisant la transformation s'écrit :



3. Il est nécessaire de travailler en milieu acide car la transformation fait intervenir les ions H_3O^+ comme réactif.

4.

Equation de la réaction		H_2O_2	$+ 2 I^-$	$+ 2 H_3O^+ \rightarrow 4 H_2O + I_2$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)					
initial	0	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	0
intermédiaire	x	$4 \cdot 10^{-4} - x$	$2 \cdot 10^{-3} - 2x$	-	-	-	x
final	x_f	$4 \cdot 10^{-4} - x_f$	$2 \cdot 10^{-3} - 2x_f$	-	-	-	x_f

L'avancement x de la réaction d'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène augmente au cours du temps tel que :

$4 \cdot 10^{-4} - x \geq 0$ et $2 \cdot 10^{-3} - 2x \geq 0$; soit : $x \leq 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, et comme la transformation est totale, alors : $x_f = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

D'où : $n_f(H_2O_2) = 4 \cdot 10^{-4} - x_f = 0 \text{ mol}$;

$n_f(I^-) = 2 \cdot 10^{-3} - 2x_f = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$;

$n_f(I_2) = x_f = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Le réactif H_2O_2 disparaît sans que I^- ne soit consommé totalement. H_2O_2 est donc le réactif limitant de cette réaction.

IV.2. Quelques techniques de détermination de l'avancement d'une réaction

IV.2.a) Méthodes chimiques

L'avancement x d'une réaction, modélisant la transformation d'un système chimique, peut être déterminé par recours à une réaction chimique qui transforme l'un des constituants prenant part à la transformation du système. On cite à titre d'exemples les réactions acide-base, d'oxydoréduction, de précipitation, etc.

Titrer (ou doser) une entité chimique en solution aqueuse c'est déterminer sa concentration au moyen d'une réaction chimique appelée réaction de dosage.

La réaction de dosage doit être totale, rapide et spécifique de l'entité à doser.

IV-2.b) Méthodes physiques

Certaines grandeurs physiques (volume, masse, pression, conductance, absorbance...) sont reliées souvent, par une loi simple, à la concentration , dans l'une des phases du système, d'une ou de plusieurs des entités chimiques prenant part à la transformation (réactif ou produit). Leur mesure permet de déterminer les concentrations et d'en déduire l'avancement x de la réaction au cours du temps.

Parmi les techniques de détermination d'une concentration, on cite :

- **La conductimétrie** : Dans le cas où la transformation chimique met en jeu des ions, la mesure de la conductance G de la solution électrolytique permet de déterminer l'avancement de la réaction. En effet, lorsque la concentration des ions en solution ou leur nature change, la conductance électrique de la solution change.
- **La pH-métrie** : Dans le cas où l'une des entités chimiques prenant part à la transformation (réactif ou produit) est l'ion hydronium H_3O^+ , on peut déterminer sa concentration en mesurant le pH à l'aide d'un pH-mètre ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$).

Remarques

Dans le cas des transformations où une espèce chimique gazeuse et une seule est consommée ou produite, on peut déterminer sa quantité de matière n en mesurant son volume V à pression et température constantes (ou sa pression P à volume et température constants) et en appliquant l'équation d'état des gaz parfaits ($PV = nRT$).

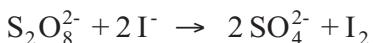
IV.3. Etude d'un exemple de variation de l'avancement d'une réaction

IV.3.a) Activité

Réaliser les activités de la fiche expérimentale.

IV-3.b) Interprétation

La réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate est symbolisée par :



Initialement le système contient :

$$n_i(\text{I}^-) = C_1 V_1 = 0,5 \times 40 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

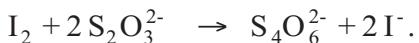
et $n_i(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = C_2 V_2 = 0,05 \times 10 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$

Le tableau descriptif d'évolution du système chimique précédent est :

Equation de la réaction		2 I ⁻	+ S ₂ O ₈ ²⁻	→ 2 SO ₄ ²⁻	+ I ₂
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
initial	0	2,0 · 10 ⁻²	5,0 · 10 ⁻⁴	0	0
intermédiaire	x	2,0 · 10 ⁻² - 2x	5,0 · 10 ⁻⁴ - x	2x	x
final	x _f	2,0 · 10 ⁻² - 2x _f	5,0 · 10 ⁻⁴ - x _f	2x _f	x _f

L'avancement x de la réaction est déterminé en dosant immédiatement le diiode formé par les ions thiosulfate S₂O₃²⁻.

L'équation qui symbolise la réaction de dosage est:



Chaque ajout de V_o mL de la solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration C_o réduit $\frac{\text{C}_o \cdot \text{V}_o}{2}$ mol de diiode reconnue par l'apparition de la couleur bleue noire que prend sa solution en présence d'empois d'amidon qui joue le rôle d'indicateur de diiode.

Après p ajout de V_o mL de Na₂S₂O₃, l'apparition de la couleur bleue noire indique qu'on a dosé : p. $\frac{\text{C}_o \cdot \text{V}_o}{2}$ mol de I₂; d'où :

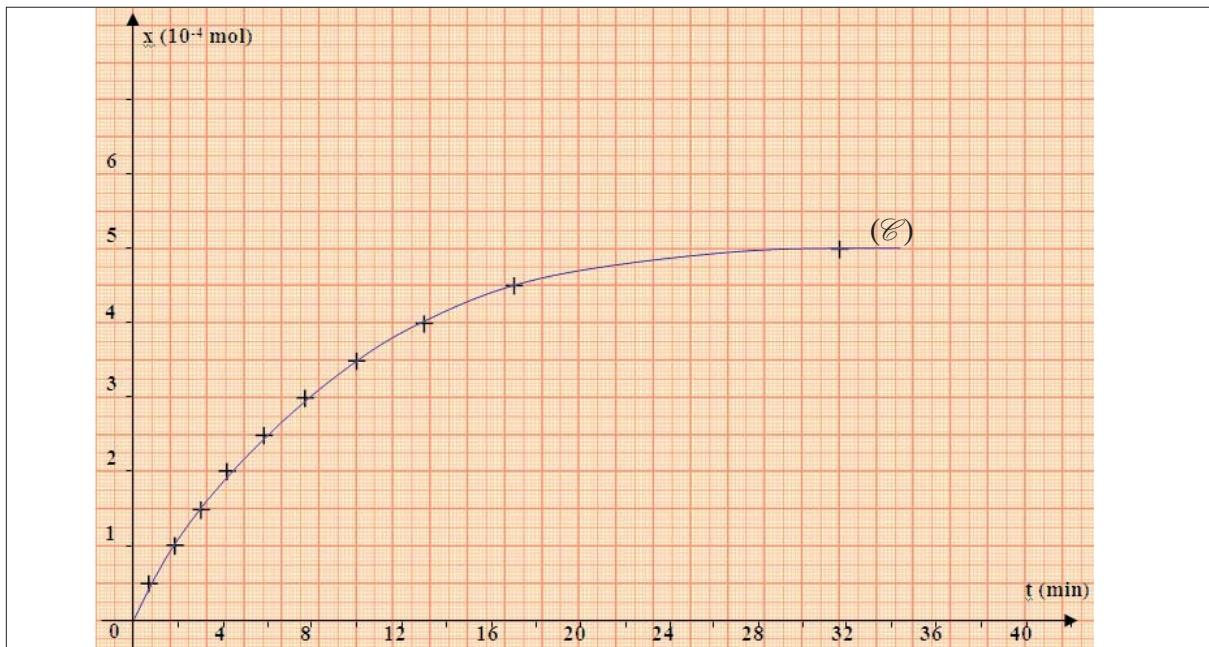
$$x = n(\text{I}_2) = p \cdot \frac{\text{C}_o \cdot \text{V}_o}{2} \text{ mol.}$$

L'avancement x de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate augmente au cours du temps tel que : $2,0 \cdot 10^{-2} - 2x \geq 0$ et $5,0 \cdot 10^{-4} - x \geq 0$; soit : $x \leq 5,0 \cdot 10^{-4}$ mol.

L'ajout de la solution aqueuse de thiosulfate de sodium perturbe la transformation objet de l'étude puisqu'il modifie le volume du milieu réactionnel. Comme le volume de la solution titrée ajouté

à l'état final est égal à 5 mL, la variation du volume du système (de 60 mL à 65 mL) est sans effet appréciable sur les résultats obtenus comparés à ceux obtenus par d'autres méthodes de mesure de x qui ne perturbent pas le système.

Le graphe (C) de la figure ci-dessous représente les variations de x au cours du temps :



La transformation est totale pour $x_f = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

D'après le graphe, on a : $x_f = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, puisque l'avancement de la réaction ne varie plus après la date $t_f = 32 \text{ min}$. La réaction est donc totale.

D'où :

$$n_f(S_2O_8^{2-}) = 5,0 \cdot 10^{-4} - x_f = 0 \text{ mol} \quad (S_2O_8^{2-} \text{ disparaît totalement, il est dit réactif limitant}),$$

$$n_f(I^-) = 2,0 \cdot 10^{-2} - 2x_f = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}, n_f(I_2) = x_f = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol, et } n_f(SO_4^{2-}) = 2x_f = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$x = \frac{1}{2} x_f = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol, à un instant appelé temps de demi-réaction qu'on note par } t_{1/2}.$$

La durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale est appelée **temps de demi-réaction**.

D'après le graphe (C) : $t_{1/2} = 6 \text{ min}$.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ permet de choisir la méthode expérimentale d'étude de l'évolution du système :

- s'il est trop faible, il faut utiliser une méthode physique car la réaction est rapide;
- s'il n'est pas trop faible (c'est le cas de l'expérience réalisée), on peut utiliser soit une méthode physique, soit une méthode chimique.

Remarque

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ ne permet en aucun cas de déterminer la durée de la fin d'une transformation, car le temps de fin de réaction t_f est généralement différent de $2 t_{1/2}$.

FICHE EXPERIMENTALE

I. OBJECTIF

Suivre expérimentalement l'avancement d'une réaction chimique par une méthode chimique.

II- EXPERIENCE A REALISER

Dans un bécher de capacité 250 mL, introduire un volume $V_1 = 40,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_1) d'iodure de potassium KI de concentration $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, un volume $V' = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution diluée d'empois d'amidon. A l'aide d'une burette graduée ajouter un volume $V_o = 0,5 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S) de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $C_o = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Homogénéiser le mélange obtenu à l'aide d'un agitateur magnétique (**Fig.a**).

A l'instant $t = 0$, ajouter au mélange un volume $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_2) de peroxydisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et déclencher aussitôt le chronomètre. Noter la durée t_1 au bout de laquelle apparaît une coloration bleue noire dans la solution (**Fig.b**). A cet instant ajouter, sans arrêter le chronomètre, un second volume $V_o = 0,5 \text{ mL}$ de la solution (S) et noter la durée t_2 au bout de laquelle apparaît de nouveau la coloration bleue noire dans la solution, etc. Refaire la même opération p fois.

Consigner les résultats dans le tableau suivant :



Figure a



Figure b

V(mL)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
t(min)										
x(mol)										

III- TRAVAIL A EFFECTUER

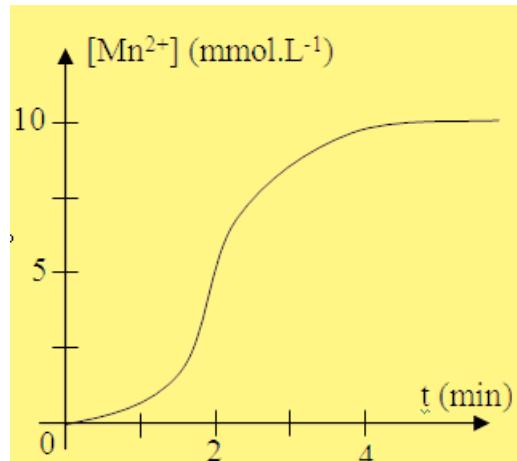
1. a) Ecrire l'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant la transformation du système constitué initialement par les ions iodure et les ions peroxydisulfate.
b) Calculer les quantités des réactifs à l'état initial. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système puis déterminer sa composition à l'état final en supposant que la transformation est totale.
c) Décrire qualitativement la variation de l'avancement x de la réaction avec le temps.
2. a) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui modélise la réaction de titrage.
b) La réaction de titrage perturbe-t-elle la transformation étudiée ?
c) Préciser le rôle de l'empois d'amidon.
3. a) Etablir l'expression suivante : $x = p \cdot \frac{C_o \cdot V_o}{2}$.
b) Tracer la courbe d'évolution temporelle de x : $x = f(t)$.
c) Déterminer graphiquement :
 - l'avancement final. La supposition faite dans la question 1/b) est-elle vraie ?
 - le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Quels intérêts apporte la connaissance de $t_{1/2}$?

EXERCICE RESOLU

Enoncé

On étudie l'évolution, au cours du temps, d'un mélange de volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse acidifiée (S_1) de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire C_1 et de volume $V_2 = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_2) d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de concentration molaire $C_2 = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$.

La courbe ci-contre représente la variation de la concentration des ions manganèse Mn^{2+} au cours du temps.



1. Etablir l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se produit dans ce système sachant que les couples rédox mis en jeu sont : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
2. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
3. a) Calculer l'avancement final de la réaction .
b) Déduire le temps de demi-réaction.
4. L'un des deux réactifs MnO_4^- ou $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est le réactif limitant. Préciser lequel et déduire la valeur de C_1 .

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION	SOLUTION						
– Pour trouver l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction commencer par écrire les deux équations formelles des deux couples rédox mis en jeu.	<ol style="list-style-type: none"> 1. $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$ $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 14 \text{H}_2\text{O}$ 2. 						
Equation de la réaction	$2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 14 \text{H}_2\text{O}$						
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)					
initial	0	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	-	0	0	-
intermédiaire	x	$C_1 V_1 - 2x$	$C_2 V_2 - 5x$	-	2x	10x	-
final	x_f	$C_1 V_1 - 2x_f$	$C_2 V_2 - 5x_f$	-	$2x_f$	$10x_f$	-

– L'eau est le solvant et la solution est acidifiée : H_2O et H_3O^+ sont introduits en large excès. Il est donc inutile de faire figurer leur quantité de matière dans le tableau descriptif.

– Utiliser correctement la définition de la concentration molaire.

3. a)

D'après le graphe, on a : $[\text{Mn}^{2+}]_f = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$.

D'où:

$$n_f(\text{Mn}^{2+}) = [\text{Mn}^{2+}]_f \cdot (V_1 + V_2) = 10 \cdot 10^{-3} \times (50 + 50) \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol.}$$

Or, on a : $n_f(\text{Mn}^{2+}) = 2x_f$; d'où : $x_f = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

b)

Pour $t = t_{1/2}$, on a :

$$x = \frac{1}{2} x_f \quad \text{et} \quad [\text{Mn}^{2+}] = \frac{x_f}{V_1 + V_2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}.$$

Graphiquement on trouve : $t_{1/2} = 2 \text{ min.}$

4.

A l'état final, on a :

$$\begin{aligned} n_f(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= C_2 V_2 - 5x_f \\ &= 0,06 \times 50 \cdot 10^{-3} - 5 \times 0,5 \cdot 10^{-3} \\ &= 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.} \end{aligned}$$

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ n'a pas réagi totalement; donc MnO_4^- est le réactif limitant; d'où : $C_1 V_1 - 2x_f = 0 \text{ mol}$, et par suite :

$$C_1 = \frac{2x_f}{V_1} = \frac{10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}.$$

L'ESSENTIEL DU COURS

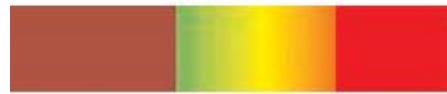
- **Un système** est une portion de l'Univers séparée de l'extérieur par des frontières réelles ou fictives bien définies.
- **Une phase** est une portion homogène de l'Univers, c'est-à-dire qu'elle présente les mêmes propriétés en tous ses points (même indice de réfraction, même température, même densité, même couleur, etc.).
- **Les constituants d'un système chimique** sont les entités chimiques citées pour décrire le contenu du système.
- **Une transformation chimique** est tout processus au cours duquel sont modifiées les quantités de matière de certains ou de tous les constituants du système où elle se déroule, donnant lieu ainsi à l'apparition de nouveaux constituants.
- **L'avancement x d'une réaction** est le nombre de fois que la réaction a marché depuis l'état initial.
- La durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale est appelée **temps de demi-réaction**.
- L'étude de l'évolution temporelle des systèmes chimiques constitue **la cinétique chimique**.

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

LA SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION

Si on fait traverser une solution colorée par une lumière blanche dispersée, on obtient un spectre discontinu.

L'entité responsable de la couleur de la solution est à l'origine de l'absorption des radiations manquantes de couleurs $C_1, C_2, C_3\dots$



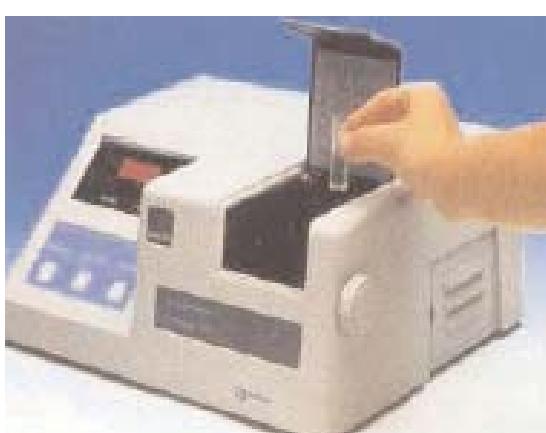
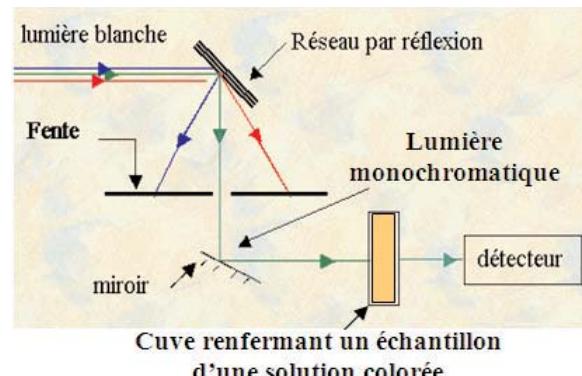
La spectrophotométrie d'absorption est une méthode physique qui repose sur la mesure de l'absorbance A d'une substance à une radiation monochromatique donnée et qui permet, entre autre:

- de titrer une entité chimique en solution lorsque cette entité colore la solution ;
- de suivre une cinétique chimique lente.

L'absorbance A est une grandeur physique sans unité dont les valeurs sont comprises entre 0 (substance transparente) et l'infini (substance opaque). Elle est proportionnelle à l'épaisseur e de solution traversée par la lumière et à la concentration C en entité absorbante.

Donc, si lors d'une transformation chimique en solution l'un des réactifs ou l'un des produits est absorbant pour une radiation monochromatique donnée, on peut suivre l'évolution temporelle de sa concentration en suivant l'évolution de l'absorbance de la solution pour cette radiation au cours du temps. L'appareil qui mesure l'absorbance est appelé spectrophotomètre.

Le spectrophotomètre fait passer une radiation lumineuse monochromatique à travers une épaisseur e de solution et mesure l'absorbance A .



Spectrophotomètre

Questions

1. Peut-on suivre par spectrophotométrie l'évolution, au cours du temps, de la transformation entre les ions hydronium et le zinc ?
2. Même question pour l'évolution de la transformation entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate ?
3. Quels avantages présente la spectrophotométrie d'absorption par rapport à la méthode chimique ?

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la réponse correcte.

1. L'avancement x d'une réaction :

- a) est égal au coefficient stoechiométrique de l'un des réactifs;
- b) est le nombre de fois que la réaction a marché depuis l'état initial ;
- c) est une grandeur qui caractérise le caractère rapide ou lent d'une réaction.

2. Le temps de demi-réaction représente:

- a) la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale ;
- b) la durée au bout de laquelle la moitié de la quantité finale des produits se forme ;
- c) la durée nécessaire à la transformation de $\frac{1}{2a}$ de la quantité initiale du réactif limitant, a étant son coefficient stoechiométrique.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1. Un système chimique est une portion de l'Univers séparée de l'extérieur par des frontières réelles ou fictives bien définies.

2. Un changement d'état physique est une transformation appelée couramment transformation chimique.

3. Une réaction qui se produit dès que les réactifs sont mis en contact est une réaction amorcée .

4. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ permet de choisir la méthode expérimentale d'étude de l'évolution du système.

5. L'Univers est l'ensemble d'un système chimique et de son environnement.

6. Une réaction chimique et une transformation chimique ont la même signification.

7. La corrosion est une réaction d'oxydoréduction rapide.

8. La cinétique chimique a pour objet l'étude de l'évolution temporelle des systèmes chimiques.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

Parmi les transformations suivantes, préciser celles qui sont des transformations chimiques.

1. Dilatation d'une tige en fer sous l'action d'une élévation de température.
2. Solidification de l'eau.
3. Précipitation des ions fer (II) par les ions hydroxyde.
4. Compression d'une quantité d'air.
5. Synthèse de l'eau.
6. Corrosion du fer.

Exercice n°2

Ecrire les équations chimiques qui symbolisent les réactions d'oxydoréduction entre l'oxydant du premier couple et le réducteur du second couple rédox :

1. $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
2. $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ et I_2 / I^- .
3. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.
4. $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$ et I_2 / I^- .

Exercice n°3

Dans un bêcher, sont introduits environ 20 mL d'une solution aqueuse $3,0 \cdot 10^{-2}$ M de diiode I_2 , et 20 mL d'une solution $4,0 \cdot 10^{-2}$ M de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1. Ecrire l'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant la transformation chimique qui se produit dans le bêcher.
2. En utilisant le tableau descriptif de l'évolution du système chimique contenu dans le bêcher, déterminer le réactif limitant de la transformation.
3. Préciser la couleur de la solution obtenue à l'état final.

Exercice n°4

La transformation étudiée est l'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée). L'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant cette transformation est :



A un instant de date $t = t_1$, la quantité de diiode formée est $n_1 = 10^{-5}$ mol.

1. Préciser les couples redox mis en jeu au cours de cette transformation.
2. Déterminer l'avancement x_1 de la réaction à l'instant t_1 .

Exercice n°5

On décide de déterminer la concentration C d'une solution aqueuse de diiode en réalisant un dosage. Pour ce faire, on prélève un volume $V = 10$ mL et on verse progressivement la solution titrée de thiosulfate de sodium de concentration $C' = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

L'équivalence est obtenue après avoir versé un volume $V' = 15$ mL de la solution titrée.

1. Dire comment est signalé l'équivalence.
2. Déterminer la concentration C en diiode de la solution à titrer.
3. Déduire l'avancement de la réaction de dosage à l'équivalence.

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHESE

Exercice n°6

1. On souhaite déterminer par conductimétrie (technique développée en troisième année) la concentration inconnue d'une solution aqueuse (S) de chlorure d'ammonium NH_4Cl . On trace la courbe d'étalonnage en déterminant la conductance G de plusieurs solutions titrées de chlorure d'ammonium. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

C(mol.L ⁻¹)	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
G(mS)	0,031	0,062	0,123	0,187	0,250	0,310

- a) Tracer la courbe d'étalonnage $G = f(C)$.
- b) En déduire la concentration de la solution (S) sachant que sa conductance est égale à 0,148 mS.
2. On mélange un volume $V_a = 20 \text{ mL}$ de la solution (S) avec un volume $V_b = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. Il se produit une transformation instantanée et totale modélisée par une réaction dont l'équation chimique est :



- a) Peut-on suivre cinétiquement cette transformation ?
- b) Calculer l'avancement final x_f de cette réaction.

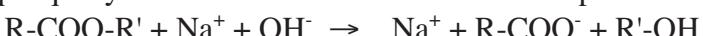
Exercice n°7

On veut étudier la cinétique d'une réaction de saponification. Pour cela, on réalise à un instant $t = 0$, un mélange équimolaire d'ester $\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$ et d'hydroxyde de sodium NaOH dans un solvant approprié.

Initialement dans le mélange, chaque réactif a pour concentration $C_o = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le mélange est maintenu dans un bain marie à température θ constante. Des prises d'essai de volume $V_o = 10,0 \text{ mL}$ sont effectuées à différents instants t et un dosage des ions OH^- restants dans chaque prise d'essai est réalisé aussitôt par une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentration $C_a = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le point d'équivalence est signalé par un indicateur coloré convenable.

L'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant la saponification est :



On désigne par x l'avancement de cette réaction à un instant t .

Les résultats obtenus des différents dosages sont consignés dans le tableau suivant où V est le volume de la solution acide versé à l'équivalence :

t(min)	4	9	15	24	37	53	83	143
V(mL)	22,0	19,3	16,9	13,9	11,5	9,2	6,8	4,5
x(mol)								

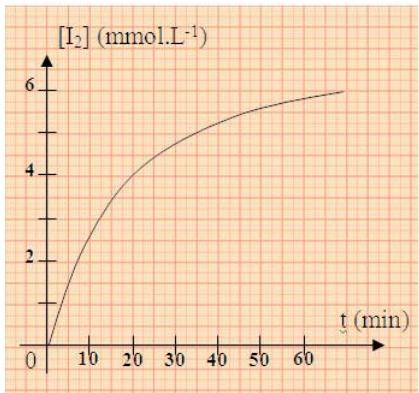
- 1/ Proposer un dispositif expérimental pour réaliser ce dosage; le représenter et l'annoter.
- 2/ A l'instant $t = 0$, calculer le volume de la solution acide à verser à l'équivalence pour doser un volume $V_o = 10 \text{ mL}$ du mélange réactionnel.
- 3/ a) Compléter le tableau précédent.
b) Tracer sur une feuille de papier millimétré la courbe $x = f(t)$.
c) Déduire le temps de demi-réaction.

Exercice n°8

Lors d'une séance de travaux pratiques, on mélange un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ de solution de peroxydisulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 90 \text{ mL}$ de solution d'iodure de potassium KI de concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Par une méthode convenable, on détermine, à différents instants, la concentration $[I_2]$ du diiode et on trace la courbe $[I_2] = f(t)$ (voir figure ci-contre).

- 1/ a) Préciser les couples rédox mis en jeu au cours de cette transformation.



- b) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui modélise cette transformation.

- c) S'agit-il d'une transformation lente ou rapide?

- 2/ a) Montrer que l'un des réactifs est en excès.

- b) Calculer la concentration du diiode à l'état final. Déduire l'avancement final x_f de la réaction ainsi que le temps de demi-réaction.

- c) Calculer la concentration finale du réactif en excès.

Exercice n°9

Lorsqu'on fait réagir du zinc avec une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène, du dihydrogène gazeux est produit. Les couples rédox mis en jeu sont : Zn^{2+}/Zn et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$.

Afin de déterminer la quantité de dihydrogène formé à un instant donné, on mesure le volume V de gaz recueilli dans une éprouvette graduée par déplacement d'eau.

Les mesures sont réalisées à la température $\theta = 20^\circ\text{C}$ et à la pression $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

t(min)	0	1	2	3	4	5	6	7
V(H ₂)(mL)	0,0	7,0	12,5	16,4	20,2	23,5	26,6	31,0

- 1/ a) Ecrire les équations formelles des couples rédox mis en jeu.

- b) Déduire l'équation chimique qui symbolise la réaction chimique modélisant cette transformation.

- 2/ a) Rappeler l'équation d'état des gaz parfaits.

- b) Calculer le volume molaire d'un gaz parfait dans les conditions de l'expérience.

- 3/ a) Tracer la courbe donnant les variations de l'avancement x de la réaction en fonction du temps. Le gaz dihydrogène est supposé parfait.

- b) Sachant que l'ion H_3O^+ est le réactif limitant et que le temps de demi-réaction est égal à 5 min 30 s, déterminer la quantité initiale de l'acide utilisé.

On donne : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Chapitre 2

VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE

OBJECTIFS

- 1/ Calculer la vitesse moyenne d'une réaction.
- 2/ Déterminer graphiquement la vitesse d'une réaction.

PRÉREQUIS

- * Dérivation d'une fonction numérique.
- * Représentation d'une tangente en un point d'une courbe.
- * Détermination graphique du coefficient directeur d'une droite.

PLAN

- I –** Comparaison de la rapidité des transformations chimiques
- II –** Vitesse moyenne d'une réaction chimique
- III –** Vitesse instantanée d'une réaction chimique
- IV –** Autres expressions de la vitesse d'une réaction.



Un comprimé d'aspirine effervescent contient 500 mg d'acide acétylsalicylique et 400 mg d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3).

Lorsqu'on le met dans un verre contenant de l'eau, il se désagrège.

On observe un dégagement gazeux de dioxyde de carbone CO_2 (effervescence) et la disparition totale du comprimé.

On obtient une solution aqueuse d'acide acétylsalicylique.

Peut-on mesurer la vitesse de la transformation d'un comprimé effervescent dans l'eau ?

Quelle(s) technique(s) utilise-t-on pour la déterminer ?

Cette vitesse est-elle constante au cours du temps ?

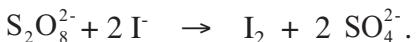
Dans ce chapitre, on se placera dans le cas des transformations modélisées par une seule réaction chimique symbolisée par une équation du type :



I- COMPARAISON DE LA RAPIDITE DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

I-1. Activité

Afin de préparer le diiode I_2 , on peut recourir à l'une ou l'autre des deux transformations modélisées par les réactions d'équations :



Le souci est d'obtenir dans un système davantage de diode en une courte durée.

A. Réaliser les systèmes S et S' suivants en veillant à ce que les deux transformations démarrent en même temps :

$$(S) = \left\{ \begin{array}{l} V_1 = 15 \text{ mL d'une solution de peroxydisulfate de potassium } K_2S_2O_8 \\ \quad \text{de concentration } C_1 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ V_2 = 20 \text{ mL d'une solution d'iodure de potassium KI de concentration} \\ \quad C_2 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \end{array} \right\}$$

$$(S') = \left\{ \begin{array}{l} V'_1 = 10 \text{ mL d'une solution de } H_2O_2 \text{ de concentration } C'_1 = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ V'_2 = 20 \text{ mL d'une solution de KI de concentration } C'_2 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \\ V'_3 = 5 \text{ mL d'une solution de } H_2SO_4 \text{ de concentration } C'_3 = 2,0 \text{ mol.L}^{-1} \end{array} \right\}$$

A quoi est due la coloration brune qui apparaît dans chaque système ?

Comparer, après une même durée $\Delta t = 1 \text{ min}$, les teintes dans S et S'. Comparer la rapidité des réactions chimiques dans S et S'.

B. Réaliser de nouveau les systèmes S et S' en y ajoutant 1 mL d'empois d'amidon et 1 mL d'une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration égale à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Noter les durées Δt_1 et Δt_2 d'apparition d'une couleur bleue noire correspondant à la formation de $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$ de diiode I_2 dans S et S' respectivement.

Qu'indique l'apparition de la coloration bleue noire ?

Comparer Δt_1 et Δt_2 . Conclure.

I.2. Interprétation

La coloration brune observée dans les systèmes S et S' est due à la formation de diiode suite à l'oxydation des ions iodure I^- par l'ion peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ ou par le peroxyde d'hydrogène

H_2O_2 . L'intensification de la coloration jaune brune indique que la quantité de matière de diiode formé (ou l'avancement x de la réaction : $n(\text{I}_2) = x$) augmente au cours du temps.

La différence de teintes observées après une durée $\Delta t = 1 \text{ min}$, dans des milieux de même volume, indique que la quantité de diiode formé dans S' est plus grande que celle formée dans S . Donc, la réaction de formation de diiode est plus rapide dans S' que dans S .

Dans la seconde expérience il se forme également du diiode qui est réduit d'abord avec les ions thiosulfate présent dans le système selon l'équation :



et la solution demeure incolore. Quand les ions thiosulfate sont transformés entièrement, les molécules de diiode formé deviennent en excès et s'associent aux macromolécules de l'amidon conduisant à la formation d'un composé bleu noir qui confère sa couleur à la solution.

Pour des quantités de diiode formé égales, on mesure $\Delta t_2 < \Delta t_1$; ce qui permet de confirmer que, la réaction de formation du diiode est plus rapide dans S' que dans S .

Pour se renseigner sur la rapidité d'une transformation, on peut recourir :

- soit à la variation de l'avancement de la réaction Δx pour une durée Δt donnée ;
- soit à la durée Δt pour une variation de l'avancement de la réaction Δx donnée.

II- VITESSE MOYENNE D'UNE REACTION CHIMIQUE

II.1. Activité

En utilisant la courbe (C) de la page 23 représentant les variations, au cours du temps, de l'avancement x de la transformation du système chimique dont l'évolution a été suivie dans l'activité expérimentale du chapitre n°1, déterminer :

1. les avancements x_1 et x_2 de la réaction respectivement aux instants $t_1 = 5 \text{ min}$ et $t_2 = 20 \text{ min}$;
2. la variation de l'avancement Δx de la réaction au bout de la durée $\Delta t = t_2 - t_1$;
3. la variation de l'avancement Δx de la réaction par unité de temps entre t_1 et t_2 . Sur quoi renseigne-t-elle la grandeur calculée en 2/ ?

Reprendre le même travail en considérant les instants t_2 et $t_3 = 10 \text{ min}$. Conclure.

II.2. Interprétation

D'après la courbe (C) de la page 23, en passant de l'instant $t_1 = 5 \text{ min}$ à l'instant $t_2 = 20 \text{ min}$, l'avancement x de la réaction croît de $x_1 = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ à $x_2 = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.



Dans l'intervalle de temps $\Delta t = t_2 - t_1 = 15$ min, l'avancement de la réaction varie de $\Delta x = 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol. En moyenne, et dans l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$, l'avancement varie de $1,67 \cdot 10^{-5}$ mol par min. Cette variation par unité de temps de l'avancement de la réaction renseigne sur la rapidité moyenne de l'évolution du système étudié entre les instants t_1 et t_2 .

A l'instant t_3 l'avancement de la réaction est $x_3 = 3,5 \cdot 10^{-4}$ mol. Dans l'intervalle de temps $\Delta t' = t_2 - t_3 = 10$ min l'avancement de la réaction varie de $\Delta x' = 1,20 \cdot 10^{-4}$ mol. En moyenne, et dans l'intervalle de temps $[t_2, t_3]$, l'avancement varie de $1,20 \cdot 10^{-5}$ mol par min.

En moyenne la réaction est moins rapide dans l'intervalle de temps $\Delta t'$ que dans l'intervalle de temps Δt .

II.3. Définition

Entre deux instants t_1 et t_2 , la vitesse moyenne d'une réaction chimique, notée $v_{\text{moy}}(t_1, t_2)$, est une grandeur qui renseigne sur la variation de son avancement x , dans l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$, par unité de temps.

$$\text{Elle est modélisée par : } v_{\text{moy}}(t_1, t_2) = \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta x}{\Delta t} .$$

La vitesse moyenne d'une réaction chimique est une grandeur positive qui s'exprime dans le système international en mol.s^{-1} .

Remarque

Si les constituants du système chimique (réactifs et produits) constituent une seule phase et si la transformation se produit à volume V constant, il est commode de définir une vitesse volumique moyenne de réaction entre deux instants t_1 et t_2 notée $v_{\text{vol,moy}}(t_1, t_2)$.

Elle est modélisée par :

$$v_{\text{vol,moy}}(t_1, t_2) = \frac{1}{V} v_{\text{moy}}(t_1, t_2).$$

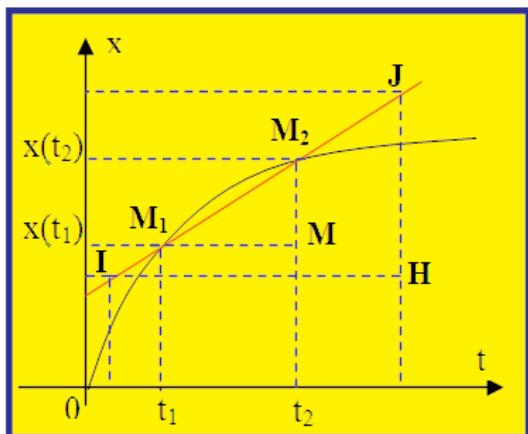
$v_{\text{vol,moy}}(t_1, t_2)$ s'exprime usuellement en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ou en $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

II.4. Détermination graphique d'une vitesse moyenne de réaction

Numériquement, la vitesse moyenne d'une réaction chimique entre deux instants t_1 et t_2 est égale à la valeur du coefficient directeur de la sécante (M_1M_2) à la courbe représentant $x = f(t)$ aux points d'abscisses t_1 et t_2 :

$$v_{\text{moy}}(t_1, t_2) = \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\overline{MM_2}}{\overline{M_1M}} = \frac{\overline{HJ}}{\overline{IH}}.$$

Pour des raisons de précision, il vaut mieux utiliser deux points I et J suffisamment éloignés sur la droite (M_1M_2).



III- VITESSE INSTANTANEE D'UNE REACTION CHIMIQUE

III-1. Activités

A- Utiliser de nouveau la courbe (\mathcal{C}) (page 23).

1. Fixer un instant t_1 et choisir t_2 proche de t_1 ($t_2 > t_1$).

2. Faire diminuer la durée $\Delta t = t_2 - t_1$.

3. Dire ce que vous constatez quant à :

- la position de la droite (D), support de la corde joignant les points M_1 et M_2 de la courbe (\mathcal{C}) d'abscisses respectivement t_1 et t_2 , par rapport à la portion de la courbe (\mathcal{C}) située entre ces deux points ;

- la pente de (D).

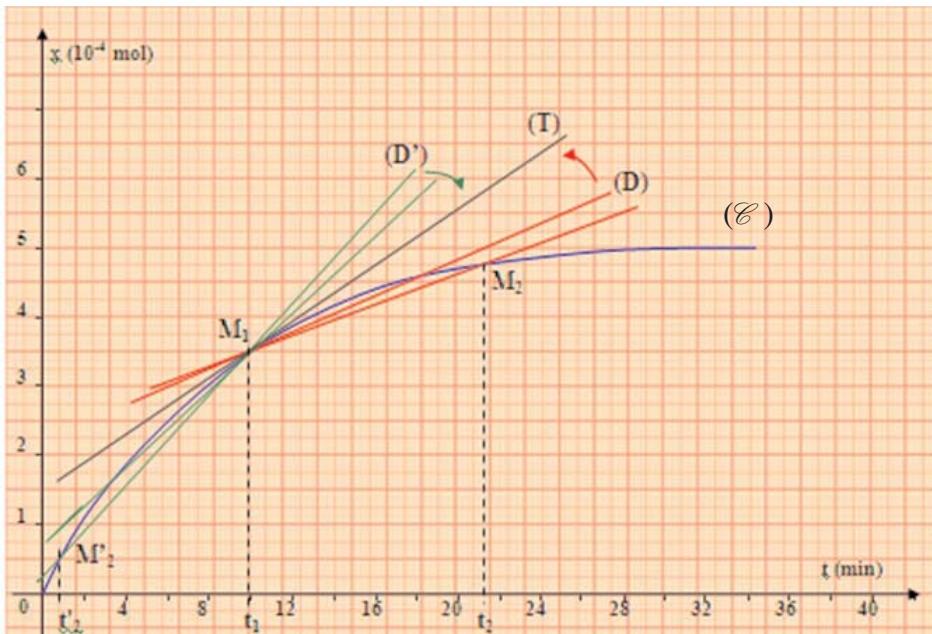
4. Que mesure le coefficient directeur de cette droite ?

5. Quelle position, par rapport à la courbe (\mathcal{C}), prend la droite (D) si on fait tendre t_2 vers t_1 ?

Que mesure son coefficient directeur ? L'évaluer.

B. Reprendre le même travail en considérant l'instant $t_2 < t_1$. Conclure.

III-2. Interprétation



Lorsqu'on considère des durées Δt de plus en plus petites, M_2 se déplace sur (\mathcal{C}) vers M_1 et la droite (D) support du segment $[M_1M_2]$ s'approche davantage de l'arc M_1M_2 .

Lorsque Δt tend vers 0, la droite (D) tend vers la tangente (T) à la courbe au point d'abscisse t_1 .

En considérant t'_2 inférieur à t_1 , et si on fait tendre t'_2 vers t_1 , M'_2 se déplace sur (\mathcal{C}) vers M_1 et la droite (D') support du segment $[M'_2M_1]$ s'approche davantage de l'arc M'_2M_1 . La droite (D') tend alors vers la tangente (T) à la courbe au point d'abscisse t_1 .

La pente de la droite (D) (ou (D')) est numériquement égale à la valeur de la vitesse moyenne entre les instants t_1 et t_2 (ou t'_2 et t_1).

Lorsque t_2 (ou t'_2) tend vers t_1 , la vitesse moyenne tend vers une valeur qui mesure la vitesse de la réaction à l'instant t_1 .

III-3. Définition

La vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 , notée $v(t_1)$, est la limite vers laquelle tend la vitesse moyenne de la réaction entre les instants de dates t_1 et t_2 lorsque t_2 tend vers t_1 .

Elle est modélisée par : $v(t_1) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} v_{\text{moy}}(t_1, t_2) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1}$.

On reconnaît, dans cette limite, la valeur de la dérivée de la fonction $x = f(t)$ à l'instant t_1 :

$$v(t_1) = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=t_1}.$$

A une date t quelconque, la vitesse instantanée d'une réaction s'exprime par :

$$v(t) = \frac{dx}{dt}.$$

La vitesse instantanée d'une réaction chimique est une grandeur positive qui s'exprime dans le système international en mol.s^{-1} .

Remarque

Si les constituants du système chimique forment une seule phase et si la transformation se produit à volume V constant, il est commode de définir une vitesse volumique instantanée de réaction :

$$v_{\text{vol}}(t) = \frac{1}{V} v(t) = \frac{1}{V} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{d\left(\frac{x}{V}\right)}{dt} = \frac{dy}{dt}$$

où y est l'avancement volumique de la réaction.

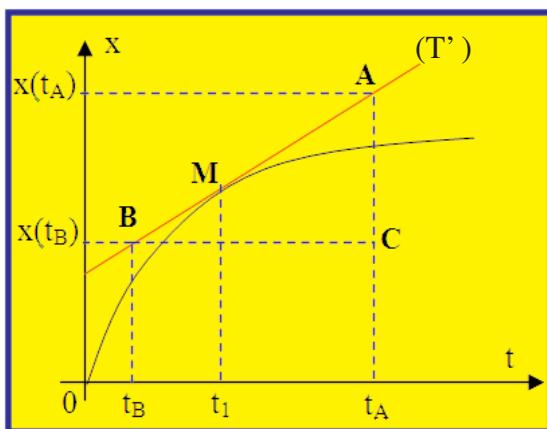
III.4. Détermination graphique d'une vitesse instantanée de réaction

Graphiquement, la vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 n'est autre que le coefficient directeur de la tangente (T') à la courbe $x = f(t)$ au point d'abscisse t_1 :

$$v(t_1) = \frac{x(t_A) - x(t_B)}{t_A - t_B} = \frac{\overline{CA}}{\overline{BC}}$$

A et B sont deux points de la tangente à la courbe au point d'abscisse t_1 .

$x(t_A)$ est l'ordonnée de A et $x(t_B)$ est l'ordonnée de B .



D'après le graphe (C), à l'instant $t_1 = 10$ min, la valeur expérimentale de la vitesse de la réaction déduite de la valeur de la pente de la tangente (T') vaut :

$$v(t_1) = \frac{5,5 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-4}}{20 - 5} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.min}^{-1}.$$

Remarque

Pour tracer la tangente en un point M de la courbe $x = f(t)$, on peut utiliser la méthode de la corde ou le tracé « au jugé ».

Comme il est difficile de tracer exactement une tangente à une courbe, l'évaluation de la vitesse instantanée est peu précise.

La méthode de la corde

Pour tracer la tangente à la courbe au point M d'abscisse t_1 , on choisit deux points N et P de la courbe d'abscisses respectivement $t_1 - \Delta t$ et $t_1 + \Delta t$ (Δt suffisamment petit), on trace la corde et on mène la parallèle à NP passant par M .

IV- AUTRES EXPRESSIONS DE LA VITESSE D'UNE REACTION

IV.1. Activité

A partir de l'expression de l'avancement x d'une réaction chimique symbolisée par une équation du type : $a A + b B \rightarrow c C + d D$ et se produisant dans une même phase de volume V constant, exprimer la vitesse de la réaction en fonction des concentrations des entités chimiques prenant part à l'évolution d'un système.

IV.2. Développement

Le tableau descriptif de l'évolution du système chimique est :

Equation de la réaction		$a A + b B \rightarrow c C + d D$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
initial	0	$n_i(A)$	$n_i(B)$	0	0
intermédiaire	x	$n_i(A) - a.x$	$n_i(B) - b.x$	$c.x$	$d.x$

Si on désigne par $n(A)$, $n(B)$, $n(C)$ et $n(D)$ respectivement les quantités de A, B, C et D à un instant t, l'avancement x est alors :

$$x = \frac{n_i(A) - n(A)}{a} = \frac{n_i(B) - n(B)}{b} = \frac{n(C)}{c} = \frac{n(D)}{d}$$

D'autre part, on a: $v(t) = \frac{dx}{dt}$; d'où :

$$v(t) = -\frac{1}{a} \frac{dn(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn(B)}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn(C)}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn(D)}{dt}$$

Comme, pour une entité chimique I, on a $n(I) = [I].V$, alors :

$$v(t) = -\frac{1}{a} V \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} V \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} V \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} V \frac{d[D]}{dt}$$

D'où :

$$v_{vol}(t) = \frac{1}{V} v(t) = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Pour deux fonctions f et g de t et α une constante, on a :

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0$$

$$\frac{d(f-g)}{dt} = \alpha \frac{df}{dt} - \frac{dg}{dt}$$

$$\frac{d(\alpha f)}{dt} = \alpha \frac{df}{dt}$$

On en déduit que la vitesse volumique d'une réaction se produisant dans une phase de volume constant ne dépend pas du volume V de la solution.

Exercice d'entraînement

Enoncé

On attaque 2 g de limaille de zinc par un volume $V = 15 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl de concentration molaire $C = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$. On suit l'évolution du système au cours du temps en mesurant le volume de dihydrogène dégagé à température et pression constantes pour lesquelles le volume molaire V_m des gaz est de 24 L.mol^{-1} .

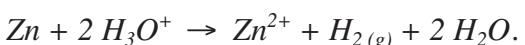
Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Temps (s)	0	5	10	15	20	30	40	60	90	120
$V(\text{H}_2) \text{ (mL)}$	0,0	2,0	4,2	5,5	7,7	10,5	13,0	16,0	18,0	19,5

1. a) Ecrire l'équation chimique qui symbolise cette réaction.
- b) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
- c) Donner l'expression de sa vitesse volumique instantanée en fonction de $V(\text{H}_2)$.
2. Tracer la courbe représentant la variation de $V(\text{H}_2)$ en fonction du temps.
3. Calculer la vitesse volumique de la réaction à l'instant de date $t_1 = 50 \text{ s}$.

Solution

1. a) L'équation chimique qui symbolise cette réaction est :



b)

Equation de la réaction		Zn	+	$2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Quantités de matière (mol)		
Etat du système	Avancement (mol)						
initial	0	$n_i(\text{Zn})$		$n_i(\text{H}_3\text{O}^+)$	0	0	-
intermédiaire	x	$n_i(\text{Zn}) - x$		$n_i(\text{H}_3\text{O}^+) - 2x$	x	x	-

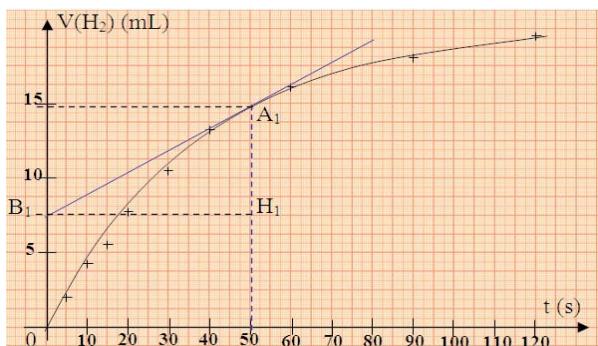
c) D'après le tableau ci-dessus, on a : $x(t) = n(\text{H}_2)(t) = \frac{V(\text{H}_2)(t)}{V_m}$.

Or, on a : $v_{vol}(t) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$; d'où : $v_{vol}(t) = \frac{1}{V} \frac{d(\frac{V(\text{H}_2)}{V_m})}{dt} = \frac{1}{V \cdot V_m} \frac{dV(\text{H}_2)}{dt}$.

2) Voir courbe ci-contre.

3) De la tangente à la courbe $V(\text{H}_2) = f(t)$ au point d'abscisse $t_1 = 50 \text{ s}$, on tire :

$$\begin{aligned}
 v_{vol}(t_1) &= \frac{1}{V \cdot V_m} \frac{\overline{H_1 A_1}}{\overline{B_1 H_1}} \\
 &= \frac{(14,8 - 7,5) \cdot 10^{-3}}{15 \cdot 10^{-3} \times 24} x(50 - 0) \\
 &= 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.
 \end{aligned}$$



FICHE EXPERIMENTALE

I. OBJECTIF

Déterminer expérimentalement :

- la vitesse moyenne d'une réaction entre deux instants donnés;
- la vitesse d'une réaction à un instant donné.

II- EXPERIENCE A REALISER

Dans un bécher de capacité 250 mL, introduire un volume $V_1 = 30 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_1) d'iodure de potassium KI de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, un volume $V' = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution diluée d'empois d'amidon. A l'aide d'une burette graduée ajouter un volume $V_o = 0,5 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S) de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $C_o = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Homogénéiser le mélange obtenu à l'aide d'un agitateur magnétique.

A l'instant $t = 0$, ajouter au mélange un volume $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_2) de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ puis 5 mL d'acide sulfurique H_2SO_4 (2M). Déclencher aussitôt le chronomètre.

Noter la durée t_1 au bout de laquelle apparaît une coloration bleue noire dans la solution.

A cet instant ajouter, sans arrêter le chronomètre, un second volume $V_o = 0,5 \text{ mL}$ de la solution (S) et noter la durée t_2 au bout de laquelle apparaît de nouveau la coloration bleue noire dans la solution, etc. Refaire la même opération p fois.

Consigner les résultats dans le tableau suivant :

V(mL)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
t(min)										

III- TRAVAIL A EFFECTUER

1. Faire un schéma annoté du montage expérimental et expliquer le déroulement des transformations chimiques subies par le système entre deux ajouts successifs de la solution de thiosulfate de sodium.

2. Ecrire les deux équations chimiques des deux réactions qui modélisent ces transformations.

Que dire de la cinétique de chacune de ces deux réactions ?

3. Dresser les deux tableaux descriptifs d'évolution du système chimique décrivant les deux réactions mises en jeu.

4. Tracer la courbe représentant les variations, en fonction du temps, de l'avancement x de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , les ions iodure I^- et les ions hydronium H_3O^+ .

5. A partir de la courbe obtenue, déterminer :

a) le temps de demi-réaction $t_{1/2}$, le comparer à la durée totale de la transformation. Conclure;

b) la vitesse moyenne de la transformation chimique du système entre l'instant initial t_0 et l'instant final t_f (instant pour lequel le système cesse d'évoluer chimiquement);

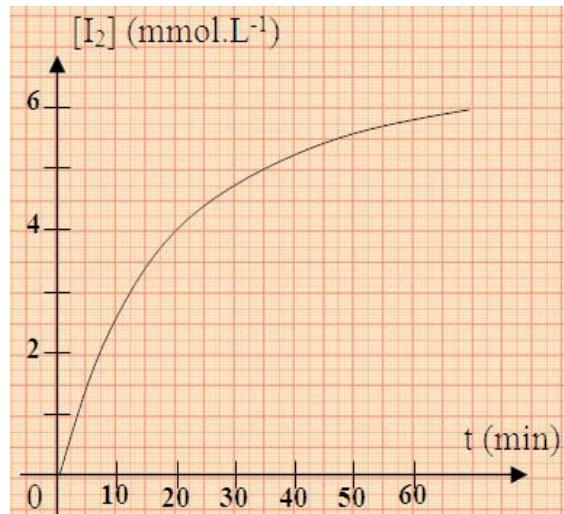
c) les valeurs de la vitesse de la réaction d'oxydation des ions iodure I^- à l'instant initial t_0 , à l'instant final t_f et à un instant intermédiaire t . Comparer ces valeurs et conclure.

EXERCICE RESOLU

Enoncé

Par dosage iodométrique, on détermine, à différents instants t , la concentration $[I_2]$ du diiode formé au cours de l'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate et on trace la courbe $[I_2] = f(t)$ (voir figure ci-contre).

1. En utilisant la courbe, déterminer la vitesse volumique de réaction à l'instant $t_0 = 0$ et à l'instant $t_2 = 30 \text{ min}$.
2. Comment varie cette vitesse au cours du temps ?
3. A quel instant t_1 la vitesse volumique de la réaction est égale à la vitesse volumique moyenne entre les instants t_0 et t_2 ?



Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
<p>* Tracer soigneusement la tangente à la courbe au point d'abscisse t donné.</p>	<p>1. L'équation chimique qui symbolise la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate est :</p> $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2 ;$ <p>d'où : $x(t) = n(\text{I}_2)(t) = [\text{I}_2](t) \cdot V$.</p> <p>Or, on a : $v_{\text{vol},\text{moy}}(t) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} ;$</p> <p>d'où : $v_{\text{vol},\text{moy}}(t) = \frac{1}{V} \frac{d([\text{I}_2] \cdot V)}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$</p>

1. Des tangentes à la courbe $[I_2] = f(t)$ aux points d'abscisses $t_1 = 0$ et $t_2 = 30 \text{ min}$, on tire :

$$v_{\text{volmoy}}(t_1) = \frac{\overline{H_1 A_1}}{B_1 H_1} = \frac{5,0 - 0}{10 - 0} = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1};$$

$$v_{\text{volmoy}}(t_2) = \frac{\overline{H_2 A_2}}{B_2 H_2} = \frac{6,3 - 3,1}{55 - 0} = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

– Pour la valeur de la vitesse volumique d'une réaction, il n'est pas impératif de convertir les unités en unités S.I.

2. La vitesse volumique de réaction diminue au cours du temps.

3. Entre t_0 et t_2 la vitesse volumique moyenne de la réaction est :

$$v_{\text{volmoy}}(t_0, t_2) = \frac{4,8 - 0}{30 - 0} = 0,16 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Pour déterminer l'instant auquel la vitesse volumique vaut $0,16 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, on trace la droite (D) tangente à (\mathcal{C}) et parallèle à la sécante (Δ). L'abscisse du point commun à la courbe et à la droite (D) est l'instant t_1 demandé.

On lit sur la courbe : $t_1 = 12 \text{ min}$.

L'ESSENTIEL DU COURS

- La vitesse moyenne d'une réaction chimique entre deux instants t_1 et t_2 est une grandeur qui renseigne sur la variation de son avancement x , dans l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$, par unité de temps. Elle est modélisée par: $v_{moy}(t_1, t_2) = \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$.
- La vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 , notée $v(t_1)$, est la limite vers laquelle tend la vitesse moyenne de cette réaction entre les instants de dates t_1 et t_2 lorsque t_2 tend vers t_1 . Elle est modélisée par: $v(t_1) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} v_{moy}(t_1, t_2) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1}$.
- Si les constituants du système chimique constituent une seule phase et si la transformation se produit à volume V constant, il est commode de définir une vitesse volumique instantanée de réaction : $v_{vol}(t) = \frac{1}{V} v(t) = \frac{dy}{dt}$, où y est l'avancement volumique de la réaction.
- Pour une réaction symbolisée par une équation de type : $a A + b B \rightarrow c C + d D$, on a :
$$v_{vol}(t) = \frac{1}{V} v(t) = \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$
.

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

LE METABOLISME

Le métabolisme est le processus qui transforme ce que nous mangeons en énergie indispensable au fonctionnement de notre corps. Il peut être lent ou rapide, selon notre activité.

Voyez votre corps comme une machine : lorsque vous êtes actif, il a besoin de consommer davantage d'énergie, et demande donc plus de nourriture. Au contraire, si vous restez passif, il « tourne » au ralenti, et n'utilise que peu des aliments que vous lui donnez. Le reste, il le met de côté, et vous prenez des kilos... Dans le monde, une personne sur six souffre d'obésité.

Si vous mangez beaucoup, vous fournissez trop de matières premières à votre corps. Il utilise ce qui est nécessaire, et stocke le reste. En revanche, si vous lui donnez moins que ce dont il a besoin, il se retrouve en déficit de matières premières, et il va les chercher dans son stock personnel.

La nuit, lorsque vous dormez, votre corps se met en position « sommeil », et votre métabolisme ralentit de manière conséquente. Au réveil, vous êtes toujours dans cette position : en lui fournissant des matières premières d'emblée dès le réveil, vous dites à votre corps que la journée a commencé, et qu'il peut d'ores et déjà passer en mode actif. Sans manger, c'est comme si vous dormez encore. Un conseil donc, demain matin, prenez un petit déjeuner équilibré, et faites-en une habitude !

Lorsque vous faites du sport, vous produisez un effort qui demande beaucoup d'énergie, et incite votre corps à consommer plus de calories. Votre métabolisme s'accélère, et vous brûlez davantage de matière première stockée non seulement tout au long de l'exercice, mais également jusqu'à plusieurs heures après ! Ainsi, si vous allez vous coucher après avoir fait du sport, vous forcez votre métabolisme à ralentir de nouveau, et vous contrebalancez les effets de l'effort que vous avez fait. On dit et on répète souvent que pour perdre du poids, il faut boire beaucoup d'eau. Savez-vous pourquoi ? L'eau est indispensable au métabolisme, puisqu'elle intervient dans le processus de transformation de la nourriture ingérée en calories, et contribue à purifier le corps des toxines. En buvant suffisamment, non seulement vous optimisez le processus de métabolisme en lui permettant de se faire plus rapidement, mais vous éliminez également ! Un conseil : ayez toujours une bouteille d'eau à portée de main !



Questions

- 1. Le métabolisme correspond-il à des transformations chimiques ?**
- 2. Que doit-on faire pour augmenter la vitesse du métabolisme ?**
- 3. Pour l'équilibre de notre corps doit-on accélérer ou ralentir le métabolisme ?**

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la réponse correcte.

- 1.** La vitesse d'une réaction modélisant une transformation chimique se produisant dans un système donné est maximale :
 - a) au début de la transformation;
 - b) au temps de demi-réaction ;
 - c) à la fin de la transformation.
- 2.** Le temps de demi-réaction permet de :
 - a) calculer la valeur de la vitesse moyenne de la réaction entre l'instant initial et le temps de demi-réaction;
 - b) déterminer la durée d'une transformation chimique;
 - c) déduire la valeur de la vitesse d'une réaction au début de la transformation chimique.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

- 1.** La vitesse d'une réaction dépend de l'avancement x de la réaction au cours temps.
- 2.** La vitesse d'une réaction et la vitesse volumique s'expriment avec les mêmes unités.
- 3.** La vitesse volumique d'une réaction s'exprime dans le système international en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- 4.** La valeur de la vitesse d'une réaction à un instant t est numériquement égale à celle du coefficient directeur de la tangente à la courbe représentant l'avancement x de la réaction en fonction du temps, au point d'abscisse t .
- 5.** Pour des systèmes homogènes évoluant à volume constant, la vitesse volumique est indépendante du volume de la solution considérée.
- 6.** A l'instant de disparition de la moitié du réactif limitant, la vitesse d'une réaction est égale à la moitié de sa valeur initiale.
- 7.** Pour tracer la tangente en un point M de la courbe $x = f(t)$, la méthode de la corde est plus précise que le tracé « au jugé ».

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

La vitesse volumique initiale de l'oxydation des ions iodure I^- par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , en milieu aqueux acidifié, est égale à $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ dans un système S_1 et elle est égale à $2.10^{-2} \text{ mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ dans un système S_2 .

Indiquer le système où la réaction d'oxydoréduction est la plus rapide.

Exercice n°2

Les ions hypochlorite ClO^- peuvent se dismuter en ions chlorate ClO_3^- et chlorure Cl^- . La réaction qui modélise cette transformation est symbolisée par l'équation :



Les valeurs de l'avancement x de cette réaction, sont consignées dans le tableau suivant :

t(min)	0	2	4	8	10	12	14	16	20	30	40	50	75	100
$x \cdot 10^3 (\text{mol})$	0	1,10	2,20	4,20	5,30	6,10	6,80	7,50	9,10	11,9	14,2	16,0	19,4	21,0

1. Tracer la courbe représentative de $x = f(t)$.
2. a) Définir la vitesse instantanée de la réaction.
b) Déterminer les vitesses instantanées de la réaction aux instants $t_1 = 0$ et $t_2 = 20 \text{ min}$. Comparer ces deux valeurs et conclure.

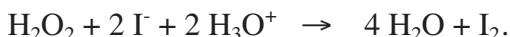
Exercice n°3

Dans un bêcher sont introduits 30 mL d'une solution aqueuse 0,03 M d'iodure de potassium KI et 20 mL d'une solution 0,01 M de peroxodisulfate de potassium $K_2S_2O_8$. Le système chimique ainsi réalisé évolue en donnant naissance au diiode I_2 . L'état final est atteint après une durée $\Delta t = 40 \text{ min}$.

1. Sachant que la réaction est totale, calculer la composition du système chimique à l'état final.
2. Déterminer la valeur de la vitesse moyenne de la réaction entre l'état initial et l'état final.

Exercice n°4

La transformation étudiée est l'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée). L'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant cette transformation est :



Les réactifs sont mélangés en proportion stoechiométrique et le volume du système étudié est $V = 0,5 \text{ L}$. A l'instant initial $t_0 = 0$, la quantité d'eau oxygénée est n_0 et à l'instant $t_2 = 20 \text{ min}$ elle est égale à $n_2 = 3.10^{-4} \text{ mol}$.

Sachant que la vitesse volumique moyenne de la réaction entre les instants t_0 et $t_2 = 20 \text{ min}$ vaut $2,0.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, dresser le tableau descriptif d'évolution du système et déterminer n_0 .

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHESE

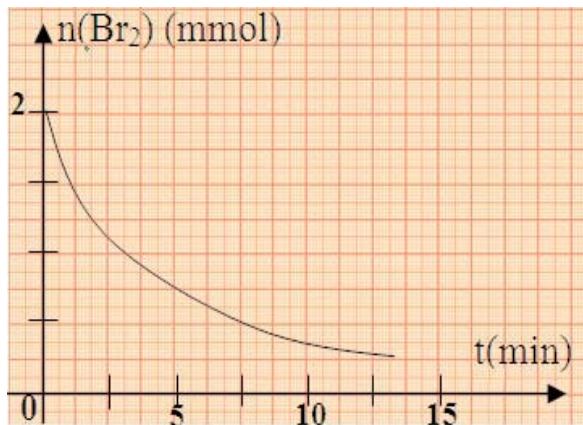
Exercice n°5

On réalise la bromation du méthane en phase gazeuse en présence de la lumière blanche. La réaction chimique qui modélise cette transformation est symbolisée par :



La courbe donnant la variation de la quantité de dibrome en fonction du temps est représentée ci-dessous :

1. Cette réaction est-elle amorcée ou imposée ?
2. Déterminer la vitesse initiale de la réaction.



Exercice n°6

Le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) H_2O_2 peut oxyder lentement les ions iodure en milieu acide. Les couples rédox mis en jeu sont : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et I_2/I^- . La quantité de diiode formé à un instant t peut être déterminée à l'aide d'un dosage. En effet, le diiode I_2 peut être réduit par l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ pour régénérer de nouveau les ions iodure I^- .

Les couples rédox mis en jeu au cours de la réaction de dosage sont : $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et I_2/I^- .

1. a) Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction qui modélise l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée.

b) Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle le diiode formé est réduit en ion iodure. Donner les caractères de cette réaction.

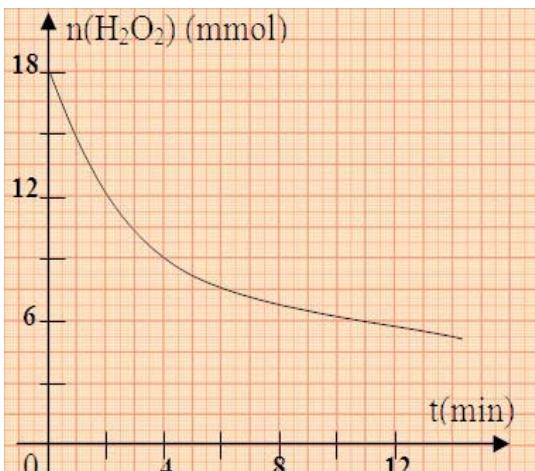
c) Comment peut-on détecter l'équivalence, au cours de ce dosage iodométrique ?

2. A l'aide des résultats du dosage du diiode formé à différents instants t par une solution 0,24 M de thiosulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$, il a été possible de tracer la courbe représentant les variations, en fonction du temps, de la quantité d'eau oxygénée H_2O_2 restant dans un système renfermant initialement un mélange en milieu aqueux d'eau oxygénée, d'iodure de potassium et d'acide sulfurique.

a) Calculer la vitesse moyenne de la réaction entre les instants $t_1 = 2$ min et $t_2 = 10$ min.

b) Déduire graphiquement l'instant t_0 pour lequel la vitesse instantanée de la réaction est égale à la vitesse moyenne précédemment calculée. Le comparer à $\frac{t_1 + t_2}{2}$.

c) Déterminer le volume de la solution de thiosulfate de potassium nécessaire pour doser la quantité de diiode formé à l'instant t_1 .



Exercice n°7

Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire des gaz est $V_M = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.

L'équation chimique de la réaction qui modélise la dismutation du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) est :



A la date $t_0 = 0$, une solution (S), de volume $V = 1 \text{ L}$, contient $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'eau oxygénée.

Pour étudier l'avancement de la réaction, on mesure, à pression et température constantes, le volume V_{O_2} de dioxygène dégagé au cours du temps.

Les résultats de l'expérience sont indiqués dans le tableau suivant :

$t(\text{min})$	0	5	10	15	20	25	30	35	40	60
$V_{\text{O}_2}(\text{L})$	0,00	0,16	0,27	0,36	0,44	0,50	0,54	0,59	0,61	0,68
$C(\text{mol.L}^{-1})$										

1. a) Exprimer la quantité d'eau oxygénée disparue à l'instant t en fonction de V_{O_2} .

b) En déduire, à la même date, la concentration C de la solution (S). On supposera que le volume de la solution reste constant.

c) Compléter le tableau ci-dessus et tracer, sur un papier millimétré, la courbe $C = f(t)$.

2. a) En utilisant la courbe dire, sans faire de calcul, comment évolue la vitesse volumique de la réaction $v_{\text{vol}}(t)$ en fonction du temps.

b) Calculer $v_{\text{vol}}(t)$ en $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, à la date $t_1 = 30 \text{ min}$.

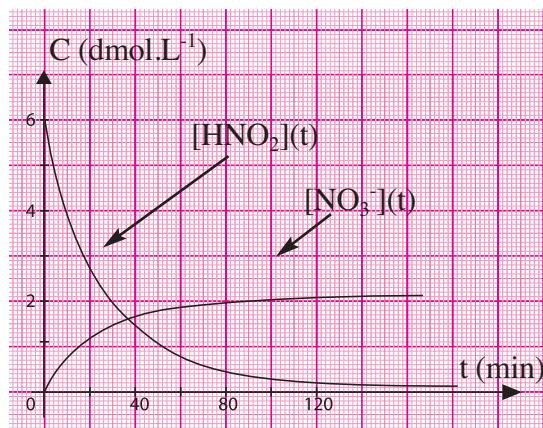
Exercice n°8

L'acide nitreux HNO_2 est peu stable en solution aqueuse ; il se transforme en acide nitrique avec dégagement de monoxyde d'azote NO .

L'équation chimique de la réaction qui modélise cette transformation est :



Le suivi temporel de cette transformation a permis de tracer les courbes représentant les variations de la concentration de l'acide nitreux HNO_2 et des ions nitrate NO_3^- en fonction du temps (figure ci-contre).



1. a) En utilisant le tableau descriptif de l'évolution du système, donner la relation qui lie les concentrations $[\text{HNO}_2]$ et $[\text{NO}_3^-]$ à $x(t)$ et au volume V du mélange réactionnel supposé constant.

b) Montrer qu'on peut déterminer la vitesse volumique instantanée de la réaction à partir de chacune des deux courbes précédentes.

c) A quel instant cette vitesse est maximale ? Déterminer, graphiquement, sa valeur.

2. A quel instant t_0 a-t-on l'égalité $[\text{HNO}_2] = [\text{NO}_3^-]$? Cet instant correspond-il au temps de demi-réaction?

Exercice n°9

Dissous dans l'eau, le sucre formé essentiellement de saccharose $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ s'hydrolyse lentement pour donner deux produits isomères de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$:

le glucose $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CHO}$ et le fructose $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-(\text{CHOH})_3-\text{CH}_2\text{OH}$.

On suit par dosage successifs l'évolution, au cours du temps, de la concentration C du saccharose restant. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

t(min)	0	100	300	500	700	900	1100
C(mol.L ⁻¹)	4,0.10 ⁻¹	3,0.10 ⁻¹	1,5.10 ⁻¹	7,5.10 ⁻²	3,7.10 ⁻²	1,9.10 ⁻²	9,3.10 ⁻³

On précise que l'eau est en large excès et que le volume V du système reste pratiquement égal à 0,5 L au cours de l'évolution.

1/ a) Ecrire l'équation chimique de la réaction d'hydrolyse du saccharose.

b) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.

c) Tracer la courbe d'évolution de l'avancement x de la réaction en fonction du temps.

2/ a) En analysant la courbe, décrire l'évolution de la vitesse de réaction au cours du temps.

b) Déterminer, graphiquement, l'instant t_0 pour lequel, la vitesse instantanée de la réaction vaut $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol.min⁻¹.

c) Vers quelle valeur tend la vitesse de réaction lorsque t tend vers l'infini ? Cette valeur est-elle prévisible ?

Chapitre 3

PRINCIPAUX FACTEURS CINETIQUES

OBJECTIFS

- 1/ Définir un facteur cinétique.
- 2/ Reconnaître les principaux facteurs cinétiques et leurs effets sur la cinétique d'une réaction.
- 3/ Distinguer entre catalyseur et réactif.

PRÉREQUIS

- * Calcul des quantités de matière d'une entité contenue dans une solution à partir de sa concentration et vice-versa.
- * Dilution d'une solution.
- * Identification des ions par formation de précipité.

PLAN

- I-** Influence de la concentration en réactifs sur la vitesse d'une réaction
- II-** Influence de la température sur la vitesse d'une réaction
- III-** Influence d'un catalyseur sur la vitesse d'une réaction
- IV-** Conclusion
- V-** Applications



Les enzymes produites par diverses levures servent à faire lever le pain ou à affiner les fromages.

A basses températures, le pain, les fromages peuvent se conserver plusieurs jours, voire plusieurs mois selon la température.

Préciser le rôle que joue les enzymes d'une part et les basses températures d'autre part?

Que se passe-t-il si le congélateur ou le réfrigérateur tombe en panne? Y a-t-il d'autres moyens pour conserver les aliments?

De quels facteurs dépend la vitesse d'une réaction?

I- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES REACTIFS SUR LA VITESSE D'UNE REACTION

I.1.a) Première activité

Dans quatre bêchers (**Fig.1**) numérotés (1), (2), (3) et (4), contenant chacun 10 mL d'une solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentrations molaires $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ respectivement, ajouter un volume $V_o = 1 \text{ mL}$ d'une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration $C_o = 2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et 4 mL d'une solution d'empois d'amidon.

A l'instant $t = 0$, introduire simultanément :

- 25 mL d'une solution d'iodure de potassium KI de concentration molaire $5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ dans chacun des bêchers (1) et (2) ;
- 25 mL d'une solution d'iodure de potassium KI de concentration molaire $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans chacun des bêchers (3) et (4).

Noter, pour chaque système, la durée Δt qui s'écoule entre l'instant initial et l'instant d'apparition d'une coloration bleue noire.



Figure 1

1. Remplir le tableau suivant :

Bêchers n°	(1)	(2)	(3)	(4)
Concentration initiale de $K_2S_2O_8$ dans le mélange (mol.L^{-1})				
Concentration initiale de KI dans le mélange (mol.L^{-1})				
Δt (min)				

2. Comparer les concentrations des réactifs se trouvant dans les bêchers (2) et (1) d'une part et (2) et (3) d'autre part.

3. Comparer les valeurs de Δt_2 et Δt_1 d'une part et, Δt_2 et Δt_3 d'autre part. Conclure.

4. La valeur de la durée Δt_4 est-elle prévisible ?

I.1.a) Interprétation

Bêchers n°	(1)	(2)	(3)	(4)
Concentration initiale de $K_2S_2O_8$ dans le mélange (mol.L^{-1})	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$
Concentration initiale de KI dans le mélange (mol.L^{-1})	$3,12 \cdot 10^{-1}$	$3,12 \cdot 10^{-1}$	$3,12 \cdot 10^{-2}$	$3,12 \cdot 10^{-2}$

On a toujours mesuré la durée nécessaire à la formation d'une quantité n_o mol de diiode ($n_o = \frac{C_o \cdot V_o}{2}$) qui est réduite par la même quantité ($C_o \cdot V_o = 2,0 \cdot 10^{-4}$ mol) de thiosulfate présente dans chacun des systèmes étudiés.

En considérant les systèmes chimiques contenus dans les bêchers (2) et (1), on peut noter qu'on a augmenté la concentration des ions peroxodisulfate en gardant constante celle des ions iodure. Comme Δt_2 est supérieure à Δt_1 on en déduit que la vitesse de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate augmente quand la concentration du réactif $S_2O_8^{2-}$ a augmenté. En considérant les systèmes chimiques contenus dans les bêchers (2) et (3), on peut noter qu'on a diminué la concentration des ions iodure en gardant constante celle des ions peroxodisulfate. Comme Δt_3 est supérieure à Δt_2 on en déduit que la vitesse de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate a diminué quand la concentration du réactif I^- a diminué. Donc, la vitesse de la réaction est d'autant plus grande que la concentration de la solution en ions iodure et/ou en ion peroxodisulfate est grande.

Δt_4 est supérieure à Δt_1 , à Δt_2 et à Δt_3 . Un tel résultat est prévisible puisque la concentration de chacun des deux réactifs est la plus faible par rapport aux trois premières situations.

I.2.a) Deuxième activité

Réaliser le mélange du bêcher (1) et aussitôt ajouter 40,0 mL d'eau distillée et noter la durée $\Delta t'$ qui s'écoule entre l'instant du mélange des réactifs et l'instant d'apparition d'une coloration bleue noire.

Comparer la durée $\Delta t'$ à la durée Δt_1 mesurée au cours de l'activité précédente. Conclure.

I.2.b) Interprétation

La durée $\Delta t'$ nécessaire pour voir réagir $n = C_o V_o$ d'ions thiosulfate avec le diiode formé est supérieure à Δt_1 .

Pour des quantités de réactifs égales mais des concentrations différentes, les vitesses de réaction sont différentes. Donc, la vitesse d'une réaction ne dépend pas de la quantité de matière des entités réactives mais elle dépend de leur concentration.

En général, la vitesse d'une réaction décroît quand les concentrations en réactifs décroissent.

I.3. Interprétation microscopique

Au niveau microscopique, les entités chimiques d'un système chimique sont animées en permanence de mouvements désordonnés, appelé **agitation thermique**.

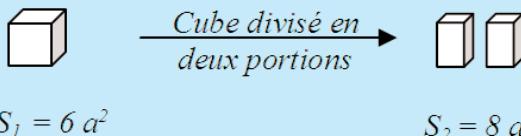
Pour qu'une transformation chimique ait lieu, les réactifs mis en jeu doivent entrer en chocs suffisamment énergétiques pour conduire à la rupture de liaisons et permettre l'établissement de nouvelles liaisons. De tels chocs sont qualifiés de **chocs efficaces**. Pendant un intervalle de temps donné, plus la **probabilité** des chocs entre les entités réactives est grande, plus le nombre de chocs efficaces est grand et plus la vitesse de la réaction est élevée.

Dans une phase d'un système chimique, cette probabilité est d'autant plus grande que le volume V de la phase en question est petit et que le nombre de molécules de réactifs qu'elle renferme est élevé. La grandeur qui permet de tenir compte de ces deux effets n'est autre que le nombre de moles par unité de volume du système, c'est-à-dire la **concentration des réactifs**.

Remarque

Pour les réactions se produisant à l'interface solide-gaz ou solide-liquide la réaction est d'autant plus rapide que l'interface est grande.

Plus un solide est divisé en portions de plus en plus petites, plus sa surface est grande.



II- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE D'UNE REACTION

II.1. Activité

Préparer trois bêchers numérotés (1), (2) et (3). Le bêcher (1) contient de l'eau chauffée à 70°C environ, le bêcher (2) de l'eau à la température ambiante et le bêcher (3) de l'eau glacée.

Dans trois tubes à essai numérotés (a_1), (a_2) et (a_3) introduire 4 mL d'une solution d'iodure de potassium KI de concentration $2,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L $^{-1}$; et dans trois autres tubes à essai numérotés (b_1), (b_2) et (b_3) introduire 4 mL d'une solution de peroxydisulfate de potassium K₂S₂O₈ de concentration $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$. Placer les tubes (a_1) et (b_1) dans le bêcher (1), les tubes (a_2) et (b_2) dans le bêcher (2) et les tubes (a_3) et (b_3) dans le bêcher (3).

Après quelques instants, mélanger simultanément les contenus des tubes (b_1), (b_2) et (b_3) respectivement avec ceux des tubes (a_1), (a_2) et (a_3) (fig.2) et déclencher aussitôt un chronomètre. Noter l'intensité de la coloration des trois mélanges après une durée $\Delta t = 2$ min. Conclure.



Figure 1

II.2. Interprétation

La coloration jaune brune est plus intense dans le tube (a_1) que dans le tube (a_2). De même, elle est plus intense dans le tube (a_2) que dans le tube (a_3). Pendant la même durée Δt , la quantité de diiode formée est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

Donc, la vitesse de la réaction est d'autant plus grande que la température est élevée.

La vitesse d'une réaction croît quand **la température** croît.

II-3. Interprétation microscopique

Au niveau microscopique et à une température donnée, les entités chimiques d'un système chimique n'ont pas la même énergie cinétique et de ce fait les chocs entre les réactifs ne sont pas tous efficaces.

Une augmentation de la température correspond à un accroissement de l'agitation thermique des constituants du système, en conséquence la fréquence des chocs et l'énergie qu'ils mettent en jeu augmentent.

La probabilité pour qu'un choc efficace ait lieu entre les entités réactives est d'autant plus grande que la température du système est élevée. La transformation chimique est de ce fait plus rapide.

Remarque

Pour qu'un système garde la composition qu'il avait à température élevée, on le soumet à une trempe. **La trempe** désigne un refroidissement brusque d'un système chimique dont on veut arrêter l'évolution. On parle alors, de blocage cinétique.

III- INFLUENCE DES CATALYSEURS SUR LA VITESSE D'UNE REACTION

III.1. Activité

Préparer deux tubes à essai numérotés (1) et (2) contenant chacun 5 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration $2,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L $^{-1}$. Ajouter dans le tube (2) quelques gouttes d'une solution de sulfate de fer (II) de concentration $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$.

A l'instant $t = 0$, introduire simultanément dans les deux tubes 5 mL d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$.

Noter l'intensité de la coloration des deux mélanges après une durée $\Delta t = 1$ min. Conclure.

Dans le tube (2), ajouter goutte à goutte une solution de thiosulfate de sodium à $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L $^{-1}$ jusqu'à la décoloration de la solution obtenue puis, introduire quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à $1,0$ mol.L $^{-1}$.

Noter la couleur du précipité formé. Conclure

III.2. Interprétation

La couleur jaune brune apparaît plus vite dans le tube (2) que dans le tube (1). Dans le tube (1) la couleur jaune brune s'intensifie progressivement alors que dans le tube (2) elle devient intense presque instantanément. L'ajout des ions Fe^{2+} accélère donc, l'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate.

La formation du précipité vert indique que les ions fer (II) se retrouvent dans le système en fin de réaction.

On dit que les ions fer (II) jouent le rôle de catalyseur pour cette réaction.

Un catalyseur est une entité chimique, utilisée en faible proportion, capable d'augmenter la vitesse d'une réaction possible spontanément en son absence.

Dans l'exemple étudié, les réactifs et le catalyseur appartiennent à une même phase. Une telle catalyse est dite **catalyse homogène**.

En classe de troisième année secondaire, on a vu que l'oxydation ménagée de l'éthanol à l'air libre est cinétiquement très lente ; l'introduction d'un fil de cuivre porté au rouge dans un mélange contenant de la vapeur d'éthanol et de l'oxygène de l'air rend la réaction plus rapide. Les réactifs et le catalyseur sont en contact et appartiennent à deux phases différentes. Une telle catalyse est dite **catalyse hétérogène**.

III-3. Interprétation microscopique

III.3.a) Activité

Préparer deux tubes à essai numérotés (3) et (4).

Dans le tube (3) introduire 5 mL d'une solution de peroxydisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration molaire $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, ajouter deux gouttes d'une solution de sulfate de fer(II) de concentration molaire $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et aussitôt, ajouter quelques gouttes d'une solution de soude 1M.

Dans le tube (4) introduire 5 mL d'une solution d'iodure de potassium KI de concentration molaire $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, ajouter deux gouttes d'une solution de sulfate de fer (III) de concentration molaire $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Noter vos observations, puis interpréter.

III.3.b) Interprétation

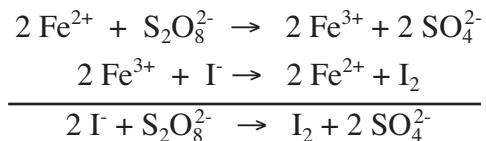
L'apparition instantanée d'un précipité rouille d'hydroxyde de fer (III) dans le tube (3) indique que les ions Fe^{2+} ont réagi très rapidement avec les ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ selon la réaction symbolisée par l'équation chimique:



L'apparition rapide d'une coloration jaune brune intense dans le tube (4) indique que les ions Fe^{3+} ont réagi très rapidement avec les ions iodure I^- selon la réaction symbolisée par l'équation chimique:



Lors d'une catalyse, la réaction globale lente est remplacée par deux ou plusieurs réactions rapides au cours desquelles participe le catalyseur en tant que réactif et en tant que produit et de ce fait il se trouve régénéré, donc globalement il n'est pas consommé :



Remarque

Le catalyseur ne modifie pas la composition du système chimique à la fin de la transformation.

IV- CONCLUSION

Toutes ces expériences montrent que l'évolution temporelle des systèmes chimiques dépend d'abord de la nature des réactifs mis en présence ; mais aussi des conditions expérimentales.

Selon les conditions expérimentales, une réaction lente peut devenir rapide et vice-versa. Les paramètres qui influent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés **facteurs cinétiques**.

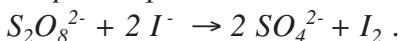
Les principaux facteurs cinétiques sont :

- la concentration des réactifs ;
- la température ;
- les catalyseurs.

Exercice d'entraînement

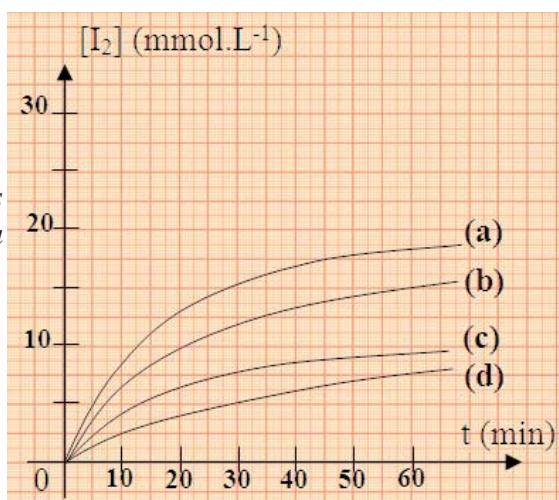
Enoncé

On réalise l'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate selon la réaction symbolisée par l'équation :



On réalise 4 expériences dans les conditions expérimentales indiquées dans le tableau suivant :

Expérience n°	(1)	(2)	(3)	(4)
$[\text{I}^-]_o$ (mmol.L ⁻¹)	30	60	30	60
$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_o$ (mmol.L ⁻¹)	10	20	10	20
θ (°C)	20	20	40	40



La détermination, à différentes dates t , des avancements de la réaction se produisant au cours de chacune des expériences a permis de tracer les courbes ci-contre :

Attribuer, en le justifiant, chaque courbe à l'expérience qui convient.

Solution

1. Les vitesses volumiques initiales de réaction sont données par le coefficient directeur de la tangente à la courbe considérée au point d'abscisse $t = 0$.

Il est clair que l'on a : $v_{vol}(t = 0)_a > v_{vol}(t = 0)_b > v_{vol}(t = 0)_c > v_{vol}(t = 0)_d$.

On peut donc affirmer :

- qu'à l'expérience (1), pour laquelle les concentrations des réactifs sont les plus faibles et la température est la plus basse, correspond la vitesse la plus faible ; donc il lui correspond la courbe (d).

- qu'à l'expérience (4), pour laquelle les concentrations des réactifs sont les plus grandes et la température est la plus élevée, convient la vitesse la plus grande ; donc il lui correspond la courbe (a).

Pour attribuer les courbes (c) et (b) aux expériences qui conviennent il faut :

a) dresser les tableaux descriptifs d'évolution des deux systèmes chimiques

Equation de la réaction		$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$			
Etat du système	Avancement volumique (mmol.L^{-1})	Concentration en (mmol.L^{-1})			
initial	0	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_o$	$[\text{I}^-]_o$	0	0
intermédiaire	y	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_o - y$	$[\text{I}^-]_o - 2y$	2y	y
final exp(2)	20	$20 - y_f = 0$	$60 - 2y_f = 20$	40	20
final exp(3)	10	$10 - y_f = 0$	$30 - 2y_f = 10$	20	10

Dans les deux systèmes le réactif limitant est le composé apportant les ions peroxodisulfate ;

b) déterminer la concentration finale du diiode pour chacune des expériences (2) et (3).

$$[\text{I}_2]_{f(\text{exp}2)} = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{o(\text{exp}2)} = 20 \text{ mmol.L}^{-1} > [\text{I}_2]_{f(\text{exp}3)} = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{o(\text{exp}3)} = 10 \text{ mmol.L}^{-1}.$$

On peut donc affirmer que la courbe (b) correspond à l'expérience (2) et la courbe (c) correspond à l'expérience (3).

V- APPLICATIONS

V-1. La cuisson des aliments

Le temps de cuisson d'un aliment est d'autant plus court que la température est plus élevée. C'est pour cela qu'on utilise souvent l'autocuiseur pour préparer très rapidement un repas.

La température de l'eau et des aliments dans cet appareil peut atteindre 120°C car la pression à l'intérieur voisine les 2 bars.

V-2. La conservation des aliments

Sous l'action de micro-organismes, les aliments sont le siège de diverses décompositions qui produisent des poisons appelés toxines. Pour conserver les aliments, on les place dans des milieux à basses températures :

- dans un réfrigérateur la température est voisine de 4°C, les aliments ne peuvent se conserver que quelques jours ;
- dans un congélateur la température est voisine de -20°C, les aliments peuvent se conserver plusieurs mois.

V-3. La conservation des cellules biologiques

Les cellules biologiques (spermatozoïdes, ovules, embryons...) se conservent indéfiniment à la température de l'azote liquide (-196°C).

V-4. Les réactions biochimiques

Les réactions biochimiques sont catalysées par des macromolécules appelées enzymes. Les enzymes effectuent, dans des conditions expérimentales ordinaires (sous pression atmosphérique, à la température de 37°C et pH = 7,4 pour l'organisme humain), des réactions que les industriels réalisent soit beaucoup lentement, soit dans des conditions plus difficiles.

Grâce à une enzyme, contenant du fer et du molybdène, les bactéries présentes dans les nodosités des légumineuses réalisent la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote de l'air, dans les conditions ordinaires de température et de pression.

Pour réaliser cette même réaction, l'industrie chimique utilise un catalyseur à base de fer et des conditions de température et de pression beaucoup plus élevées: 350°C et 200 bars.

V-5. Catalyse sélective

Certains systèmes chimiques peuvent être le siège d'une transformation chimique modélisée par des réactions lentes possibles spontanément. Un catalyseur judicieusement choisi peut favoriser une réaction en l'accélérant sans modifier la cinétique des autres réactions. L'évolution du système est orientée.

Dans l'industrie l'éthanal est préparé par action du dioxygène sur l'éthène en présence de dichlorure de cuivre CuCl₂, comme catalyseur, à 120°C et sous quelques atmosphères.

V-6. Les pots catalytiques

Le pot catalytique qui équipe les voitures est constitué d'un bloc de céramique recouvert de métaux (platine, palladium, rhodium). Il permet d'épurer les gaz toxiques à la sortie du pot d'échappement en provoquant :

- la réduction rapide des oxydes d'azote NO_x en diazote N₂;
- l'oxydation rapide du monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO₂;
- et la combustion complète des hydrocarbures imbrûlés.

Remarques

Il est nécessaire d'utiliser une essence sans plomb car le plomb rend les pots catalytiques inefficaces.

FICHE EXPERIMENTALE

I. OBJECTIFS

Exploiter l'effet de la dilution et d'un abaissement de la température pour suivre l'évolution d'un système chimique.

Exploiter l'effet d'un catalyseur sur l'avancement d'une réaction.

II- PREMIERE EXPERIENCE A REALISER

Dans un bêcher de capacité 250 mL, introduire un volume $V_1 = 40$ mL d'une solution aqueuse (S_1) d'iodure de potassium KI de concentration $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ et un volume $V' = 10,0$ mL d'une solution diluée d'embois d'amidon. Homogénéiser le mélange obtenu à l'aide d'un agitateur magnétique.

A l'instant $t_i = 0$, ajouter au mélange $V_2 = 10,0$ mL d'une solution aqueuse (S_2) de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et déclencher aussitôt le chronomètre. Noter le volume V_{sln} de la solution (S) ainsi obtenue.

A l'aide d'une pipette jaugée de 5 mL, munie d'une propipette, prélever un volume $V = 5$ mL du mélange (S). A l'instant $t_1 = 3$ min, les introduire dans un erlenmeyer de capacité 100 mL contenant environ 40 mL d'eau glacée et effectuer le dosage du diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ préalablement introduite dans une burette graduée. Noter le volume V_3 de la solution de $Na_2S_2O_3$ versé à l'équivalence. Refaire la même opération chaque 3 min et consigner les résultats dans le tableau suivant :

t(min)	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
V_3 (mL)										
x(mmol)										

III. PREMIER TRAVAIL A EFFECTUER

- Comment est signalé l'équivalence au cours de ce dosage?
- Relier l'avancement x de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate dans le système (S) aux grandeurs V_3 , C_3 , V et V_{sln} .
- Remplir la troisième ligne du tableau précédent et tracer la courbe $x = f(t)$, dans le même système d'axe (t, x) de la courbe (C) de la page 23 et ce, en utilisant la même échelle.
- Comparer les deux courbes (positions relatives, $t_{1/2}$, x_f). Conclure.

IV. DEUXIEME EXPERIENCE A REALISER

Reprendre l'expérience précédente en ajoutant dans le système (S) 1 mL d'une solution 0,5 M de sulfate de fer (II) et consigner les résultats obtenus dans un tableau identique au précédent.

V. DEUXIEME TRAVAIL A EFFECTUER

- Tracer la courbe $x = f(t)$ toujours dans le même système d'axe et avec la même échelle que la courbe précédente.
- Pour chaque expérience, déterminer la vitesse moyenne de réaction entre l'instant initiale t_i et l'instant final t_f . Comparer et conclure.
- Comparer l'avancement final des deux expériences. Quel rôle ont joué les ions Fe^{2+} ?
- Pour chaque expérience déterminer, à la date $t = 15$ min, la vitesse instantanée de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate. Comparer et interpréter.

EXERCICE RESOLU

Enoncé

1. Le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) H_2O_2 peut oxyder lentement les ions iodure I^- en milieu acide.

a) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui modélise cette transformation.

b) Citer deux catalyseurs propres à la réaction entre I^- et H_2O_2 .

2. A l'aide du dosage du diiode formé à différents instants t par une solution de thiosulfate de potassium $K_2S_2O_3$, il a été possible de tracer la courbe représentant les variations du nombre de moles de H_2O_2 restant en fonction du temps.

a) Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage.

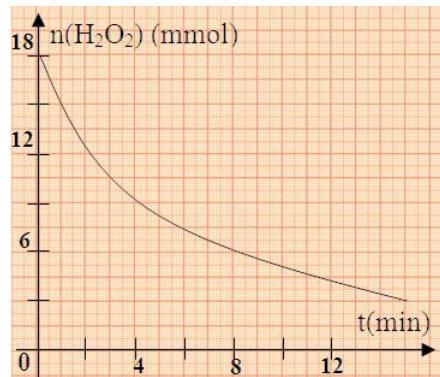
b) Le dosage est réalisé avec des prélèvements, effectués dans le milieu réactionnel, de prises d'essai successives auxquelles on y ajoute de l'eau glacée.

Préciser les facteurs cinétiques mis en jeu au cours de cette opération.

3. a) Calculer la vitesse moyenne de la réaction entre l'instant initial $t_0 = 0$ et l'instant $t_1 = 8 \text{ min}$.

b) Déterminer l'instant t_2 pour lequel, la vitesse instantanée de la réaction est égale à la vitesse moyenne calculée dans la question 3/a).

c) Calculer la vitesse instantanée de la réaction à l'instant initial t_0 , et la comparer à la vitesse à l'instant t_2 . Interpréter.



Solution

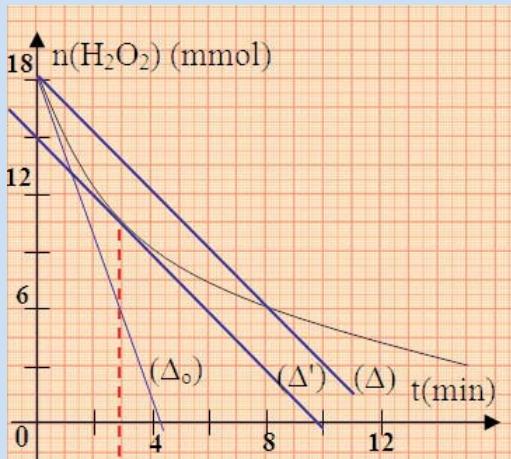
METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION	SOLUTION
* Pour trouver l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction passer par les deux équations formelles des deux couples rédox mis en jeu.	<p>1. a) $H_2O_2 + 2 I^- + 2 H_3O^+ \rightarrow I_2 + 4 H_2O$.</p> <p>b) On peut utiliser comme catalyseur soit les ions Fer(II) Fe^{2+} soit les ions Fer (III) Fe^{3+}.</p> <p>2. a) $I_2 + 2 S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2 I^-$.</p> <p>b) Les facteurs cinétiques mis en jeu par ajout d'eau glacée sont : la concentration des réactifs (ajout d'eau) et la température (eau glacée).</p> <p>3. a)</p>

Equation de la réaction		$H_2O_2 + 2I^- + 2H_3O^+ \rightarrow 4 H_2O + I_2$				
Etat du système	Avancement (mmol)	Quantités de matière (mmol)				
$\text{à } t_0 = 0$	0	18	-	-	-	$x_0 = 0$
$\text{à } t_1 = 8 \text{ min}$	x_1	$6 = 18 - x_1$	-	-	-	$x_1 = 12$

EXERCICE RESOLU

$$v_{\text{moy}}(t_0, t_1) = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x_1 - x_0}{t_1 - t_0} = \frac{12 - 0}{8 - 0} = + 1,5 \text{ mmol.min}^{-1}.$$

b) $v(t_2) = v_{\text{moy}}(t_0, t_1) = + 1,5 \text{ mmol.min}^{-1}$.



- $n(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - x$

d'où : $\frac{dx}{dt} = - \frac{dn(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}$

- Tracer soigneusement la tangente à l'origine des temps et déterminer son coefficient directeur.

$v_{\text{moy}}(t_0, t_1)$ est numériquement égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente (Δ) et $v(t_2)$ est numériquement égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente (Δ') tel que (Δ) soit parallèle à (Δ').

Graphiquement on trouve : $t_2 = 3 \text{ min}$.

c) $v(t_0) = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=t_0} = - \frac{dn(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = \frac{18 - 0}{4,2 - 0} = 4,3 \text{ mmol.min}^{-1}$

$v(t_0)$ est numériquement égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente (Δ_0) à la courbe au point d'abscisse $t = t_0$.

$$v(t_2) = v_{\text{moy}}(t_0, t_1) = 1,5 \text{ mmol.min}^{-1}$$

$v(t_2)$ est inférieure à $v(t_0)$. Ceci s'explique par la diminution de la concentration des réactifs au cours de l'évolution du système.

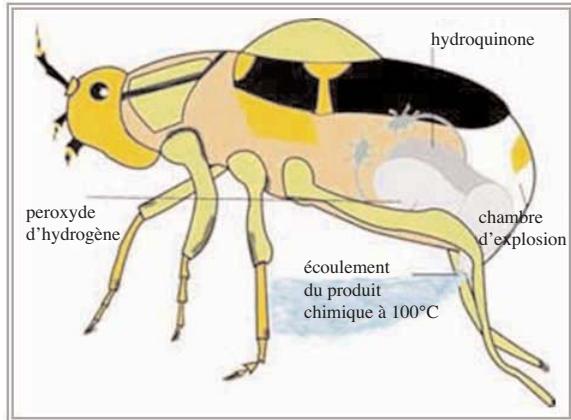
L'ESSENTIEL DU COURS

- Les paramètres qui influent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés **facteurs cinétiques**. Les principaux facteurs cinétiques sont : la **concentration en réactifs**, la **température et le catalyseur**.
- En général, la vitesse d'une réaction décroît quand **les concentrations en réactifs** décroissent.
- En général, la vitesse d'une réaction croît quand **la température** croît.
- **Un catalyseur** est une entité chimique, utilisée en faible proportion, capable d'augmenter la vitesse d'une réaction possible spontanément en son absence.

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

LE COLEOPTERE BOMBARDIER

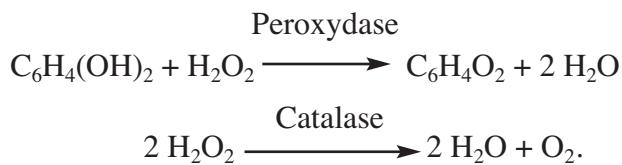
Le coléoptère bombardier est un insecte sur lequel on a fait un grand nombre de recherches. La caractéristique qui le rend si attrayant est qu'il emploie des procédés chimiques pour se protéger contre ses ennemis.



Dans la partie inférieure de l'abdomen du coléoptère se trouvent deux compartiments. Le premier (chambre de stockage) contient une solution d'hydroquinone $C_6H_4(OH)_2$ et de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Sur la paroi du second (chambre d'explosion) se trouvent les enzymes (catalase et peroxydase).

Au moment où l'insecte sent un danger, il serre les muscles entourant la chambre de stockage et simultanément détend le muscle sphinctérien. De cette manière, le produit chimique qui se trouve dans la chambre de stockage est transféré à la chambre d'explosion.

Les réactions mises en jeu sont :



Une grande quantité de chaleur est alors libérée suite à ces transformations, ce qui entraîne la vaporisation de l'eau formée. La vapeur d'eau libérée et le dioxygène dégagé exercent de la pression sur les parois de la chambre d'explosion. Ainsi, le produit chimique est injecté à l'ennemi par un canal reliant le corps du coléoptère à l'extérieur.

Questions

1. Quel rôle joue la peroxydase et la catalase ?
2. Citer quelques caractéristiques des réactions mises en jeu ?
3. Comment cet insecte contrôle-t-il le déclenchement de son lance-flammes chimiques ?

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la réponse correcte.

1. Pour ralentir l'évolution d'un système réactionnel, on peut :

- a) augmenter la température ;
- b) diluer le mélange réactionnel;
- c) ajouter un catalyseur.

2. Un catalyseur est une entité chimique qui :

- a) accélère une transformation chimique possible spontanément en son absence;
- b) joue le rôle d'un réactif ;
- c) accélère une transformation chimique impossible spontanément.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1. Un facteur cinétique est un paramètre qui influe sur la composition d'un système réactionnel à l'état final.

2. Lorsqu'on ajoute de l'eau glacée à un système chimique en évolution, on met en jeu deux facteurs cinétiques.

3. Pour accélérer une réaction chimique, on peut augmenter la quantité des réactifs en gardant constant le volume de la solution où elle se déroule.

4. La congélation et la cuisson font intervenir comme facteur cinétique la température.

5. Lorsqu'on ajoute de la levure pour préparer du pain on fait intervenir comme facteur cinétique la concentration des réactifs.

6. Un catalyseur n'a pas d'influence sur les réactions qui ne sont pas possibles spontanément.

7. Lors d'une catalyse homogène les réactifs et le catalyseur appartiennent à une même phase.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

On considère deux systèmes chimiques S_1 et S_2 contenant chacun une quantité de lait additionnée de quelques gouttes de citron dans des états initiaux qui ne diffèrent que par leur température. La température est plus élevée dans le système S_2 .

1. Pourquoi le lait caille-t-il plus vite quand on lui ajoute quelques gouttes de citron ?
2. Préciser le système qui atteint l'état final en premier.

Exercice n°2

On dispose de trois bêchers identiques numérotés (1), (2) et (3), contenant chacun 10 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentrations respectives $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Sous chacun des bêchers est placé un papier blanc sur lequel est représentée une croix. On introduit simultanément dans chaque bêcher 10 mL d'une solution 0,1 M de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et on note les instants t_1 , t_2 et t_3 auxquels le soufre formé commence à masquer les croix placées respectivement sous les bêchers (1), (2) et (3). L'équation chimique de la réaction qui modélise la transformation est :



Classer t_1 , t_2 et t_3 par ordre croissant. Justifier la réponse.

Exercice n°3

On étudie, en solution aqueuse, la cinétique de la réaction symbolisée par l'équation :



Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau ci-contre :

v_{v_o} représente la vitesse volumique

initiale de la réaction :

Expérience n°	1	2	3	4
$[\text{Br}^-]_o \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,1	0,1	0,1	0,01
$[\text{CH}_3\text{Cl}]_o \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,1	0,05	0,01	0,01
$v_{v_o} \text{ (mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)}$	$5,35 \cdot 10^{-7}$	$2,68 \cdot 10^{-7}$	$5,36 \cdot 10^{-8}$	$5,34 \cdot 10^{-9}$

Montrer que la vitesse volumique initiale de la réaction dépend des concentrations des réactifs.

Exercice n°4

L'expérience montre que la tournure de cuivre introduite dans une solution de nitrate de sodium NaNO_3 reste inattaquée, alors que l'introduction de quelques gouttes d'acide nitrique HNO_3 dans le mélange précédent déclenche l'attaque du cuivre par les ions nitrate NO_3^- .

Les couples redox mis en jeu sont : Cu^{2+}/Cu et NO_3^-/NO .

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui met en jeu les deux couples redox.

2. Peut-on considérer que les ions H_3O^+ catalysent la transformation ?

Exercice n°5

On réalise les deux expériences suivantes :

- Expérience 1 : on mélange 20 mL d'une solution de peroxydisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,05 M avec 10 mL d'une solution d'iodure de potassium KI 0,2 M ;

- Expérience 2 : on mélange 20 mL d'une solution de peroxydisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,1 M avec 40 mL d'une solution d'iodure de potassium KI 0,3 M.

Comparer les vitesses initiales de la réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate dans les deux cas. Justifier la réponse.

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHESE

Exercice n°6

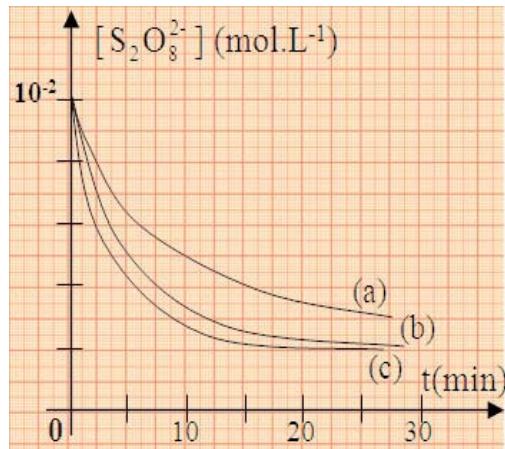
On étudie la cinétique d'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$.

- 1.** **a)** Ecrire l'équation chimique de la réaction qui modélise cette transformation.
- b)** Décrire brièvement une expérience sans blocage cinétique et une expérience avec blocage cinétique qui permettent de suivre l'évolution du système réactionnel au cours du temps.
- 2.** Les courbes (a), (b) et (c) de la figure ci-contre correspondent respectivement à l'évolution des systèmes suivants :

Système S₁ : mélange de 100 mL d'une solution contenant $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions $S_2O_8^{2-}$ avec 100 mL d'une solution contenant $3,2 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions I^- à 20°C ;

Système S₂ : mélange de 100 mL d'une solution contenant $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions $S_2O_8^{2-}$ avec 100 mL d'une solution contenant $3,2 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions I^- à 40°C ;

Système S₃ : mélange de 100 mL d'une solution contenant $4,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions $S_2O_8^{2-}$ avec 300 mL d'une solution contenant $6,4 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions I^- à 40°C, en présence d'ions fer (III) Fe^{3+} .



- a)** En utilisant les trois courbes, préciser les facteurs cinétiques mis en évidence. Justifier.
- b)** Les mesures nécessaires au traçage de ces courbes ont été effectuées après avoir plonger les échantillons à doser dans de l'eau glacée. Préciser le rôle de cette opération.
- 3.** **a)** Dresser le tableau descriptif de l'évolution des trois systèmes et déterminer la concentration du diiode à l'état final de la transformation.
- b)** Pour chaque système déduire la valeur de la vitesse moyenne volumique de réaction entre l'instant initial et l'instant final t_f , sachant que t_f vaut 40 min pour le système S₁, 32 min pour le système S₂ et 20 min pour le système S₃. Conclure.

Exercice n°7

1. A un instant $t = 0$, on réalise un système S₁ en mélangeant en milieu acide et à chaud un volume $V_1 = 50$ mL d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) H_2O_2 de concentration $C_1 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 50$ mL d'une solution aqueuse d'ions tartrate $C_4H_4O_6^{2-}$ de concentration $C_2 = 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$. On observe au bout d'un temps assez long un très léger dégagement gazeux et le mélange réactionnel reste incolore. L'équation chimique qui symbolise cette réaction est :



- a)** Quel est le rôle joué par les ions H_3O^+ ?
- b)** Déterminer la concentration du réactif en excès parmi les entités H_2O_2 et $C_4H_4O_6^{2-}$ à l'état final.
- c)** Déduire la quantité de gaz carbonique CO_2 dégagé à l'état final.

2. On refait la même expérience en ajoutant au système S_1 des cristaux de chlorure de cobalt (II). On constate que le mélange du système S_2 obtenu se colore d'abord en rose, puis rapidement le dégagement gazeux s'intensifie et la solution devient verdâtre. Après quelques instants, le dégagement gazeux diminue et la solution reprend la couleur rose.

a) Quel est le rôle joué par les ions Co^{2+} ?

b) Représenter, sur une même figure, l'allure des courbes représentant les variations de la quantité de gaz carbonique $n(\text{CO}_2)$ au cours du temps dans les systèmes S_1 et S_2 .

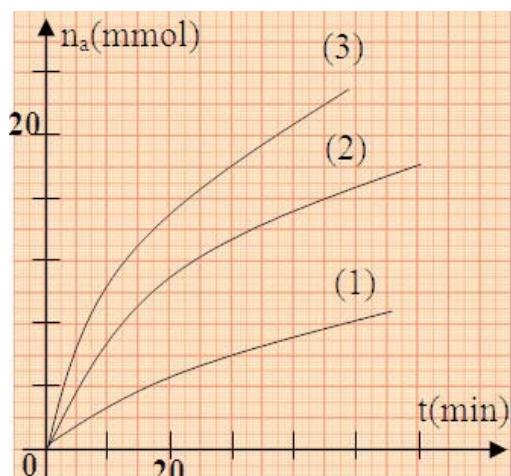
Exercice n°8

A l'abri de l'air et vers 150°C , n_0 moles du peroxyde de ditertiobuthyle gazeux, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ placée dans une enceinte de volume constant, se dissocie en acétone et en éthane.

L'équation chimique de la réaction qui modélise cette transformation est :



Les courbes (1), (2) et (3) de la figure ci-contre correspondent aux variations de la quantité n_a d'acétone $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ formé en fonction du temps au cours des trois expériences désignées par (a), (b) et (c) respectivement.



Expérience	a	b	c
n_0 (mmol)	8,4	14,0	14,0
θ ($^\circ\text{C}$)	150	150	160

1. Montrer que ces trois courbes permettent de mettre en évidence l'effet de certains facteurs cinétiques.

2. a) Calculer, dans les trois cas, la vitesse initiale de la réaction.

Comparer ces valeurs. Cette comparaison est-elle prévisible?

b) A l'aide du tableau descriptif d'avancement de la réaction et du graphe, déterminer le temps de demi-réaction pour la transformation la plus rapide.

Exercice n°9

Sur les emballages d'eau de Javel, on lit les recommandations suivantes : Conserver au frais, à l'abri du soleil et de la lumière. Ne pas utiliser en combinaison avec d'autres produits ; au contact d'un acide dégage un gaz toxique.

L'eau de Javel est un produit courant utilisé pour son pouvoir désinfectant. Elle peut être obtenue en dissolvant du dichlore gazeux dans une solution d'hydroxyde de sodium selon l'équation-bilan :



Les propriétés de l'eau de Javel sont dues au caractère oxydant des ions hypochlorites ClO^- . Ces ions peuvent donner lieu à diverses réactions, dans lesquelles interviennent différents facteurs : pH, concentrations, température, catalyseurs (ions métalliques), rayonnement (UV).

En particulier, les ions hypochlorites réagissent en présence d'eau :



Lors de la préparation de l'eau de Javel, les ions OH^- sont introduits en excès. Le pH de l'eau de Javel est compris entre 11 et 12.

La figure ci-dessous présente l'évolution au cours du temps de la concentration en ions hypochlorite ClO^- pour une eau de Javel à 30°C (courbe 1) et à 40°C (courbe 2).

1. a) Exprimer la vitesse volumique instantanée de la réaction en fonction de la concentration des ions hypochlorite ClO^- .

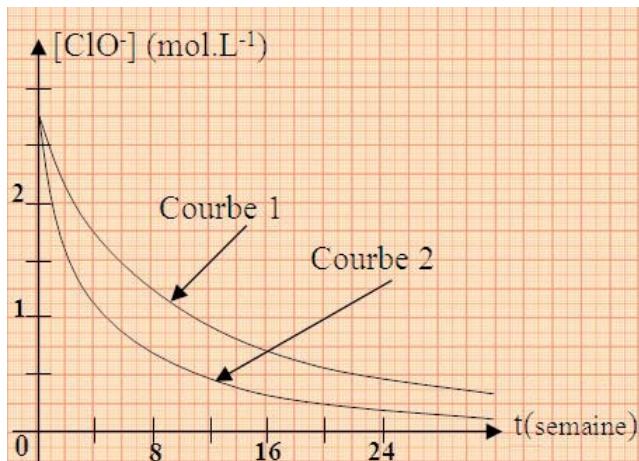
b) Calculer les valeurs de cette vitesse à la date $t = 0$ à 30°C et à 40°C .

c) La recommandation « conserver au frais » vous semble-t-elle justifiée ?

2. Aucun délai d'utilisation ne figure sur les flacons d'eau de Javel. Justifier.

3. Quel est le gaz toxique dont il est question dans les recommandations ?

4. L'eau de Javel est commercialisée dans des récipients opaques. Justifier.

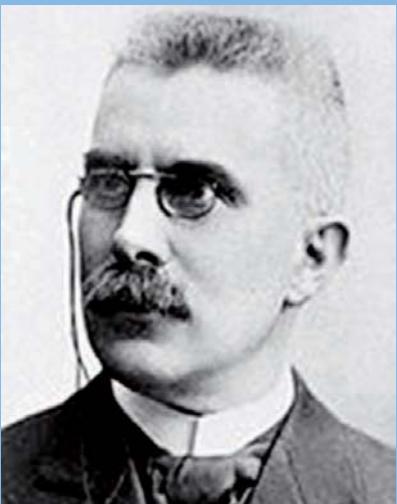


Thème N° II

EQUILIBRE CHIMIQUE



UN PEU D'HISTOIRE



***Henry Louis Le Châtelier
(1850-1936)***

Henry Louis Le Châtelier est un chimiste français, connu entre autres pour ses travaux :

- le principe de l'équilibre chimique (dit principe de Le Châtelier).
- la variation de la solubilité des sels dans une solution idéale.

Il publia environ trente communications sur ces sujets entre 1884 et 1914. Ses résultats sur les équilibres chimiques furent présentés en 1885 à l'Académie des sciences à Paris.

NAVIGUER SUR L'INTERNET

- http://www.futura-sciences.com/comprendre/g/definition-esterification_719.php
- <http://www.cnrs.fr/diffusion/phototheque/chimieaulycee/THEMES/organique/ester.html>
- <http://pedagogie.ac-montpellier.fr:8080/disciplines/scphysique/academie/ABCDorga/Famille/ESTEYDRO.html>
- <http://platon.lacitec.on.ca/~dberg/chimie/equilibr/equill1.html>
- <http://www.annales.org/archives/x/chatelier.html>
- http://fr.wikipedia.org/wiki/Henry_Le_Châtelier
- <http://www.edunet.tn/lycées/Boussalem/ScPhy>

chapitre 4

NOTION D'EQUILIBRE CHIMIQUE

OBJECTIFS

- 1/ Déterminer expérimentalement l'avancement final d'une réaction.
- 2/ Calculer le taux d'avancement final d'une réaction.
- 3/ Reconnaître les réactions totales et les réactions limitées.
- 4/ Reconnaître un système chimique en état d'équilibre.

PRÉREQUIS

- * Notion d'avancement d'une réaction chimique.
- * Vitesse instantanée d'une réaction et principaux facteurs cinétiques.
- * Réaction d'estérification entre un alcool et un acide carboxylique.
- * Réactif limitant et réactif en excès.

PLAN

- I-** Avancement maximal d'une réaction chimique
- II-** Réactions totales et réactions limitées
- III-** Taux d'avancement final d'une réaction chimique
- IV-** Notion d'équilibre chimique



Les fleurs de jasmins (gras), connues pour l'essence de jasmin qui renferme l'éthanoate de benzyle, sont utilisées en parfumerie ou en ornementation.

Comment peut-on synthétiser cet ester ? La réaction de formation de cet ester est-elle totale ? Sinon comment peut-on améliorer le taux d'avancement maximal de cette réaction ?

I- AVANCEMENT MAXIMAL D'UNE REACTION

I-1/ Définition

L'avancement maximal d'une réaction chimique, noté x_{\max} , est la valeur de son avancement final x_f si le système chimique où elle se déroule évolue jusqu'à la disparition du réactif limitant.

I-2/ Activité

1- Soit le système (S_1) contenant 0,2 mol de fer solide et 0,6 L de dioxygène. Calculer l'avancement maximal de la réaction symbolisée par : $2 \text{Fe}_{(sd)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{FeO}_{(sd)}$.

2- Soit le système (S_2) contenant 2,8 g de fer solide et 0,06 mol de dioxygène. Calculer l'avancement maximal de la réaction symbolisée par : $4 \text{Fe}_{(sd)} + 3 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3{}_{(sd)}$.

On donne : $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$.

Le volume molaire des gaz est égal à 24 L.mol^{-1} dans les conditions de l'expérience.

I-3/ Solution

Cas du système (S_1)

La quantité de dioxygène est :

$$n_{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_M} = \frac{0,6}{24} = 0,025 \text{ mol.}$$

Dressons le tableau descriptif d'évolution du système (S_1).

Equation chimique de la réaction		2 Fe	+	O ₂	→	2 FeO
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)				
initial	0	0,2		0,025		0
final	x_f	$0,2 - 2x_f$		$0,025 - x_f$		$2x_f$

Le dioxygène est le réactif limitant, l'avancement maximal de la réaction est :

$$x_{\max} = 0,025 \text{ mol.}$$

Cas du système (S_2)

La quantité de fer est :

$$n_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} = \frac{2,8}{56} = 0,05 \text{ mol.}$$

Dressons le tableau descriptif d'évolution du système (S_2).

Equation chimique de la réaction		4 Fe + 3 O ₂ → 2 Fe ₂ O ₃		
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)		
initial	0	0,05	0,06	0
final	x _f	0,05 - 4 x _f	0,06 - 3 x _f	2 x _f

Le fer est le réactif limitant, l'avancement maximal de la réaction est :

$$x_{\max} = \frac{0,05}{4} = 0,0125 \text{ mol.}$$

II- REACTIONS TOTALES ET REACTIONS LIMITEES

II-1/ Oxydation des ions iodure par les ions perroxodisulfate

II-1-a/ Activité

Reprendre les résultats de l'activité expérimentale correspondant à l'oxydation des ions iodure de concentration égale à 0,5 mol.L⁻¹ par les ions perroxodisulfate de concentration égale à 0,05 mol.L⁻¹ décrite dans l'activité expérimentale du chapitre 1.

1/ Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.

2/ Déterminer dans les conditions de l'expérience :

- a) la valeur de l'avancement final de la réaction ;
- b) la valeur de l'avancement maximal de la réaction.

3/ Comparer les valeurs de l'avancement maximal et de l'avancement final de la réaction.

4/ La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?

II-1-b/ Interprétation

La réaction entre les ions iodure et les ions perroxodisulfate est symbolisée par :



Le tableau descriptif de l'évolution du système chimique est :

Equation chimique		2 I ⁻ + S ₂ O ₈ ²⁻ → 2 SO ₄ ²⁻ + I ₂			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	2,0.10 ⁻²	5,0.10 ⁻⁴	0	0
intermédiaire	x	2,0.10 ⁻² -2x	5,0.10 ⁻⁴ -x	2x	x
final	x _f	2,0.10 ⁻² -2x _f	5,0.10 ⁻⁴ -x _f	2x _f	x _f

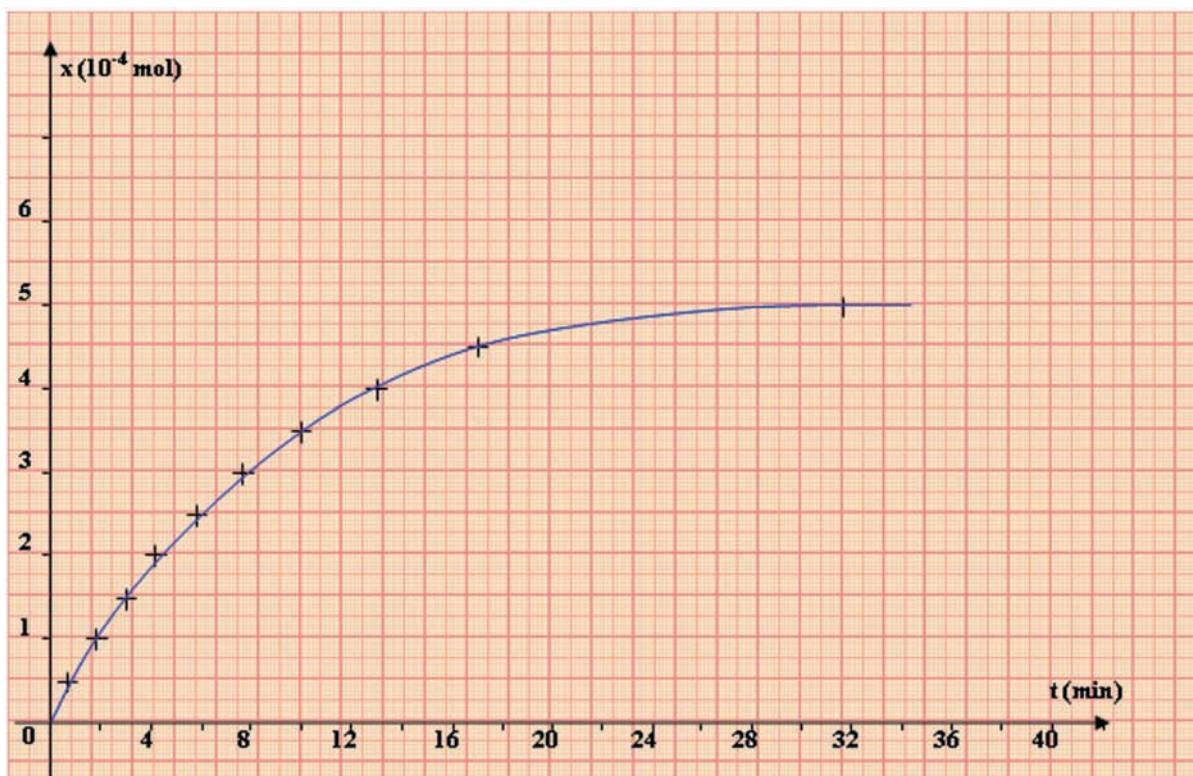


Figure 1. Variation de l'avancement de la réaction d'oxydoréduction entre les ions iodure I^- et les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ au cours du temps.

La courbe qui donne la variation de x au cours du temps (**fig.1**) montre que l'avancement de la réaction augmente et tend vers une limite au bout d'une trentaine de minutes environ. A partir de ce temps la composition du système ne change plus. La réaction (**1**) s'arrête.

Déterminons la composition du système à l'état initial et à l'état final :

Le réactif limitant de la réaction d'oxydoréduction est l'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ car la quantité initiale de ce dernier est inférieure à deux fois celle des ions iodure. En conséquence la valeur maximale de l'avancement de la réaction est $x_{\max} = 5 \cdot 10^{-4}$ mol.

D'après la courbe de la figure 1, la quantité finale de I_2 tend vers $5 \cdot 10^{-4}$ mol ; on en déduit que l'avancement final de la réaction sera : $x_f = 5 \cdot 10^{-4}$ mol.

Les valeurs de l'avancement final et de l'avancement maximal sont égales : La réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate est **totale**.

II-2/ Etude de l'estérification avec des mélanges équimolaires d'acide et d'alcool

II-2-a/ Activité

Réaliser les activités de la fiche expérimentale.

II-2-b/ Interprétation

La réaction de l'éthanol CH_3CH_2OH avec l'acide éthanoïque CH_3CO_2H donne de l'eau et l'ester de formule $CH_3CO_2CH_2CH_3$. L'équation chimique de la réaction observée est :



Cette réaction est appelée réaction **d'estérification** car l'un de ses produits est un ester.

Elle n'est pas instantanée car la quantité d'acide éthanoïque diminue progressivement au cours du temps. Il s'agit d'une réaction lente.

Afin de déterminer les quantités de matière initiales des réactifs on utilise l'expression de définition de la densité:

$$d_{\text{acide}} = \frac{\rho_{\text{acide}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

on peut écrire :

$$d_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{un litre d'acide}}}{m_{\text{un litre d'eau}}}$$

$$\text{d'où : } m_{\text{un litre d'acide}} = d_{\text{acide}} \cdot m_{\text{un litre d'eau}} = 1,05 \cdot 10^3 = 1050 \text{ g.}$$

La quantité d'acide contenu dans un litre d'acide pur est :

$$n_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}} = \frac{1050}{60} = 17,5 \text{ mol.}$$

La quantité d'acide contenu dans un volume de 32,3 mL de mélange réalisé au cours de l'activité expérimentale est égale à :

$$n_{\text{acide}} = \frac{16,0 \times 17,5}{10^3} = 28,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Donc dans 2 mL de mélange (dans chaque tube à essai) on a :

$$n_{\text{acide}} = \frac{28 \times 10^{-2} \times 2}{32,3} = 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Un raisonnement similaire nous permet de calculer la quantité d'alcool contenu dans 2 mL de mélange :

$$n_{\text{alcool}} = \frac{16,3 \times 790 \times 2}{32,3 \times 46 \times 10^3} = 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

En conséquence, on a : $n(\text{Acide})_0 = n(\text{Alcool})_0 = 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

En utilisant le tableau descriptif d'évolution du système, on peut donner sa composition molaire à l'état initial et à l'état final :

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{HOCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	$17,3 \cdot 10^{-3}$	$17,3 \cdot 10^{-3}$	0	0
intermédiaire	x	$17,3 \cdot 10^{-3} - x$	$17,3 \cdot 10^{-3} - x$	x	x
final	x_f	$17,3 \cdot 10^{-3} - x_f$	$17,3 \cdot 10^{-3} - x_f$	x_f	x_f

La quantité d'acide qui n'a pas réagi à chaque instant est déterminée au moyen d'un dosage par la soude. Au moment du dosage, on a ajouté de l'eau distillée glacée pour ralentir fortement la réaction d'estérification car celle-ci est très lente à la température ambiante.

Compte tenu du volume V_{B_0} de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire C_B ajouté pour atteindre l'équivalence dans le dosage du contenu du tube N°0 et du volume V_B de la solution de soude ayant servi au dosage de la quantité d'acide présente à l'instant t dans chacun des autres tubes, la quantité d'acide éthanoïque transformée est :

$$n(\text{acide})_{\text{disparu}} = (V_{B_0} - V_B) \cdot C_B = x$$

Les résultats de l'activité expérimentale sont consignés dans le tableau 1. Ils permettent de calculer la quantité d'acide restante à chaque instant t (tab. 2) et l'avancement x de la réaction (tab. 3) :

Tableau 1. Résultats des dosages de l'acide par la soude

Tubes n°	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80
V_{NaOH} (mL)	17,3	14,8	12,7	11,3	9,9	9,1	8,2	7,1	6,4	5,8	5,8	5,8

Tableau 2. Quantité d'acide restante à chaque instant

Tubes n°	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80
$n(\text{CH}_3\text{COOH})$ (mmol)	17,3	14,8	12,7	11,30	9,9	9,1	8,2	7,1	6,4	5,8	5,8	5,8

Tableau 3. Avancement de la réaction au cours du temps

Tubes n°	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80
x (mmol)	0	2,5	4,6	6,0	7,4	8,2	9,1	10,2	10,9	11,5	11,5	11,5

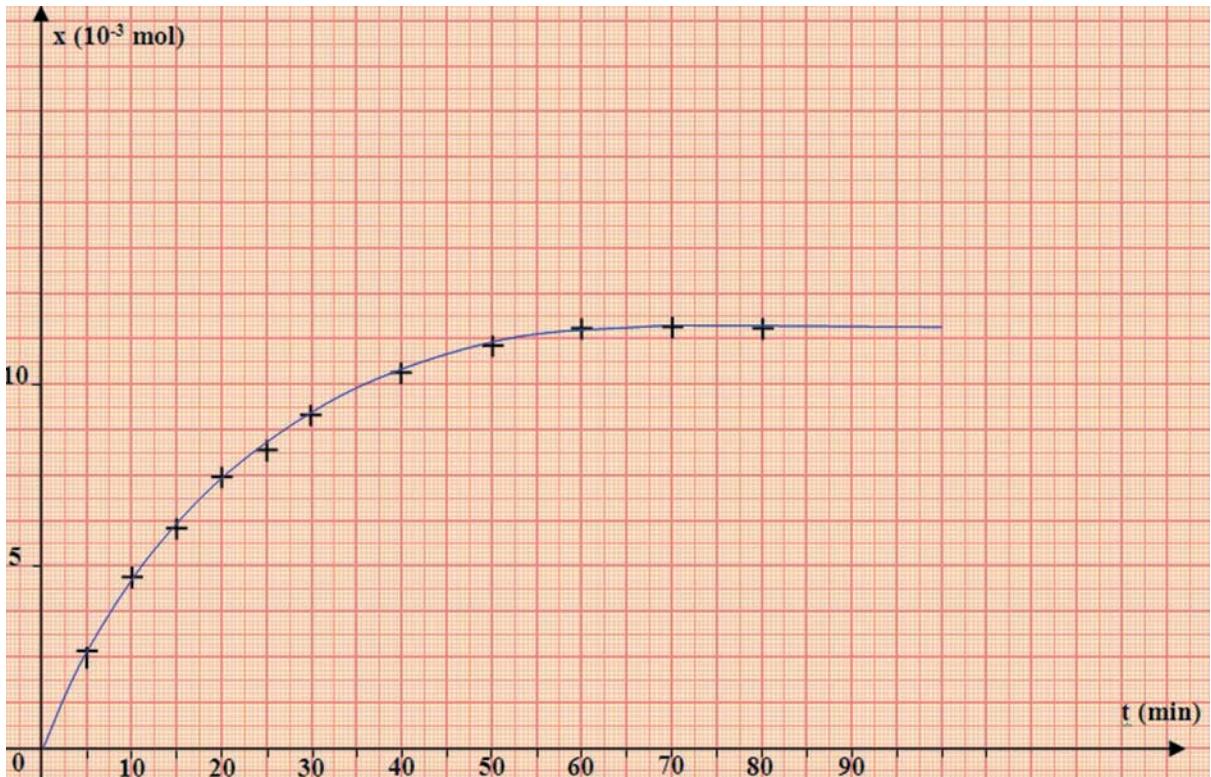


Figure 2. Variation de l'avancement de la réaction d'estéification entre l'acide éthanoïque et l'éthanol au cours du temps

La courbe qui donne la variation de l'avancement de la réaction au cours du temps (**fig.2**) montre que x tend vers une limite au bout d'une soixantaine de minutes environ. A partir de ce temps la composition du système ne change plus. La réaction (2) s'arrête, le système n'évolue plus. Comme les quantités initiales des réactifs sont égales, la valeur de l'avancement maximal de la réaction sera : $x_{\max} = 17,3 \cdot 10^{-3}$ mol.

D'après la courbe de la figure 2, l'avancement final de la réaction est $x_f = 11,5 \cdot 10^{-3}$ mol.

La valeur de l'avancement final conduit à déterminer la composition finale du système chimique étudié :

$$n(\text{acide})_f = n(\text{alcool})_f = 17,3 \cdot 10^{-3} - x_f = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}; \\ n(\text{ester})_f = n(\text{eau})_f = x_f = 11,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

La valeur de l'avancement final est inférieure à celle de l'avancement maximal: la réaction d'estéification est **limitée**.

II-3/ Etude de l'hydrolyse d'un ester avec des mélanges équimolaires d'ester et d'eau

II-3-a/ Activité

L'étude expérimentale est conduite de manière analogue à celle de l'estéification mais on part de mélanges équimolaires d'ester et d'eau : $17,3 \cdot 10^{-3}$ mol d'ester et autant d'eau.

On dose par la soude, l'acide éthanoïque formé à différents instants t ce qui nous permet de déterminer la composition du système à chaque instant.

II-3-b/ Interprétation

L'équation chimique de la réaction observée est :



Cette réaction n'est pas instantanée car la quantité d'acide éthanoïque augmente progressivement au cours du temps. Il s'agit d'une réaction lente.

En utilisant le tableau descriptif de l'évolution du système, on peut donner la composition du système à l'état initial et à l'état final :

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{HOCH}_2\text{CH}_3$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	$17,3 \cdot 10^{-3}$	$17,3 \cdot 10^{-3}$	0	0
intermédiaire	x	$17,3 \cdot 10^{-3} - x$	$17,3 \cdot 10^{-3} - x$	x	x
final	x_f	$17,3 \cdot 10^{-3} - x_f$	$17,3 \cdot 10^{-3} - x_f$	x_f	x_f

L'expérience montre que l'avancement final x_f de la réaction est égal à $5,8 \cdot 10^{-3}$ mol. Cette valeur permet de calculer la composition finale du système chimique étudié :

$$n(\text{acide})_f = n(\text{alcool})_f = x_f = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol};$$

$$n(\text{ester})_f = n(\text{eau})_f = 17,3 \cdot 10^{-3} - x_f = 11,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

Comme la valeur de l'avancement maximal x_{\max} est égale à $17,3 \cdot 10^{-3}$ mol, on en déduit aussi que la réaction d'hydrolyse est **limitée** puisque la valeur de l'avancement final est inférieure à celle de l'avancement maximal.

Remarques

1. La réaction d'estéification et la réaction d'hydrolyse sont deux **réactions inverses** l'une de l'autre, on peut les représenter par une équation chimique unique écrite avec une double flèche :



Chacune des deux réactions est symbolisée par une flèche et se produit ou ne se produit pas selon les conditions expérimentales (nature et quantité des réactifs, etc.).

La réaction de gauche à droite est la réaction **directe**, on peut la représenter par **(+1)** ou **(1)**. La réaction de droite à gauche est la réaction **inverse**, on peut la représenter par **(-1)**.

2. En l'absence d'indication contraire, on lit une équation chimique de gauche à droite (réaction directe).

3. Il est incorrect de dire que l'hydrolyse est la "réaction indirecte" par rapport à l'estérification. En effet soit un passage de M en N; le passage inverse est le passage de N en M (en suivant le même chemin mais à l'envers). Un chemin indirect fait passer le système de N en M en faisant un détour selon un chemin différent de celui correspondant au passage de M vers N.

III- TAUX D'AVANCEMENT FINAL D'UNE REACTION CHIMIQUE

III-1/ Définition

Le taux d'avancement final, noté τ_f , d'une réaction chimique est égal au quotient de son avancement final x_f par son avancement maximal x_{max} :

$$\tau_{final} = \frac{\text{avancement final}}{\text{avancement maximal}} = \frac{x_f}{x_{max}} .$$

Le taux d'avancement final d'une réaction est une grandeur sans dimension.

III-2/ Exemples

❖ Pour la réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate nous avons trouvé :

$$x_f = x_{max} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Le taux d'avancement final est égal à :

$$\tau_f = \frac{5,0 \cdot 10^{-4}}{5,0 \cdot 10^{-4}} = 1.$$

❖ Pour la réaction entre l'acide éthanoïque et l'éthanol nous avons trouvé :

$$x_{max} = 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol et } x_f = 11,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Le taux d'avancement final est égal à :

$$\tau_f = \frac{11,5 \cdot 10^{-3}}{17,3 \cdot 10^{-3}} = 0,66 < 1.$$

❖ Pour la réaction entre l'éthanoate d'éthyle et l'eau nous avons trouvé :

$$x_{max} = 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol et } x_f = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Le taux d'avancement final est égal à:

$$\tau_f = \frac{5,8 \cdot 10^{-3}}{17,3 \cdot 10^{-3}} = 0,33 < 1.$$

Pour une **réaction totale** ou pratiquement totale le taux d'avancement final est égal ou proche de l'unité.

Pour une **réaction limitée** le taux d'avancement final est inférieur à l'unité.

Exercice d'entraînement

Le mélange de 50 mL d'une solution de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ de concentration molaire égale à $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ avec 50 mL d'une solution de chlorure de potassium KCl de concentration molaire égale à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ donne un précipité de masse égale à 0,62 g.

1- Ecrire l'équation chimique de la réaction de précipitation.

2- Déterminer les quantités initiales des réactifs et dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique étudié en précisant :

a) le réactif limitant ;

b) la valeur de l'avancement maximal de la réaction.

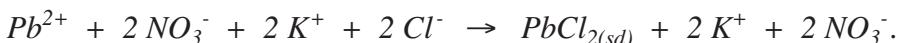
3- Déterminer la valeur de l'avancement final de la réaction ainsi que son taux d'avancement final.

4- La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?

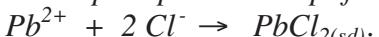
On donne : $M_{PbCl_2} = 278,2 \text{ g.mol}^{-1}$.

Solution

1- L'équation chimique de la réaction de précipitation est :



L'équation chimique de la réaction de précipitation simplifiée est :



2- a) La quantité de nitrate de plomb entièrement dissociée est :

$$n_{Pb(NO_3)_2} = 0,12 \times 50 \cdot 10^{-3} = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

La quantité de chlorure de potassium entièrement dissociée est :

$$n_{KCl} = 0,2 \times 50 \cdot 10^{-3} = 10^{-2} \text{ mol.}$$

Le nitrate de plomb et le chlorure de potassium sont des électrolytes forts, on a donc dans le mélange initial :

$$n_{Pb^{2+}} = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{Cl^-} = 10^{-2} \text{ mol.}$$

Equation chimique		$Pb^{2+} + 2 Cl^- \rightarrow PbCl_{2(s)}$	Quantités de matière (mol)	
Etat	Avancement			
initial	0	$0,6 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	0
final	x_f	$0,6 \cdot 10^{-2} - x_f$	$10^{-2} - 2x_f$	x_f

Comme :

$\frac{n_{Pb^{2+}}}{n_{Cl^-}} = \frac{0,6 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} = 0,6 > \frac{\text{coefficien stoichiometrique de } Pb^{2+}}{\text{coefficien stoichiometrique de } Cl^-} = \frac{1}{2} = 0,5$: le chlorure de potassium est le réactif limitant.

b) La valeur de l'avancement maximal de la réaction est donc : $x_{max} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

3/ Calculons la quantité de chlorure de plomb $PbCl_2$ obtenu :

$$n_{PbCl_2} = \frac{m_{PbCl_2}}{M_{PbCl_2}} = \frac{0,62}{278,2} = 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Le taux d'avancement final est donc égal à : $\tau_f = \frac{2,23 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,45.$

4/ Le taux d'avancement final est inférieur à l'unité : la réaction est limitée.

IV- NOTION D'EQUILIBRE CHIMIQUE

IV-1/ Définition d'un état d'équilibre chimique

D'après l'étude expérimentale quantitative de la réaction d'estéification ou de la réaction d'hydrolyse d'un ester, nous avons constaté que les quatre constituants (acide, alcool, ester et eau) figurant dans l'équation chimique coexistent dans le système quand celui-ci cesse d'évoluer. On dit que le système aboutit à un état **d'équilibre chimique**.

Un système est dit en **état d'équilibre chimique** si, en dehors de toute intervention du milieu extérieur, les réactifs et les produits de la réaction sont présents dans le système et leurs quantités de matière ne changent pas au cours du temps.

Remarques

1/ Pour la réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate, le taux d'avancement final était égal à l'unité : le réactif limitant aura disparu entièrement. En conséquence seules quelques entités sont présentes dans le système à l'équilibre : il s'agit d'un équilibre d'un autre type appelé **équilibre statique**.

2/ Il ne faut pas croire qu'une estéification et une hydrolyse aboutissent toujours à un même état d'équilibre chimique.

Pour les deux expériences décrites avec les réactifs correspondants mis en proportions stœchiométriques on a la même composition quand le système cesse d'évoluer après une estéification ou après une hydrolyse. Cette composition est :

$$5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'acide éthanoïque}; \quad 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'éthanol}; \\ 11,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'éthanoate d'éthyle}; \quad 11,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'eau}.$$

Si on change la composition initiale du mélange, on change aussi la composition finale. Ainsi pour un mélange contenant $8,3 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide éthanoïque et $16,6 \cdot 10^{-3}$ mol d'éthanol à l'état initial, la composition finale déduite de l'expérience est la suivante :

$$1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'acide éthanoïque}; \quad 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'éthanol}; \\ 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'éthanoate d'éthyle}; \quad 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'eau}.$$

IV-2/ Interprétation au niveau microscopique de l'équilibre chimique

Pour l'étude quantitative de l'estéification, on est parti de systèmes contenant seulement à l'état initial l'acide et l'alcool.

Pour l'étude quantitative de l'hydrolyse, on est parti de systèmes contenant seulement à l'état initial l'ester et l'eau.

Quand chacun de ces systèmes évolue, il se forme en quelques secondes des molécules de produits (ester et eau pour l'estéification, acide et alcool pour l'hydrolyse) avec une concentration très faible au début. Il faut donc raisonner au niveau moléculaire, en tenant compte de la coexistence de toutes les entités chimiques écrites dans l'équation chimique.

Les molécules sont en agitation désordonnée permanente et subissent des chocs au hasard : une molécule d'ester peut entrer en collision avec une molécule d'alcool, une molécule d'ester avec une molécule d'eau, etc.

Au cours de ces chocs certaines molécules d'acide et d'alcool subissent l'estérification pendant que certaines molécules d'ester et d'eau subissent l'hydrolyse : **au niveau moléculaire, l'estérification et l'hydrolyse se produisent toujours en même temps.**

- Au niveau moléculaire l'estérification a lieu avec une vitesse qu'on notera $v_{\text{est.moléc}}$, qui dépend de la concentration molaire de l'acide et de l'alcool ;

- Au niveau moléculaire l'hydrolyse a lieu avec une vitesse $v_{\text{hyd.moléc}}$, qui dépend de la concentration molaire de l'ester et de l'eau.

Trois cas sont envisageables.

Premier cas : $v_{\text{est.moléc}} > v_{\text{hyd.moléc}}$

Les molécules d'ester et d'eau formées par l'estérification sont plus nombreuses que les molécules d'ester et d'eau disparues par hydrolyse. En conséquence nous observons (à notre échelle) **une estérification**: les concentrations molaires de l'acide et de l'alcool diminuent, donc $v_{\text{est.moléc}}$ diminue et les concentrations de l'ester et de l'eau augmentent ; donc $v_{\text{hyd.moléc}}$ augmente.

Deuxième cas : $v_{\text{est.moléc}} < v_{\text{hyd.moléc}}$

Les molécules d'acide et d'alcool formées par l'hydrolyse sont plus nombreuses que les molécules d'eau et d'ester disparues par estérification. En conséquence nous observons (à notre échelle) une hydrolyse : les concentrations molaires de l'ester et de l'eau diminuent, donc $v_{\text{hyd.moléc}}$ diminue et les concentrations de l'acide et de l'alcool augmentent ; donc $v_{\text{est.moléc}}$ augmente.

Troisième cas : $v_{\text{est.moléc}} = v_{\text{hyd.moléc}}$

C'est ce qui est obtenu lorsqu'une estérification ou une hydrolyse s'arrête (à notre échelle). Il pourrait arriver que cette égalité soit réalisée à l'instant initial dans un système préparé par l'expérimentateur. Alors ce système ne subirait aucune évolution à notre échelle : il est en état d'équilibre.

Quand le système est en équilibre chimique, l'estérification et l'hydrolyse continuent à se produire au niveau moléculaire, avec des vitesses égales et non nulles. C'est pour cela qu'on nomme ce type d'équilibre "**équilibre dynamique**" (ou "**équilibre statistique**").

Un équilibre chimique est un équilibre dynamique. A l'échelle microscopique la réaction directe et la réaction inverse se déroulent avec des vitesses égales.

Remarques

a) Au niveau des molécules, l'état d'un système quelconque change constamment (mouvements perpétuels des molécules, etc.). Donc il n'existe pas d'état d'équilibre à l'échelle moléculaire.

b) La vitesse de la réaction que nous observons (à notre échelle) est toujours égale à la différence des deux vitesses de réaction au niveau moléculaire $v_{\text{est.moléc}}$ et $v_{\text{hyd.moléc}}$:

$$v = |v_{\text{est.moléc}} - v_{\text{hyd.moléc}}|.$$

c) Dans les deux premiers cas, quand les vitesses $v_{\text{est.moléc}}$ et $v_{\text{hyd.moléc}}$ deviennent égales, elles restent constantes, le système atteint un état d'équilibre chimique.

FICHE EXPERIMENTALE

I/- OBJECTIF

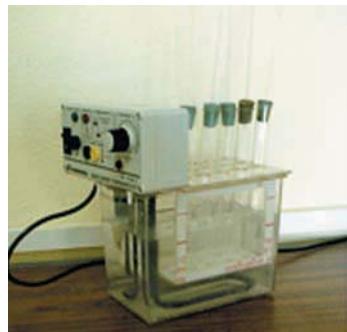
Etudier quantitativement la réaction d'estérification.

II/- EXPERIENCE A REALISER

Tout le matériel utilisé dans cette expérience doit être propre et sec. Seul l'rlenmeyer servant aux dosages peut être humide (eau distillée).

Préparer dans un erlenmeyer propre et sec un mélange homogène formé de 16,0 mL d'acide éthanoïque pur $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ($d = 1,05$) et de 16,3 mL d'éthanol pur $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($d = 0,79$).

A l'aide d'une pipette munie d'une propipette, ajouter au mélange 10 gouttes d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration égale à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et homogénéiser le contenu de l'rlenmeyer. A l'aide d'une pipette ou d'une burette, verser des échantillons de 2 mL de la solution obtenue dans des tubes à essai numérotés de 0 à 11 équipés d'un réfrigérant à air.



Placer les tubes numérotés de 1 à 11 dans un bain marie d'eau bouillante et noter l'heure au moment de la mise dans le bain-marie : c'est l'instant initial.

Après des intervalles de temps variés (de l'ordre de 3 à 5 minutes au début, 10 à 15 minutes ensuite) sortir un tube du bain-marie, lui ajouter quelques mL d'eau distillée glacée et verser son contenu dans l'rlenmeyer du dosage. Rincer deux fois le tube avec un peu d'eau distillée et joindre les eaux de rinçage au contenu de l'rlenmeyer. Ajouter une ou deux gouttes de phénol phtaléine et doser l'acide éthanoïque contenu dans l'échantillon par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Utiliser le tube 0 pour déterminer le volume de la solution d'hydroxyde de sodium nécessaire pour neutraliser l'acide éthanoïque et l'acide sulfurique de départ.

On note par V_B le volume de la solution basique versé pour atteindre l'équivalence.

Consigner les résultats dans le tableau suivant :

Tubes n°	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80
V_B (mL)												

III/- TRAVAIL A EFFECTUER

- 1 - Ecrire l'équation chimique de la réaction d'estérification.
- 2 - Déterminer les quantités initiales des deux réactifs et montrer qu'elles sont égales.
- 3 - Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique étudié.
- 4 - Calculer l'avancement de la réaction à chaque instant
- 5 - Tracer la courbe $x = f(t)$.
- 6 - Déterminer graphiquement la valeur de l'avancement final de la réaction.
- 7 - Calculer la valeur de l'avancement maximal de la réaction
- 8 - Comparer les valeurs de l'avancement maximal et de l'avancement final de la réaction.
- 9 - La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?

EXERCICE RESOLU

Enoncé

Le salicylate de méthyle HO-C₆H₄-CO₂CH₃ est utilisé en parfumerie et comme arôme alimentaire sous le nom d'essence de Wintergreen. On le prépare à partir d'acide salicylique et de méthanol. Pour cela on introduit dans un ballon équipé d'un réfrigérant à eau vertical ascendant; 0,20 mol d'acide salicylique, 60 mL de méthanol et 2 mL d'acide sulfurique de concentration égale à 2,5 mol.L⁻¹. Le mélange est chauffé à reflux pendant une heure et demie environ. A la fin de la réaction, on récupère une masse de 21,0 g d'essence de Wintergreen.

- 1/ Ecrire la formule semi développée du méthanol et celle de l'acide salicylique.
- 2/ Ecrire l'équation chimique de la réaction d'estérification.
- 3/ Pourquoi a-t-on chauffé le mélange ?
- 4/ Quel est le rôle joué par l'acide sulfurique ?
- 5/ Montrer que la quantité d'éthanol à l'état initial est égale à 1,48 mol.
- 6/ Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système.
- 7/ Montrer que la quantité de l'ester à l'état final est égale à 0,138 mol. Que représente cette quantité de matière ?
- 8/ Quelle serait la quantité maximale de l'ester?
- 9/ Déterminer le taux d'avancement final de la réaction d'estérification.

Données

Les masses molaires en g.mol⁻¹ sont :

M(méthanol) = 32, M(acide salicylique) = 138, M(HO-C₆H₄-CO₂CH₃) = 152.

Les densités sont : d(méthanol) = 0,79 ; d(HO-C₆H₄-CO₂CH₃) = 1,18.

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RÉSOLUTION	SOLUTION
<ul style="list-style-type: none">- La formule générale d'un ester est de la forme R-CO₂R' si l'alcool utilisé a pour formule R'OH.- L'équation chimique de la réaction d'estérification est :$\text{RCO}_2\text{H} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCO}_2\text{R}' + \text{H}_2\text{O}.$- Pour augmenter la vitesse d'une réaction on peut chauffer le mélange ou lui ajouter un catalyseur.	<ol style="list-style-type: none">1/ La formule semi-développée du méthanol est CH₃OH. La formule semi-développée de l'acide salicylique se déduit de celle de l'ester correspondant. Comme la formule de l'ester est HO-C₆H₄-CO₂CH₃, la formule de l'acide salicylique est HO-C₆H₄-CO₂H.2/ L'équation chimique de la réaction d'estérification est :$\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}.$3/ La réaction d'estérification est lente à température ambiante, pour l'accélérer on peut augmenter la température.4/ L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur, il permet d'augmenter aussi la vitesse de la réaction.5/ Calculons la quantité de méthanol à l'état initial. D'après l'expression de définition de la densité, on a :

- Ecrire l'expression de définition de la densité d'un liquide.

- Ecrire sous l'équation de la réaction la composition du système à l'état initial et à un instant quelconque.

- Une réaction est totale si elle s'arrête par épuisement du réactif qui n'est pas en excès.

- Appliquer la définition du taux d'avancement final.

$$d = \frac{\rho_{\text{méthanol}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

on peut écrire :

$$d_{\text{méthanol}} = \frac{m_{\text{un litre de méthanol}}}{m_{\text{un litre d'eau}}}$$

d'où :

$$m_{\text{un litre de méthanol}} = d_{\text{méthanol}} \cdot m_{\text{un litre d'eau}} = 0,79 \cdot 10^3 = 790 \text{ g}.$$

La quantité de méthanol contenu dans un litre est :

$$n_{\text{méthanol}} = \frac{m_{\text{méthanol}}}{M_{\text{méthanol}}} = \frac{790}{32} = 24,69 \text{ mol.}$$

La quantité de méthanol contenu dans 60 mL est:

$$n_{\text{méthanol}} = \frac{24,69 \times 60}{1000} = 1,48 \text{ mol.}$$

6/ Soit x l'avancement de la réaction. Le tableau descriptif de l'évolution du système est :

Equation chimique		$\text{RCO}_2\text{H} + \text{R}'\text{-OH} \rightleftharpoons \text{RCO}_2\text{R}' + \text{H}_2\text{O}$			
Etat	avancement	$n(\text{RCO}_2\text{H})$	$n(\text{R}'\text{OH})$	$n(\text{RCO}_2\text{R}')$	$n(\text{H}_2\text{O})$
Initial	0	0,20	1,48	0	0
Intermédiaire	x	$0,20 - x$	$1,48 - x$	x	x

7/ La quantité d'ester est :

$$n_{\text{ester}} = \frac{m_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}} = \frac{21}{152} = 0,138 \text{ mol.}$$

Cette quantité de matière est égale à la valeur de l'avancement final x_f : $x_f = 0,138 \text{ mol.}$

8/ Le réactif limitant est l'acide salicylique car :

- la réaction d'estérification se produit mol à mol ;
- la quantité d'acide salicylique est inférieure à celle du méthanol.

A l'équilibre la quantité maximale de l'ester est tel que :

$$0,20 - x_{\text{max}} = 0 \text{ mol.}$$

D'où : $x_{\text{max}} = 0,20 \text{ mol.}$

9/ Le taux d'avancement final est donc égal à :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{0,138}{0,20} = 0,69.$$

L'ESSENTIEL DU COURS

- L'avancement maximal d'une réaction chimique, noté x_{\max} , est la valeur de son avancement final x_f lorsque le réactif limitant a disparu entièrement.
- Pour une réaction totale l'avancement final est égal à l'avancement maximal.
- Pour une réaction limitée l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal.
- Le taux d'avancement final d'une réaction chimique noté τ_f est égal au quotient de son avancement final x_f par son avancement maximal x_{\max} :

$$\tau_f = \frac{\text{avancement final}}{\text{avancement maximal}} = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

- Un système est dit en état d'équilibre chimique si, en dehors de toute intervention du milieu extérieur, les réactifs et les produits de la réaction sont présents dans le système et leurs quantités de matière ne changent pas.
- Un équilibre chimique est un équilibre dynamique. Pour ce type d'équilibre :

$$v(1)_{\text{moléc}} = v(-1)_{\text{moléc}} \neq 0.$$

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

LA PHEROMONE D'ALARME DES ABEILLES

Les abeilles surfent les fleurs pour extraire le pollen et d'autres substances tel que la phéromone d'alarme qui permet le regroupement et l'orientation des abeilles.

La phéromone d'alarme des abeilles est un ester : l'éthanoate de 3-methylbutyle.

Les glandes mandibulaires des abeilles sont le siège d'émission de la phéromone d'alarme.

Les abeilles qui paraissent beaucoup plus simples que les oiseaux, possèdent des qualités tout aussi étonnantes, dans le domaine de l'orientation. Non seulement elles sont des as de l'orientation, mais en plus elles possèdent une capacité de communication incroyable pour un être aussi minuscule.

Toutes les informations essentielles à l'organisation de la ruche proviennent des odeurs des phéromones émises par la reine mais aussi par les ouvrières. Il s'agit de substances messagères qui circulent de l'une à l'autre par la bouche et les antennes et dans lesquelles elles puisent toutes les informations. Les phéromones servent par exemple à identifier les lieux de localisation de la ruche, à repérer des sources de nectar, des lieux d'essaimage de la reine par les faux bourdons lors du vol nuptial, à émettre des signaux d'alarme, à contrôler les réserves de nourriture, à équilibrer la population en régulant la ponte de la reine, à maintenir en permanence la température et l'humidité idéales au sein de la ruche, etc.



Questions

- 1. Chercher la définition d'une phéromone.**
- 2. Donner la formule de la phéromone d'alarme des abeilles.**
- 3. Ecrire l'équation de la réaction qui permet de préparer cette phéromone au laboratoire.**
- 4. Cette réaction conduit-elle à un équilibre chimique ?**

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1/ Une réaction est limitée si :

- a) le taux d'avancement final est inférieur à l'unité ;
- b) le taux d'avancement final est égal à l'unité ;
- c) l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal de la réaction.

2/ Un système chimique est dans un état d'équilibre chimique lorsqu'il :

- a) contient tous les réactifs et tous les produits en concentrations constantes au cours du temps;
- b) ne contient que quelques entités parmi celles qui sont écrites dans l'équation chimique;
- c) contient seulement les produits.

3/ À l'équilibre chimique et à l'échelle moléculaire les vitesses des réactions d'estérification et d'hydrolyse sont:

- a) différentes;
- b) égales;
- c) nulles.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1. Un système contenant, à 60°C, des proportions quelconques d'alcool et d'acide carboxylique est toujours en état d'équilibre.
2. En partant de mélanges équimolaires d'acide et d'alcool on obtient une réaction d'estérification totale.
3. La composition du système à l'équilibre dynamique ne dépend pas de la composition du système à l'état initial.
4. Un système est dit en état d'équilibre si ses caractéristiques macroscopiques restent constantes, au cours du temps, en dehors de toute intervention du milieu extérieur
5. Pour un système en état d'équilibre chimique la réaction directe et la réaction inverse continuent à se produire à l'échelle moléculaire avec la même vitesse.

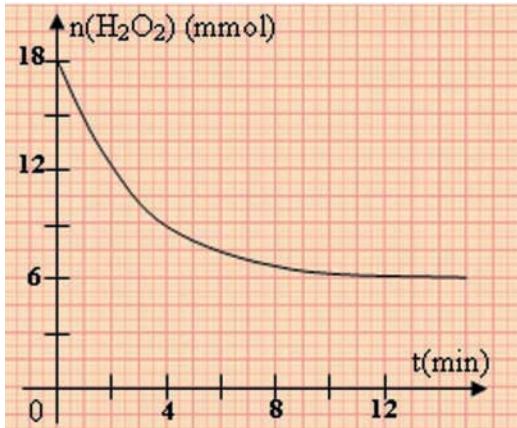
UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

Le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) peut oxyder lentement les ions iodure en milieu acide. Les couples redox mis en jeu sont : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et I_2/I^- .

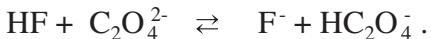
La courbe ci-contre représente la variation, en fonction du temps, de la quantité d'eau oxygénée restante dans un système renfermant initialement 18 mmol d'eau oxygénée et 24 mmol d'ions iodure en milieu aqueux acidifié.

La réaction qui s'est produite est-elle totale ou limitée ? Justifier la réponse.



Exercice n°2

L'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant la transformation d'un système contenant 0,02 mol de HF et 0,02 mol de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ est :



Sachant que le taux d'avancement final de cette réaction vaut 0,76, déterminer la composition molaire de ce système à l'équilibre dynamique.

Exercice n°3

On réalise l'hydrolyse du butanoate d'éthyle en partant d'un volume $V = 220$ mL d'un mélange contenant 1 mole d'ester et 5 moles d'eau. Quand le système atteint l'état d'équilibre, on prélève un volume $V_1 = 10$ mL du mélange que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_2 = 2 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte pour un volume V_2 de la solution de base ajouté égal à 14,4 mL.

- 1- Ecrire l'équation chimique de la réaction d'hydrolyse.
- 2- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
- 3- Déterminer le taux d'avancement final de la réaction d'hydrolyse.
- 4- Déterminer la composition du mélange à l'équilibre dynamique.

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHESE

Exercice n°4

On introduit dans un ballon 12,0 g d'acide éthanoïque, 23,0 g d'éthanol et 5 gouttes d'une solution d'acide sulfurique. On chauffe le mélange pendant 30 minutes. Après cette durée, on refroidit le mélange, puis, on dose les acides présents par une solution de soude de concentration $C = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de phénophthaléine. Pour obtenir l'équivalence, il faut verser un volume $V = 18,7 \text{ mL}$ de soude. Un dosage préalable montre que 5 gouttes de la solution d'acide sulfurique sont neutralisées par un volume $V_0 = 1,35 \text{ mL}$ de soude 1,5 M

1- a) Pour quelle raison a-t-on chauffé le mélange réactionnel ?

b) Pour quelle raison a-t-on refroidi le mélange avant de procéder au dosage par la soude ?

2- a) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.

b) Calculer le taux d'avancement de la réaction à la date $t = 30 \text{ min}$.

c) Sachant que le taux d'avancement final de cette réaction vaut 0,87, le système considéré est-il en état d'équilibre à la date $t = 30 \text{ min}$?

3- Déterminer la composition du mélange à la date $t = 30 \text{ min}$.

Exercice n°5

1- Dans une première expérience, on réalise la réaction d'estérification d'un alcool A par un acide carboxylique B dans une série de tubes à essai numérotés de (1) à (10). On introduit dans chaque tube 0,090 mol de A et 0,048 mol de B. À une date $t = 0$, les tubes à essai sont placés dans un bain marie porté à 80°C .

À des instants de dates t , chacun des tubes subit l'opération suivante : on retire le tube du bain marie, on le met dans un bain de glace puis on dose l'acide restant par une solution de soude en présence de phénophthaléine. Les dosages effectués à ces différentes dates, ont permis de tracer la courbe ci-contre :

a) Quelle précaution doit-on faire avant de placer les tubes dans le bain marie ?

b) Pourquoi a-t-on trempé les tubes à essai dans un bain d'eau glacée avant de commencer le dosage ?

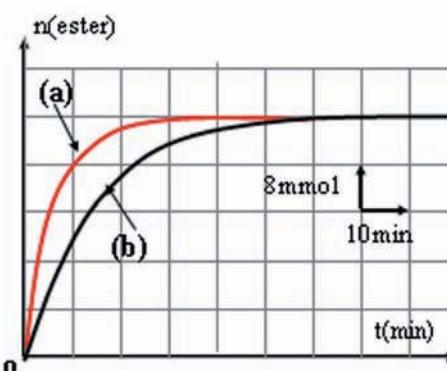
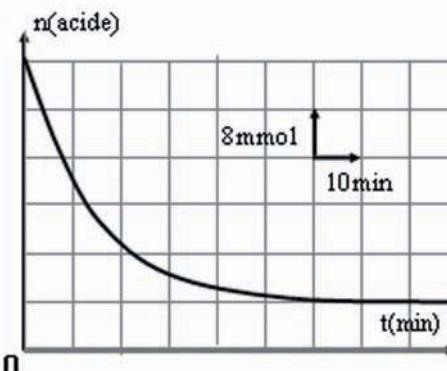
c) Montrer que le graphe tracé met en évidence deux caractères de cette réaction qu'on citera.

d) Déterminer la composition du mélange réactionnel à l'équilibre dynamique.

e) Définir la vitesse instantanée $v(t)$ de la réaction qui s'est produite. Calculer sa valeur à l'instant de date $t = 20 \text{ min}$.

2- On réalise une deuxième expérience dans les mêmes conditions initiales que précédemment mais à une température inférieure à 80°C .

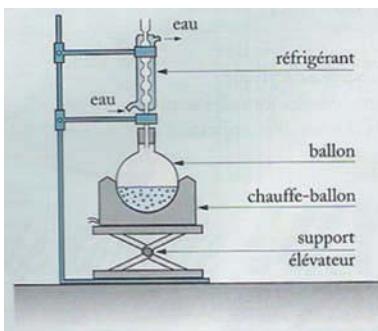
Les graphes $n(\text{ester})_{\text{formé}} = f(t)$ correspondants aux deux expériences sont reproduits sur la figure ci-contre : Identifier la courbe correspondant à chaque expérience.



Exercice n°6

Pour préparer l'éthanoate de benzyle de formule $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ présent dans l'essence de jasmin, on fait réagir l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ avec l'alcool benzylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH}$.

Pour réaliser cette réaction on chauffe à reflux pendant 20 min environ un mélange contenant 10 mL d'acide éthanoïque, 18 mL d'alcool benzylique et quelques gouttes d'acide sulfurique 2 M. Après refroidissement on ajoute au contenu du ballon une solution saturée de carbonate de sodium Na_2CO_3 pour neutraliser la solution.



Le mélange est ensuite extrait au dichlorométhane. Après séchage de la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre et élimination du solvant, on récupère par distillation 16 mL d'éthanoate de benzyle.

1- Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.

2- Déterminer le taux d'avancement final de cette réaction. La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?

Données : Les densités sont : $d_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = 1,050$; $d_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}} = 1,045$; $d_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5} = 1,047$.

chapitre 5

LOI D'ACTION DE MASSE CONDITIONS D'EVOLUTION SPONTANEE

OBJECTIFS

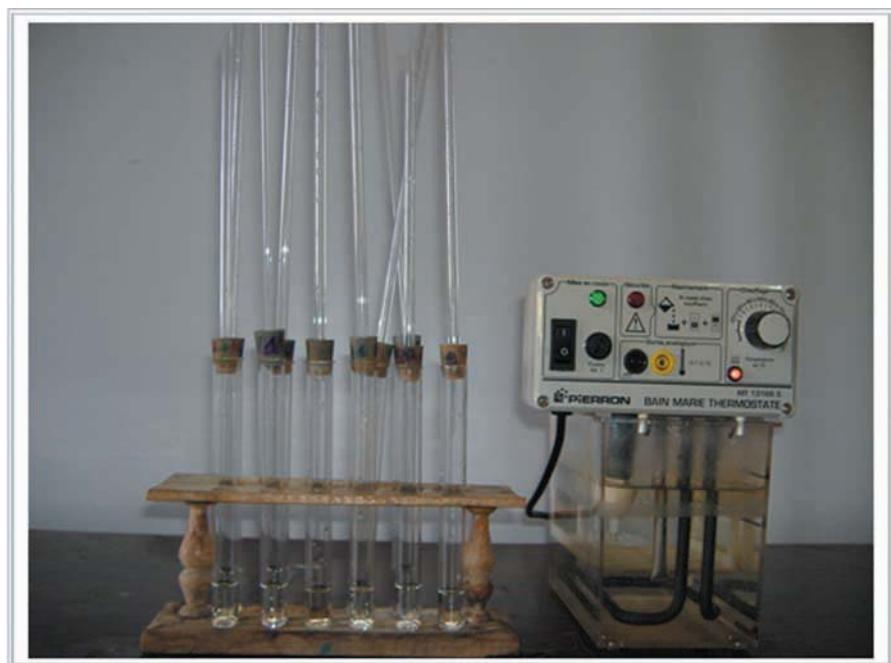
- 1/ Ecrire, pour une équation chimique donnée, l'expression de la fonction des concentrations.
- 2/ Enoncer et appliquer la loi d'action de masse pour une réaction chimique quelconque.
- 3/ Prévoir le sens d'évolution d'un système chimique vers un état d'équilibre.

PRÉREQUIS

- * Réaction d'estérification.
- * Avancement d'une réaction.
- * Réaction totale et réaction limitée.
- * Taux d'avancement final d'une réaction chimique.
- * Notion d'équilibre chimique.

PLAN

- I-** Fonction des concentrations
- II-** Calcul de la fonction des concentrations
- III-** Loi d'action de masse
- IV-** Les conditions d'évolution spontanée
- V-** Application des conditions d'évolution spontanée à quelques réactions



Nous avons vu que pour chaque système contenant au départ un acide et un alcool ou un ester et de l'eau, en présence d'un catalyseur approprié et à la température de 80°C, il se produit à notre échelle soit une estéification spontanée pour le premier système, soit une hydrolyse spontanée pour le second.

Si nous partons d'un système (S) contenant à la fois les quatre entités (acide, alcool, ester et eau):

Peut-on parler dans ce cas de réactifs et de produits?

Le système chimique (S) considéré évolue-t-il ? si oui, peut-on prévoir la nature de la réaction possible spontanément qui va se produire sans réaliser l'expérience ?

Nous considérons dans ce chapitre des systèmes chimiques à une seule phase liquide pour déterminer les conditions d'équilibre dynamique et les conditions d'évolution spontanée.

I- FONCTION DES CONCENTRATIONS

I-1/ Définition

L'expérience et la théorie montrent que l'étude des conditions d'équilibre et d'évolution d'un système chimique fait intervenir une fonction des concentrations que nous symbolisons par : Π . Pour l'équation chimique :



où les réactifs et les produits sont dissous en solution liquide, nous définissons cette fonction par :

$$\Pi = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} .$$

Pour écrire l'expression de la fonction des concentrations Π associée à une équation chimique quelconque nous faisons figurer:

- au numérateur le produit des concentrations molaires des entités chimiques écrites à droite dans l'équation chimique avec en exposant le coefficient stœchiométrique correspondant à chaque entité;

- au dénominateur le produit des concentrations molaires des entités figurant à gauche dans l'équation chimique avec en exposant le coefficient stœchiométrique correspondant.

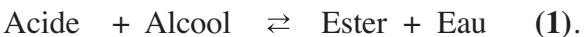
Les fonctions des concentrations Π sont des grandeurs sans dimension. Pour cela on convient que dans cette fonction Π un symbole $[X]$ représentera la valeur numérique de la concentration molaire de X exprimée en mol.L^{-1} .

Si par exemple on a $[X] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, on prendra 0,5 pour la concentration de X dans l'expression de la fonction Π .

I-2/ Exemples

I-2-a/ Cas de la réaction d'estérification

Considérons l'équation chimique correspondant à la réaction d'estérification d'un acide carboxylique par un alcool :



Pour cette équation chimique et dans le cas où l'acide, l'alcool, l'ester et l'eau constituent une seule phase liquide, la fonction des concentrations a pour expression :

$$\Pi = \frac{[\text{Ester}][\text{Eau}]}{[\text{Acide}][\text{Alcool}]}$$

Pour la réaction d'estérification de l'acide éthanoïque par l'éthanol symbolisée par l'équation :



L'expression de la fonction des concentrations est :

$$\Pi = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} .$$

I-2-b/ Cas de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate

L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate est :



L'expression de la fonction des concentrations est :

$$\Pi = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^2 [\text{I}_2]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]^2} .$$

I-2-c/ Cas de la réaction d'ionisation propre de l'eau

Pour l'équation chimique :



on a :

$$\Pi = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} .$$

I-3/ Expression de la fonction usuelle des concentrations

I-3-a/ Activité

Il peut arriver que des concentrations molaires ne varient pas au cours des réactions chimiques à une température donnée. C'est le cas par exemple des liquides purs pour lesquels la concentration ne dépend que de la température.

Prendre par exemple le cas de l'eau pure et calculer la concentration molaire de l'eau dans l'eau pure.

I-2-b/ Interprétation

La concentration de l'eau est égale par définition à :

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} .$$

Or la quantité d'eau $n_{\text{H}_2\text{O}}$ est égale à :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

d'où :

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}} .$$

Soit :

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} .$$

où $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ désigne la masse volumique de l'eau.

Application numérique

à 25°C : $\rho = 997,1 \cdot 10^{-3}$ g.cm⁻³ et on a : $M = 18,015$ g.mol⁻¹ ; d'où :

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{997,1 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}{18,015} = 55,35 \text{ mol.L}^{-1}.$$

D'une façon analogue l'eau d'une solution aqueuse diluée a une concentration voisine de celle de l'eau pure. Pour simplifier les calculs, on suppose que la concentration de l'eau $[\text{H}_2\text{O}]$ est constante dans les solutions diluées (elle est proche de 55,35 mol.L⁻¹).

Pour l'équation chimique relative à l'ionisation propre de l'eau, le produit $\Pi \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$ suit une variation analogue à la fonction des concentrations Π .

On convient d'utiliser le produit $\Pi \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$ à la place de la fonction des concentrations Π . On définit ainsi une nouvelle fonction connue sous le nom de **fonction usuelle des concentrations**; qui sera notée également Π .

Pour la réaction d'ionisation propre de l'eau, la fonction usuelle des concentrations a pour expression :

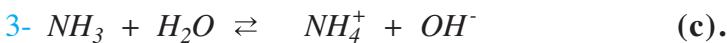
$$\Pi = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-].$$

Comme on se limite à l'étude des solutions aqueuses diluées, on considérera dans tous les cas que la concentration molaire de l'eau (qui joue le rôle de solvant) est constante à température constante et on ne la fait pas intervenir dans l'expression usuelle de la fonction des concentrations Π .

Exercice d'entraînement

Enoncé

Donner l'expression de la fonction usuelle Π des concentrations pour les équations chimiques suivantes :



Solution

L'expression de définition de la fonction Π usuelle associée à chacune des équations chimiques (a), (b) et (c) est telle que :

$$\Pi_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} ; \quad \Pi_b = \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}][\text{I}^-]^2}{[\text{I}_2][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \quad \text{et} \quad \Pi_c = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

II- CALCUL DE LA FONCTION DES CONCENTRATIONS

II-1/ Etude quantitative de l'évolution d'un système

Pour chaque constituant X dans un système homogène de volume V, la concentration molaire

est définie par : $[X] = \frac{n(X)}{V}$, où n(X) est la quantité de matière de X dissoute en solution.

Pour la réaction d'estérification où les constituants du système forment une phase unique, on a :

$$\Pi = \frac{[\text{Ester}][\text{Eau}]}{[\text{Acide}][\text{Alcool}]} = \frac{\frac{n(\text{Ester})}{V} \cdot \frac{n(\text{Eau})}{V}}{\frac{n(\text{Acide})}{V} \cdot \frac{n(\text{Alcool})}{V}}$$

On peut donc calculer à tout instant la valeur de la fonction des concentrations Π quand on connaît la composition du système.

Pour la réaction d'estérification (2) l'expression de la fonction des concentrations est :

$$\Pi = \frac{\frac{n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)}{V} \cdot \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{V}}{\frac{n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})}{V} \cdot \frac{n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})}{V}}$$

En utilisant le tableau descriptif d'évolution du système, on a :

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{HOCH}_2\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	$n_{(\text{acide})_0}$	$n_{(\text{alcool})_0}$	0	0
intermédiaire	x	$n_{(\text{acide})_0} - x$	$n_{(\text{alcool})_0} - x$	x	x

d'où :

$$\Pi = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{(n_{(\text{acide})_0} - x)}{V} \cdot \frac{(n_{(\text{alcool})_0} - x)}{V}} = \frac{x^2}{(n_{(\text{acide})_0} - x)(n_{(\text{alcool})_0} - x)}$$

II-2/ Activités

a) Reprendre les résultats de l'expérience décrite dans le paragraphe II du chapitre 4 où le système est constitué par le mélange de $17,3 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide éthanoïque et de $17,3 \cdot 10^{-3}$ mol d'éthanol en présence de 6 gouttes d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration égale à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Calculer la valeur de la fonction des concentrations Π . Conclure.

b) Pour un mélange contenant au départ $8,3 \cdot 10^{-3}$ mole d'acide éthanoïque et $16,7 \cdot 10^{-3}$ mole d'éthanol en présence de six gouttes d'acide sulfurique de concentration égale à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$, on obtient les valeurs suivantes :

Temps (min)	0	7	19	35	54	124	147	175
$n_{(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})}$ (mmol)	8,3	3,9	2,3	1,6	1,4	1,3	1,3	1,3
Valeur de l'avancement x (mmol)								
Valeur de Π								

Compléter ce tableau et conclure.

c) Pour un mélange contenant au départ 10^{-2} mol d'éthanoate d'éthyle et 10^{-2} mol d'eau en présence de six gouttes d'acide sulfurique de concentration égale à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$, on obtient les valeurs suivantes :

Temps (min)	0	5	10	20	30	40	50	70	90	110
$n_{(\text{ester})}$ (mmol)	10	9,2	8,7	8	7,6	7,3	7,1	6,8	6,7	6,7
Valeur de l'avancement x (mmol)										
Valeur de Π										

Compléter ce tableau et conclure.

II-2/ Interprétation

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux suivants :

Tableau I. Valeurs de la fonction des concentrations dans le cas où le système contient les réactifs en proportion stœchiométrique

Tubes n°	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80
x (mmol)	0	2,5	4,6	6,0	7,4	8,2	9,1	10,2	10,9	11,5	11,5	11,5
Valeur de Π	0	0,029	0,133	0,285	0,564	0,819	1,24	2,08	2,92	3,96	3,96	3,96

Tableau II. Valeurs de la fonction des concentrations dans le cas où le système contient des proportions quelconques de réactifs

Temps (min)	0	7	19	35	54	124	147	175
$n_{(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})}$ (mmol)	8,3	3,9	2,3	1,6	1,4	1,3	1,3	1,3
x (mmol)	0	4,42	5,99	6,75	6,91	6,99	7,05	7,05
Valeur de Π	0	0,41	1,45	2,93	3,48	3,81	4,08	4,08

Tableau III. Valeurs de la fonction des concentrations dans le cas où le système contient initialement un ester et de l'eau.

Temps (min)	0	5	10	20	30	40	50	70	90	110
$n_{(\text{ester})}$ (mmol)	10	9,2	8,7	8,0	7,6	7,3	7,1	6,8	6,7	6,7
x (mmol)	0	0,8	1,3	2,0	2,4	2,7	2,9	3,2	3,3	3,3
Valeur de Π	∞	132,3	44,8	16,0	10,0	7,3	6,0	4,5	4,1	4,1

Pour les expériences où on a mis au départ seulement de l'acide et de l'alcool la fonction des concentrations Π est d'abord nulle puis augmente progressivement au cours de l'estérification (**fig.1**).

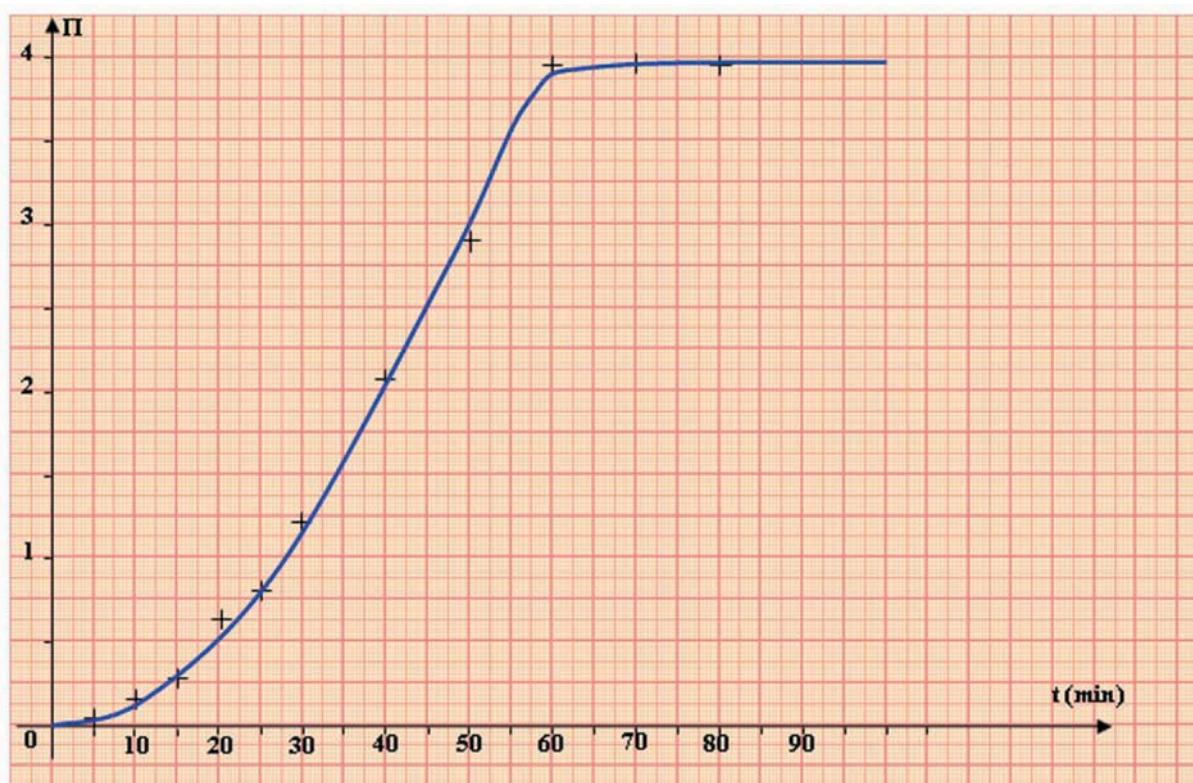


Figure 1. Variation de la fonction des concentrations Π au cours du temps

Pour des expériences où on met à l'état initial seulement de l'ester et de l'eau la fonction des concentrations Π est initialement infiniment grande car on a: [acide] = [alcool] = 0; elle diminue progressivement au cours de l'hydrolyse.

La fonction des concentrations Π peut prendre n'importe quelle valeur comprise entre zéro et l'infini.

III- LOI D'ACTION DE MASSE

III-1/ Enoncé de la loi d'action de masse

D'après les valeurs des quantités d'acide éthanoïque (ou de l'avancement de la réaction) calculés dans le paragraphe précédent, on peut noter que les systèmes sont arrivés à un équilibre pour les derniers instants car la quantité d'acide devient pratiquement constante.

Comparons les valeurs de Π à l'équilibre :

a. pour le mélange équimolaire d'acide et d'alcool (**tab.I**) les trois dernières valeurs de Π sont égales à l'équilibre dynamique qui est :

$$\Pi_{\text{éq.}} = 3,96 \approx 4.$$

b. Pour le mélange où les réactifs sont en proportions quelconques, on ne conserve que les deux dernières valeurs de Π qui sont égales à l'équilibre dynamique:

$$\Pi_{\text{éq.}} = 4,08 \approx 4.$$

c. Pour le mélange équimolaire d'eau et d'ester la valeur de Π à l'équilibre chimique est :

$$\Pi_{\text{éq.}} = 4,1 \approx 4.$$

On constate que les valeurs trouvées pour $\Pi_{\text{éq.}}$ sont proches.

En tenant compte des valeurs très différentes (entre zéro et l'infini) prises par Π en dehors de l'équilibre, selon la composition du mélange réactionnel, on peut considérer que la valeur de $\Pi_{\text{éq.}}$ est une constante qui ne dépend pas des concentrations des réactifs et des produits.

La valeur de Π à l'équilibre chimique ($\Pi_{\text{éq.}}$) est nommée **constante d'équilibre** et symbolisée par K :

$$\Pi_{\text{éq.}} = K.$$

Pour l'estérification on a : $\Pi = \frac{[\text{Ester}][\text{Eau}]}{[\text{Acide}][\text{Alcool}]}$; cette égalité est toujours valable car il s'agit

d'une définition ; mais l'égalité $\Pi = K$ n'est valable qu'à l'**équilibre dynamique**.

$$K = \frac{[\text{Ester}]_{\text{éq}} [\text{Eau}]_{\text{éq}}}{[\text{Acide}]_{\text{éq}} [\text{Alcool}]_{\text{éq}}}.$$

Pour une équation chimique donnée, la valeur de cette constante ne dépend pas de la composition initiale du système.

Pour un système chimique en équilibre la fonction des concentrations Π prend une valeur constante, appelée **constante d'équilibre** et notée **K**, qui ne dépend que de la température : **c'est la loi d'action de masse.**

Dans le tableau ci-dessous, on donne les valeurs de la constante d'équilibre relatives à quelques équations chimiques.

Exemples de réactions	Valeur de K à 25°C
$\text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+}$	$4 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3 + \text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HCOO-CH}_(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$	2,25
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} + \text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HCOO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	4
$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$	$1,25 \cdot 10^2$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^-$	$2,5 \cdot 10^5$
$\text{HF} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{NH}_4^+$	$1,07 \cdot 10^6$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$5,6 \cdot 10^8$
$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$1,2 \cdot 10^{13}$
$\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$7,7 \cdot 10^{36}$

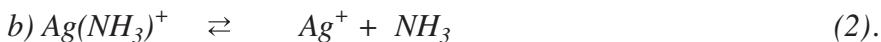
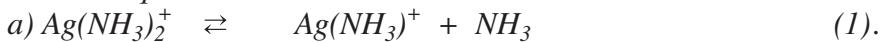
Remarques

1. La loi d'action de masse est une loi expérimentale.
2. On peut noter que, malgré le nom donné à cette loi, ce sont les concentrations molaires qui interviennent et non pas la masse ou la quantité de matière des constituants.
3. Pour un système chimique donné et à une température donnée, il est évident que la fonction des concentrations Π est constante au cours du temps à partir du moment où l'équilibre est atteint. Ce qui est spécifique de la fonction des concentrations Π , c'est que sa valeur ne dépend pas, à l'équilibre dynamique, de la composition initiale du mélange réactionnel, ni de sa composition finale.
4. Au cours de la détermination de $\Pi_{\text{éq},\text{dyn}}$, les causes d'erreurs sont diverses :
 - a) les réactifs ne sont pas absolument purs, la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée pour le dosage de l'acide éthanoïque n'est pas connue avec une bonne précision.
 - b) une certaine quantité d'eau est apportée par la solution d'acide sulfurique, etc.
5. Dans ce qui suit, lorsqu'on donne l'expression de la loi d'action de masse et par souci de simplification on ne représentera pas l'indice éq. pour les concentrations à l'équilibre.

Exercice d'entraînement

Enoncé

1/ Donner l'expression de la loi d'action de masse pour les équations chimiques suivantes en solution aqueuse.



2/ Soit l'équation chimique $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3$ (3).

a) *Donner l'expression de la loi d'action de masse pour cette réaction et pour la réaction inverse.*

b) *Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction directe et de la réaction inverse à 25°C sachant qu'à cette température les constantes d'équilibre pour les équations (1) et (2) sont respectivement égales à K_1 et à K_2 telles que $K_1 = 5.10^{-4}$ et $K_2 = 1,26.10^{-4}$.*

Solution

1/ L'expression de la loi d'action de masse pour les équations chimiques (1) et (2) est telle que:

a) $\Pi_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = K_1$ à l'équilibre dynamique.

b) $\Pi_2 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]} = K_2$ à l'équilibre dynamique.

2/ a) *L'expression de la loi d'action de masse pour la réaction chimique (3) est telle que :*

$$\Pi_3 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = K_3$$
 à l'équilibre dynamique

Pour la réaction inverse $\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ l'expression de la loi d'action de masse est :

$$\Pi_3' = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = K_3'$$
 à l'équilibre dynamique.

b) *Pour la réaction directe (3), somme des deux équations (1) et (2), on a : $\Pi_3 = \Pi_1 \cdot \Pi_2$; donc, à l'équilibre dynamique, on a :*

$$K_3 = K_1 \cdot K_2 = 5.10^{-4} \times 1,26.10^{-4} = 6,3.10^{-8}.$$

Pour la réaction inverse on a : $\Pi_3' = \frac{1}{\Pi_3}$;

d'où :

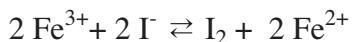
$$K_3' = \frac{1}{K_3} = \frac{1}{6,3.10^{-8}} = 1,58.10^7.$$

III-2/ Intérêt de la valeur de la constante d'équilibre

Dans le cas où la constante d'équilibre relative à une équation chimique qui symbolise une réaction chimique a une valeur très grande (supérieure à 10^4), nous pouvons, sans faire de calcul, prédire la composition du système à l'équilibre dynamique quelle que soit sa composition initiale.

Exemples

1/ Pour le cas de la réaction symbolisée par l'équation :



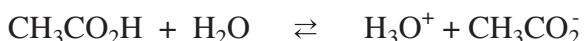
à 25°C et à l'équilibre dynamique, on a :

$$\Pi = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_2]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^2} = K = 1,0 \cdot 10^8.$$

En conséquence le numérateur est beaucoup plus grand que le dénominateur.

Pour des valeurs moyennes de la concentration de I_2 et de Fe^{2+} , la concentration de Fe^{3+} et de I^- seront très faibles à l'équilibre dynamique. On peut donc dire que la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions fer (III) est pratiquement totale.

2/ Pour le cas de la réaction symbolisée par l'équation :



à 25°C et à l'équilibre dynamique, on a :

$$\Pi = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = K = 1,6 \cdot 10^{-5}.$$

En conséquence le numérateur est beaucoup plus faible que le dénominateur.

Pour des valeurs moyennes de la concentration de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, la concentration de CH_3CO_2^- et de H_3O^+ seront faibles à l'équilibre dynamique. On peut donc dire que la réaction de dissociation de l'acide éthanoïque dans l'eau est limitée.

Lorsqu'une constante d'équilibre est très grande, on peut considérer que la réaction est pratiquement totale et son taux d'avancement final est pratiquement égal à l'unité.

Si la constante d'équilibre est faible, la réaction correspondante est limitée et son taux d'avancement final est inférieur à l'unité.

IV- LES CONDITIONS D'EVOLUTION SPONTANEE

IV-1/ Activité

Réaliser les activités de la fiche expérimentale.

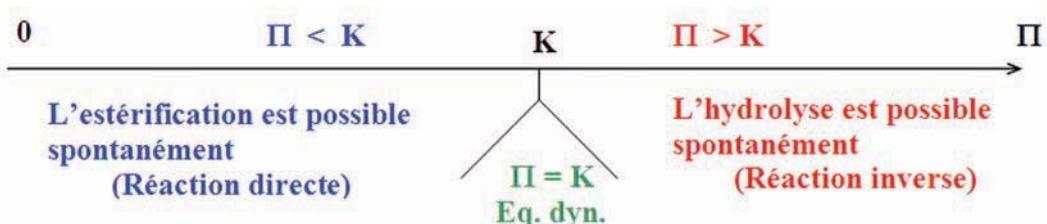
IV-2/ Interprétation

Pour les mélanges contenant à l'état initial l'acide éthanoïque, l'éthanol, l'eau et l'ester pour lesquels la valeur de la fonction des concentrations Π est inférieure à celle de K ($\Pi < K$) on observe **l'estérification** puisque le nombre de moles d'acide présent a diminué. En tenant compte de l'expression de définition de Π , on peut noter que cette réaction augmente le numérateur et diminue le dénominateur de Π ; **donc la réaction qui se déroule spontanément tend à rapprocher Π de K .**

Pour les mélanges contenant à l'état initial l'acide éthanoïque, l'éthanol, l'eau et l'ester pour lesquels la valeur de la fonction des concentrations Π est supérieure à celle de K ($\Pi > K$), on observe **l'hydrolyse** puisque le nombre de moles d'acide présent a augmenté. En tenant compte de l'expression de définition de Π , on peut noter que cette réaction diminue le numérateur et augmente le dénominateur de Π ; **donc la réaction qui se déroule spontanément tend à rapprocher Π de K .**

Pour les mélanges contenant à l'état initial l'acide éthanoïque, l'éthanol, l'eau et l'ester pour lesquels la valeur de la fonction des concentrations est égale à celle de K ($\Pi = K$), il ne se produit aucune transformation à notre échelle puisque le nombre de moles d'acide présent reste inchangé: le système est à l'équilibre dynamique. **Il n'y a pas de réaction possible spontanément.**

On peut donc proposer le schéma récapitulatif suivant, valable à une température donnée :



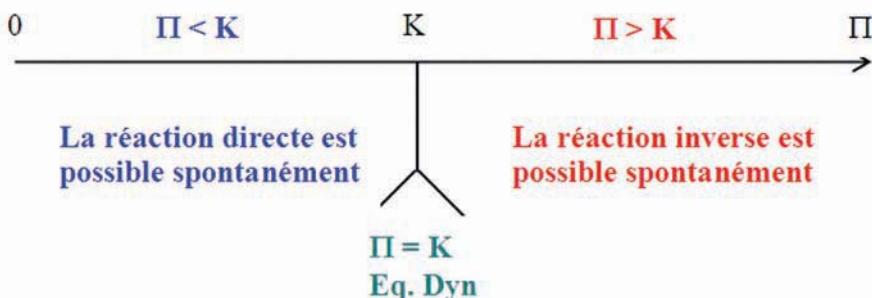
IV-3/ Généralisation

Pour un système chimique quelconque, la réaction possible spontanément est celle qui rapproche les valeurs de Π à celle de K .

Ainsi:

- pour que la réaction **directe** soit possible spontanément, il faut avoir : $\Pi < K$;
- pour que la réaction **inverse** soit possible spontanément, il faut avoir : $\Pi > K$.

Nous considérons le plus souvent des systèmes évoluant à une température donnée. Alors, la valeur de la constante d'équilibre K est fixée ; c'est la fonction Π qui peut varier et se rapprocher de K. Nous pouvons donc proposer le schéma récapitulatif suivant, valable à une température donnée, pour une équation chimique donnée.



Remarque

Dans certains cas, la fonction des concentrations Π est différente de K; on prévoit comme réaction possible spontanément une réaction dont les réactifs sont présents dans le système étudié et on n'observe aucun changement même si on attend très longtemps. Le système reste en équilibre; cet équilibre n'est évidemment pas un équilibre dynamique car Π est différent de K. C'est le cas des systèmes en équilibre métastable comme par exemple la réaction de formation de l'eau à la température ambiante (constante d'équilibre très grande) à partir d'un mélange de dihydrogène et de dioxygène gazeux (Ce type d'équilibre n'est pas au programme). Nous voyons donc que les conditions d'évolution spontanée sont des conditions nécessaires mais non suffisantes.

Exercice d'entraînement

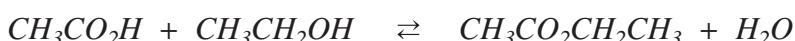
Enoncé

Soit un système contenant à l'état initial 1 mol d'acide éthanoïque, 2 mol d'éthanol, 3 mol d'éthanoate d'éthyle et 4 mol d'eau. Sachant que la constante d'équilibre relative à l'équation qui symbolise la réaction d'estérification est égale à 4,

- 1/ préciser la réaction qui est possible spontanément dans ces conditions ;*
- 2/ déterminer la composition du système à l'équilibre.*

Solution

1/ L'équation chimique de la réaction d'estérification est :



L'expression de la loi fonction des concentrations pour cette équation est :

$$\Pi = \frac{[CH_3CO_2CH_2CH_3][H_2O]}{[CH_3CO_2H][CH_3CH_2OH]}$$

Numériquement : $\Pi = 6 > K = 4$, la réaction inverse est possible spontanément.

2/

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{HOCH}_2\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
<i>Etat du système</i>	<i>Avancement (mol)</i>	<i>Quantité de matière (mol)</i>			
<i>initial</i>	0	1	2	3	4
<i>intermédiaire</i>	x	$1+x$	$2+x$	$3-x$	$4-x$

A l'équilibre dynamique on a :

$$K = \frac{\frac{(3-x_f)}{V} \cdot \frac{(4-x_f)}{V}}{\frac{(1+x_f)}{V} \cdot \frac{(2+x_f)}{V}} = \frac{(3-x_f)(4-x_f)}{(1+x_f)(2+x_f)} = 4.$$

En développant l'expression précédente, on obtient l'équation du second degré suivante :

$$3x_f^2 + 19x_f - 4 = 0.$$

La résolution de cette équation donne deux valeurs pour la variable x_f :

$$x_1 = 0,20 \text{ mol} \quad \text{et} \quad x_2 = -6,54 \text{ mol}.$$

La valeur de x_2 est à rejeter car elle est négative (non conforme au sens d'évolution du système).

A l'équilibre dynamique, on a donc :

- 1,20 mol d'acide éthanoïque;
- 2,20 mol d'éthanol;
- 2,80 mol d'éthanoate d'éthyle;
- 3,80 mol d'eau.

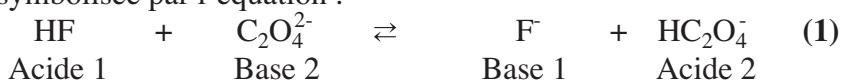
V- APPLICATION DES CONDITIONS D'EVOLUTION SPONTANEE A QUELQUES REACTIONS CHIMIQUES

V-1/ Cas des réactions acide-base

Pour prévoir la réaction possible spontanément dans un système donné contenant un acide faible et une base faible en proportion quelconque, il faut comparer les valeurs de Π et de la constante d'équilibre K de l'équation chimique qui symbolise la réaction acide-base qui met en jeu l'acide et la base faible. Les réactions acide-base étant toujours très rapides, la réaction possible spontanément se produit dès que les réactifs sont mis en jeu.

Exemple

Pour la réaction symbolisée par l'équation :



la valeur de la constante d'équilibre K est proche de 10. Nous allons considérer plusieurs jeux de concentrations et voir quelle réaction est possible spontanément dans chaque cas :

a) Système (S₁)

[HF] = 0,01 mol.L⁻¹; [F⁻] = 0,2 mol.L⁻¹; [HC₂O₄⁻] = 0,05 mol.L⁻¹ et [C₂O₄²⁻] = 0,02 mol.L⁻¹.

b) Système (S₂)

[HF] = [C₂O₄²⁻] = 0,01 mol.L⁻¹; [F⁻] = [HC₂O₄⁻] = 0,001 mol.L⁻¹.

c) Système (S₃)

[HF] = 0,02 mol.L⁻¹; [C₂O₄²⁻] = 0,05 mol.L⁻¹; [F⁻] = 0,005 mol.L⁻¹ et [HC₂O₄⁻] = 0,001 mol.L⁻¹.

La fonction usuelle des concentrations Π a pour expression :

$$\Pi = \frac{[F^-][HC_2O_4^-]}{[HF][C_2O_4^{2-}]}$$

a) Cas du système (S₁)

$$\Pi_1 = \frac{0,2 \times 0,05}{0,01 \times 0,02} = 50.$$

b) Cas du système (S₂)

$$\Pi_2 = \frac{0,001 \times 0,001}{0,01 \times 0,01} = 0,01.$$

c) Cas du système (S₃)

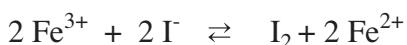
$$\Pi_3 = \frac{0,005 \times 0,001}{0,02 \times 0,05} = 0,005.$$

Pour le système (S₁), $\Pi_1 > K$: La réaction inverse se produit spontanément: l'acide HC₂O₄⁻ réagit avec la base F⁻.

Pour les deux systèmes (S₁) et (S₂), Π est inférieur à K ($\Pi < K$) : La réaction directe se produit spontanément : l'acide HF réagit avec la base C₂O₄²⁻.

V-2/ Cas des réactions d'oxydoréduction

Soit la réaction d'oxydoréduction symbolisée par l'équation chimique :



La valeur de la constante d'équilibre K est proche de 10⁸ à la température ambiante. Nous allons considérer plusieurs jeux de concentrations et voir quelle réaction est possible spontanément dans chaque cas.

a) Système (S_1)

$[Fe^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[I^-] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $[I_2] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Fe^{3+}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

b) Système (S_2)

$[Fe^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[I^-] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $[I_2] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Fe^{3+}] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$.

La fonction des concentrations Π a pour expression :

$$\Pi = \frac{[Fe^{2+}]^2[I_2]}{[Fe^{3+}]^2[I^-]^2}.$$

a) Cas du système (S_1)

$$\Pi_1 = \frac{(10^{-3})^2 \times 10^{-4}}{(0,02)^2 \times 0,2} = 1,25 \cdot 10^{-6}.$$

$\Pi_1 < K$: La réaction directe se produit spontanément : les ions Fe^{3+} oxydent les ions iodure, il se forme du diiode et des ions fer (II) en quantité appréciable car la réaction directe est pratiquement totale.

b) Cas du système (S_2)

$$\Pi_2 = \frac{(10^{-3})^2 \times 10^{-4}}{(0)^2 \times 0,2} \rightarrow \infty$$

Pour le système (S_2), Π est infiniment grand ; donc Π est supérieure à K : la réaction inverse se produit spontanément. Comme la constante d'équilibre de la réaction inverse est très faible ($K = 10^{-8}$), la quantité d'ions fer (III) Fe^{3+} et d'ions iodure I^- formés à l'équilibre chimique sont extrêmement faibles.

FICHE EXPERIMENTALE

I/- OBJECTIF

Déterminer expérimentalement les conditions d'évolution spontanée d'un système chimique.

II/- EXPERIENCE A REALISER

Réaliser dans trois erlenmeyers secs, les systèmes suivants :

Système S₁ : 34,67 mmol d'acide éthanoïque, 34,67 mmol d'éthanol, 34,67 mmol d'éthanoate d'éthyle et 34,67 mmol d'eau.

Système S₂ : 34,67 mmol d'acide éthanoïque, 34,67 mmol d'éthanol, 69,34 mmol d'éthanoate d'éthyle et 69,34 mmol d'eau.

Système S₃ : 17,33 mmol d'acide éthanoïque, 17,33 mmol d'éthanol, 69,34 mmol d'éthanoate d'éthyle et 69,34 mmol d'eau.

A t = 0, ajouter dans chaque erlenmeyer 10 gouttes d'une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration 2,5 mol.L⁻¹ et placer aussitôt les trois erlenmeyers dans un bain marie chauffée à 80°C.

Après 10 min, doser la quantité d'acide éthanoïque présent dans chaque bécher par une solution aqueuse de soude de concentration 2,0 mol.L⁻¹.

Consigner les résultats dans le tableau suivants :

Système	n(CH ₃ COOH) (0 min)	n(CH ₃ COOH) (10 min)
S ₁		
S ₂		
S ₃		

III/- TRAVAIL A EFFECTUER

1- Préciser pour chaque système le sens d'évolution.

2- Compléter le tableau suivant :

Système	Π (0 min)	Π (10 min)
S ₁		
S ₂		
S ₃		

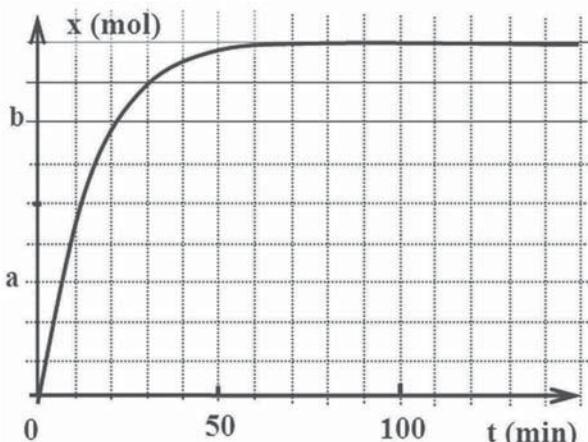
3- Comparer les valeurs de Π à celle de K (K = 4).

4- Conclure.

EXERCICE RESOLU

Enoncé

A l'origine des dates ($t = 0$), on mélange trois moles de propan-1-ol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ et deux moles d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique comme catalyseur. A chaque instant, on détermine la quantité de matière d'acide éthanoïque restant dans le mélange. On trace ensuite la courbe qui donne la variation de l'avancement de la réaction au cours du temps (voir figure ci-contre).



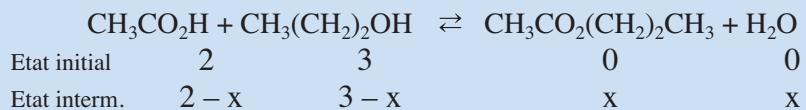
- 1/ Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
- 2/ Préciser les caractères de cette réaction.
- 3/ Donner l'expression de la loi d'action de masse pour cette réaction sachant que tous les constituants sont dans une même phase.
- 4/ Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
- 5/ Déterminer la composition du mélange à l'équilibre chimique sachant que la constante d'équilibre est égale à 4.
- 6/ Préciser les valeurs de a et b.
- 7/ Calculer le taux d'avancement final de cette réaction à l'équilibre chimique. La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?
- 8/ On considère un système contenant à l'état initial 0,06 mol de propan-1-ol, 4,06 mol d'acide éthanoïque, 0,95 mol de l'ester correspondant et 1,45 mol d'eau.
 - a) Quelle est la réaction possible spontanément dans ce système ?
 - b) Donner la nouvelle composition du système à l'équilibre dynamique.

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION	SOLUTION
<ul style="list-style-type: none"> - L'équation chimique de la réaction d'estérification est de la forme : $\text{RCO}_2\text{H} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCO}_2\text{R}' + \text{H}_2\text{O}$ - A l'équilibre dynamique la fonction des concentrations est égale à la constante d'équilibre K. 	<p>1/ L'équation chimique de la réaction d'estérification est : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.</p> <p>2/ La réaction d'estérification est lente, athermique, limitée. Elle aboutit à un équilibre dynamique.</p> <p>3/ L'expression de la loi d'action de masse pour cette réaction est :</p> $I = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]} = K,$ à l'équilibre dynamique.

- Ecrire sous l'équation de la réaction la composition du système à l'état initial et à un instant quelconque.

4/



5/ A l'équilibre dynamique on a :

$$K = \frac{\frac{x_f}{V} \cdot \frac{x_f}{V}}{\frac{(2-x_f)}{V} \cdot \frac{(3-x_f)}{V}} = \frac{x_f^2}{(2-x_f)(3-x_f)} = 4.$$

En développant l'expression précédente on obtient l'équation du second degré suivante : $3x_f^2 - 20x_f + 24 = 0$.

La résolution de cette équation donne deux valeurs pour la variable x_f : $x_{1f} = 5,097$ et $x_{2f} = 1,57$.

La valeur de x_1 est à rejeter car elle est supérieure à la quantité du réactif limitant qui est égal à 2.

A l'équilibre dynamique on a donc :

0,43 mol d'acide éthanoïque;

1,43 mol de propan-1-ol;

1,57 mol d'ester;

1,57 mol d'eau.

- Exploiter toutes les données figurant sur une courbe expérimentale.

6/ D'après la courbe présentée on peut noter que la valeur de a

$$\text{est telle que : } \frac{a}{x_{\max}} = \frac{3}{9} = \frac{1}{3}.$$

$$\text{D'où : } a = \frac{x_{\max}}{3} = \frac{1,57}{3} = 0,523 \text{ mol.}$$

$$\text{La valeur de b est telle que : } \frac{b}{x_{\max}} = \frac{7}{9}.$$

$$\text{D'où : } b = \frac{7 \cdot x_{\max}}{9} = \frac{7 \times 1,57}{9} = 1,221 \text{ mol.}$$

7/ Le taux d'avancement final à l'équilibre dynamique est égal à :

$$\tau_{\text{final}} = \frac{x_f}{x_{\max}}.$$

x_{\max} est l'avancement maximum si la réaction d'estérification était totale.

Comme l'acide éthanoïque est le réactif limitant, on a alors :

$$x_{\max} = 2 \text{ mol.}$$

- Utiliser les conditions d'évolution spontanée en comparant la valeur de Π à celle de K .

Soit : $\tau_f = \frac{1,57}{2} = 0,785$. Le taux d'avancement final est inférieur à l'unité : la réaction est limitée.

8/

a) Calculons la valeur de la fonction des concentrations Π :

$$\Pi = \frac{0,95 \times 1,45}{0,06 \times 4,06} = 5,65.$$

$\Pi > K$: la réaction inverse est possible spontanément.

b)



Etat initial	4,06	0,06	0,95	1,45
Etat interm.	4,06 + x	0,06 + x	0,95 - x	1,45 - x

A l'équilibre dynamique on a :

$$K = \frac{\frac{(0,95-x)}{V} \cdot \frac{(1,45-x)}{V}}{\frac{(4,06+x)}{V} \cdot \frac{(0,06+x)}{V}} = \frac{(0,95-x)(1,45-x)}{(4,06+x)(0,06+x)} = 4.$$

Soit : $3x^2 + 18,88x - 0,4 = 0$.

La résolution de cette équation donne deux valeurs pour la variable x : $x_1 = 0,02$ mol et $x_2 = -6,30$ mol.

La valeur de x_2 est à rejeter car elle est négative.

A l'équilibre dynamique on a donc :

4,08 mol d'acide éthanoïque;
0,08 mol de propan-1-ol;
0,93 mol d'ester;
1,43 mol d'eau.

L'ESSENTIEL DU COURS

- Pour l'équation chimique :



la fonction des concentrations Π est définie par :

$$\Pi = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- Pour un système en équilibre dynamique, la fonction des concentrations Π prend une valeur constante nommée **constante d'équilibre K** qui ne dépend que de la température (la valeur de cette constante ne dépend pas de la composition initiale du système) : **c'est la loi d'action de masse** (qui est une loi expérimentale) :

$$\Pi = K \text{ à équilibre dynamique.}$$

- Pour un système chimique quelconque et à une température donnée, la réaction possible spontanément est celle qui rapproche la valeur de Π à celle K :
 - pour que la réaction directe soit possible spontanément, il faut avoir : $\Pi < K$;
 - pour que la réaction inverse soit possible spontanément, il faut avoir : $\Pi > K$.
 - pour qu'un système soit en équilibre chimique, il faut avoir : $\Pi = K$.

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

LE CARBONE INORGANIQUE TOTAL DANS LA MER

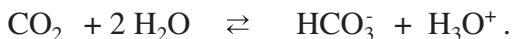
L'étude du carbone inorganique dans la mer entre dans deux problématiques : la production biologique et le transfert de carbone des couches de surface aux couches profondes pour ce qui est du pompage océanique de l'augmentation anthropique au taux de CO₂ dans l'atmosphère.

Dans la Méditerranée, mer semi-fermée, il peut paraître intéressant d'étudier le bilan de carbone pour tenter d'estimer la production biologique et le flux vertical de carbone (ou la captation de CO₂ atmosphérique).

Les mesures précises du carbone inorganique total donnent une concentration moyenne de 2090 μmol.L⁻¹ dans le flux atlantique superficiel et de 2300 μmol.L⁻¹ dans le flux profond sortant de la Méditerranée. En tenant compte des flux en eau et des densités, le bilan de carbone inorganique à travers le détroit de Gibraltar, qui constitue une perte pour la Méditerranée, s'établit à 4,6.10¹² mol.L⁻¹/an, ce qui ne correspond qu'à environ 5% des flux entrant ou sortant.

Le dioxyde de carbone CO₂ dissous dans l'eau de mer se dissocie d'abord en ions hydrogénocarbonate puis en ions carbonate .

La première étape correspond à la réaction symbolisée par l'équation chimique :



La constante d'équilibre relative à cette équation est :

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]}.$$

La deuxième étape correspond à la réaction symbolisée par l'équation chimique :



La constante d'équilibre relative à cette équation est :

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

Contrairement aux vitesses d'échanges gaz-liquide qui sont à l'échelle de temps de quelques jours, les cinétiques des réactions entre les entités dissoutes sont à l'échelle du centième de seconde. Isolée ou non de l'atmosphère, l'eau de mer constitue un milieu dans lequel le CO₂, HCO₃⁻ et CO₃²⁻ sont en équilibre permanent. C'est pourquoi il est pratique de se référer au carbone inorganique total : CT = [CO₂] + [HCO₃⁻] + [CO₃²⁻].



Gibraltar et le bassin méditerranéen

Questions

1. Pourquoi on s'intéresse au carbone inorganique total dans l'étude de l'eau de mer?
2. Exprimer les quotients suivants : [CO₂] /CT, [HCO₃⁻] /CT et [CO₃²⁻] /CT en fonction de K₁, K₂ et [H₃O⁺].
3. De quel grandeur dépendent ces quotients?

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1/ Pour l'équation chimique : $A + 2B \rightleftharpoons C + 3D$ (A, B, C et D constituent une seule phase liquide de volume V) la fonction des concentrations a pour expression :

a) $\Pi = \frac{[A][B]^2}{[C][D]^3}$;

b) $\Pi = \frac{[C][D]^3}{[A][B]^2}$;

c) $\Pi = \frac{[C][3D]}{[A][2B]}$;

2/ Pour une réaction limitée, la constante d'équilibre K a une valeur :

a) supérieur à 10^4 ;

b) inférieur à 10^{-4} ;

c) inférieur à 10^4 .

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1/ La fonction des concentrations Π associée à une équation chimique est indépendante du temps.

2/ La fonction des concentrations Π peut avoir une valeur nulle.

3/ La valeur de la constante d'équilibre dépend des concentrations des entités présentes dans le système.

4/ La condition d'équilibre dynamique est telle que $\Pi = K$.

5/ Si la constante d'équilibre est inférieure à 10^4 , la réaction correspondante est pratiquement totale et son taux d'avancement final est proche de l'unité.

6/ Pour un système chimique en équilibre, la fonction des concentrations Π prend une valeur constante nommée constante d'équilibre K qui ne dépend que de la température.

7/ D'après la loi d'action de masse, la réaction qui se déroule spontanément tend à rapprocher la valeur de la constante d'équilibre K de celle de la fonction des concentrations Π .

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

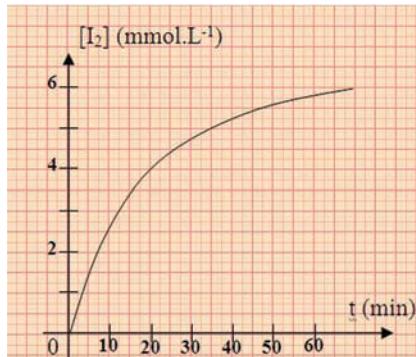
Lors d'une séance de travaux pratiques, on mélange un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ de solution de peroxydisulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 90 \text{ mL}$ de solution d'iodure de potassium KI de concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Par une méthode convenable, on détermine, à différents instants, la concentration $[I_2]$ du diiode et on trace la courbe $[I_2] = f(t)$ (voir figure ci-contre).

1/ Ecrire l'équation qui symbolise la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate.

2/ Exprimer la fonction des concentrations associée à cette équation.

3/ Calculer cette fonction aux instants $t_1 = 0$ et $t_2 = 30 \text{ min}$.



Exercice n°2

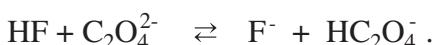
On mélange 0,5 mol d'un alcool primaire R-OH, 0,5 mol d'un acide R'-COOH, 0,8 mol de l'ester correspondant R'-COOR et 0,8 mol d'eau. La constante d'équilibre relative à l'équation qui symbolise l'hydrolyse de l'ester est $K = 0,25$.

1/ Le mélange considéré est-il en équilibre? Si non dans quel sens va-t-il évoluer? Justifier la réponse.

2/ Donner la composition du mélange à l'équilibre.

Exercice n°3

L'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant la transformation d'un système contenant 0,02 mol de HF et 0,04 mol de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ est :



La constante d'équilibre associée à cette équation vaut 10.

1/ Déterminer la composition molaire de ce système à l'équilibre dynamique.

2/ Calculer le taux d'avancement final de cette réaction.

Exercice n°4

On place dans un erlenmeyer un volume :

$V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de fer (III) de concentration $C_1 = 0,030 \text{ mol.L}^{-1}$,

$V_2 = 15 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de fer (II) de concentration $C_2 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$,

$V_3 = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium de concentration $C_3 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$,

$V_4 = 5 \text{ mL}$ d'une solution de diiode de concentration $C_4 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

La constante d'équilibre associée à l'équation qui symbolise la réaction d'oxydation des ions iodure est $K = 1,0 \cdot 10^8$.

1/ Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation des ions iodure I^- .

2/ Calculer, à l'instant initial, la fonction des concentrations associée à cette équation.

3/ Déterminer le sens d'évolution spontanée de la réaction.

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHESE

Exercice n°5

1/ Dans un récipient, on introduit 138 g d'éthanol, 120 g d'acide éthanoïque et 36 g d'eau. La constante d'équilibre relative à l'équation qui symbolise la réaction d'estérification est : $K = 4$.

- Ecrire l'équation qui symbolise cette réaction.
- Déterminer la composition molaire du système à l'instant initial.
- Que se passe-t-il juste après la mise en contact des constituants du système ?
- Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.

2/ Au système précédent, à l'état d'équilibre chimique, on ajoute une masse m d'eau.

- Comparer la valeur de la fonction des concentrations à celle de la constante d'équilibre juste après l'ajout de la quantité d'eau.
 - Dans quel sens évolue le système ?
 - Lorsque le nouvel équilibre est établi, la quantité d'acide éthanoïque devient égale à une mole, en déduire la valeur de m .

Exercice n°6

On prépare le mélange suivant :

- $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- $V_2 = 5,0 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- $V_3 = 5,0 \text{ mL}$ d'une solution d'éthanoate de sodium CH_3COONa de concentration $C_3 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- $V_4 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 de concentration $C_4 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

La constante d'équilibre relative à l'équation qui symbolise la réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac est $K = 2,5 \cdot 10^4$.

- Ecrire l'équation qui symbolise la réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac.
 - Cette réaction est-elle pratiquement totale ou limitée ?
 - Exprimer la loi d'action de masse pour cette réaction.
- Calculer la fonction des concentrations à l'instant initial.
 - Préciser le sens d'évolution spontanée de ce système chimique.
 - Calculer la composition molaire du système à l'équilibre dynamique.

Exercice n°7

On mélange 7 mL d'acide éthanoïque pur ($d = 1,05$) avec 22,4 mL de butan-1-ol ($d = 0,81$) et 5 gouttes d'acide sulfurique 2,5 M. La solution est ensuite répartie en essais de 2 mL chacun que l'on porte au bain marie bouillant. A différents instants t , on dose l'acide qui n'a pas réagi par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les résultats expérimentaux sont les suivants:

Temps (min)	0	5	15	30	45	60	75	90	120	165	180
V_{NaOH} (mL)	16,65	13,60	8,60	5,40	4,01	3,45	3,20	3,10	2,95	2,65	2,64

- 1/ Déterminer les quantités d'acide éthanoïque et de butan-1-ol à l'état initial dans chaque essai.
- 2/ Déterminer les quantités de matière de toutes les entités présentes en solution aux différents instants t.
- 3/ Calculer les différentes valeurs prises par la fonction des concentrations.
- 4/ Quelle est la valeur de Π à l'équilibre dynamique ? Que représente cette valeur ?

Exercice n°8

On réalise l'hydrolyse d'un ester par action de l'eau à 50°C dans des tubes scellés. Chacun des tubes contient une mole d'ester et une mole d'eau. A différents instants, on dose l'acide formé par une solution titrée de soude, ce qui nous permet de déterminer la quantité d'ester :

Temps (h)	0	5	10	20	30	40	50	70	80	90	110
n _{ester} (moL)	1	0,92	0,87	0,80	0,76	0,73	0,71	0,68	0,67	0,66	0,67

- 1/ a) Tracer la courbe qui donne la variation de la quantité d'ester en fonction du temps.
- b) La courbe présente deux parties distinctes. Expliquer ce que représente chacune de ces parties.
- 2/ A l'instant de date $t = 25$ h on a retiré un des tubes scellés et on a dosé son contenu. Sachant qu'à l'équivalence on a ajouté 0,255 mole de base, calculer la quantité d'ester contenue dans le tube à essai. Le résultat obtenu est-il en accord avec la valeur déduite de la courbe tracée précédemment ?
- 3/ Déterminer la constante d'équilibre de la réaction étudiée.
- 4/ Un système contenant à l'état initial 0,1 mol d'ester, 0,1 mol d'acide et 1 mol d'alcool peut-il être en état d'équilibre ? Si non quelle est la réaction qui s'y produit spontanément ?

Exercice n°9

L'éthanoate de 3-méthylbutyl ou acétate d'isoamyle de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ est un ester dont l'odeur rappelle celle de la banane. Il est utilisé dans l'aromatisation de certains produits alimentaires comme les boissons, les yaourts, les biscuits, etc.

Pour préparer cet ester, on mélange 40 mL de l'alcool ROH correspondant avec la quantité d'acide éthanoïque nécessaire pour obtenir un mélange équimolaire en présence de quelques cristaux d'acide paratoluènesulfonique comme catalyseur.

A la fin de la réaction on obtient 36 mL de l'ester correspondant.



- 1- Ecrire l'équation chimique de la réaction d'estérification et préciser la formule semi-développée de l'alcool.
- 2- Déterminer les quantités de matière initiales correspondant à l'expérience décrite dans le texte.

- 3-** Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système.
- 4-** Donner l'expression de la loi d'action de masse pour la réaction considérée.
- 5-** Calculer la valeur de la fonction des concentrations à l'état initial et montrer que la réaction d'estéification est possible.
- 6-** Déterminer les valeurs de l'avancement maximal et final de la réaction.
- 7-** Calculer la valeur de la constante d'équilibre.

Données : Les densités de l'ester obtenu et de l'alcool ROH sont respectivement 0,89 et 0,81.

Chapitre 6

DÉPLACEMENT DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES LOI DE MODÉRATION

OBJECTIFS

- 1/ Etudier expérimentalement l'influence de la variation de la pression à température constante sur un système fermé en équilibre chimique.
- 2/ Etudier expérimentalement l'influence de la variation de la température à pression constante sur un système fermé en équilibre chimique.
- 3/ Etudier expérimentalement l'influence de la variation de la concentration d'un réactif ou d'un produit sur un système en équilibre chimique.

PRÉREQUIS

- * Notion d'équilibre.
- * Réaction endothermique et réaction exothermique.
- * Equation d'état des gaz parfaits.
- * Condition d'équilibre et conditions d'évolution.

PLAN

- I. Effet de la variation de pression, à température constante, sur un système fermé en équilibre
- II. Effet de la variation d'une concentration, à température et pression constantes, sur un système en équilibre
- III. Effet de la variation de température, à pression constante, sur un système fermé en équilibre
- IV. Enoncé général de la loi de modération



Cette brosse à dents thermosensible pour enfant change de couleur (du jaune au vert) pour indiquer la durée de brossage.

Pourquoi cette brosse à dents change-t-elle de couleur ?

Le déplacement d'équilibre de la couche thermosensible de la brosse est-il régit par une loi?

I- EFFET DE LA VARIATION DE PRESSION A TEMPERATURE CONSTANTE SUR UN SYSTEME FERME EN EQUILIBRE

I.1/Activité

Introduire dans un récipient muni d'un bouchon, une très faible quantité de cuivre. Ajouter ensuite, sous la hotte, quelques gouttes d'acide nitrique HNO_3 de concentration molaire égale à 1 mol. L^{-1} environ. Un gaz de couleur Jaune brune se forme



Figure 1. Aspiration du mélange gazeux

Le dioxyde d'azote NO_2 étant **toxique à forte dose**, il faut le préparer en faible quantité sous la hotte.

Au moyen d'une seringue à usage unique aspirer une certaine quantité de ce gaz en tirant sur le piston (**fig.1**). Boucher l'orifice de la seringue avec un bouchon (**fig.2a**). Appuyer ensuite brusquement sur le piston et le maintenir enfoncé.

Noter que la couleur du gaz s'intensifie d'abord (**fig.2b**) puis s'affaiblit ensuite (**fig.2c**) tout en restant plus intense que dans l'état initial.



-a-



-b-



-c-

Figure 2. Mise en évidence de l'effet de la variation de la pression à température constante sur un système fermé initialement en équilibre dynamique.

1/ Sachant que le gaz remplissant la seringue dans l'expérience décrite est un mélange de dioxyde d'azote NO_2 de couleur brune et de tétraoxyde de diazote N_2O_4 incolore, expliquer :

- a) l'intensification de la teinte brune tout juste après la compression ;*

b) l'atténuation de la teinte brune du gaz comprimé après quelques secondes.

2/ Prévoir ce que l'on observe si on fait subir au gaz comprimé une détente qui a pour effet d'augmenter le volume du gaz.

I-2/ Interprétation

L'acide nitrique HNO_3 réagit avec le cuivre. Il se forme du monoxyde d'azote NO qui s'oxyde en dioxyde d'azote NO_2 de couleur jaune-brune au contact du dioxygène de l'air. Le dioxyde d'azote NO_2 se dimérisé partiellement en tetraoxyde de diazote N_2O_4 incolore selon la réaction symbolisée par l'équation chimique :



Le gaz aspiré dans la seringue est donc un mélange de NO_2 et de N_2O_4 .

En enfonçant le piston de la seringue, on diminue le volume du gaz de V_1 à V_2 , cela entraîne immédiatement :

a) une augmentation des concentrations de toutes les entités présentes dans le système. Il est donc logique de voir l'intensité de la couleur jaune-brun augmenter au début de l'expérience suite à l'augmentation de la concentration de NO_2 qui est un gaz brun. En effet, l'intensité de la couleur est une fonction croissante de la concentration de NO_2 ;

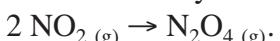
b) une augmentation de la pression des gaz contenus dans le système car la température est constante. En effet, d'après l'équation d'état des gaz parfaits : $P = \frac{nRT}{V}$, une diminution du

volume du gaz à température constante provoque une augmentation de la pression.

Par la suite, un affaiblissement de l'intensité de la couleur s'est produit ; cela prouve que la concentration de NO_2 a diminué car : $[\text{NO}_2] = \frac{n_{\text{NO}_2}}{V_2}$.

Comme le volume V_2 est resté constant pendant l'affaiblissement de l'intensité de la couleur et comme $[\text{NO}_2] = \frac{n_{\text{NO}_2}}{V_2}$; on en déduit que la quantité de dioxyde de diazote a diminué.

Puisque l'orifice de la seringue est bien bouché, NO_2 a dû être consommé par la réaction chimique (+1); il s'est transformé en N_2O_4 selon la réaction symbolisée par l'équation :



Cette réaction a pour effet de diminuer la quantité de matière n_g du gaz car elle remplace 2 moles de gaz NO_2 par 1 mole de gaz N_2O_4 .

D'après l'équation d'état des gaz parfaits, la diminution de la quantité de matière n_g du gaz à volume et température constants entraîne une diminution de la pression. Ainsi la réaction qui se produit tend à diminuer la pression. Elle tend donc à s'opposer à l'augmentation de pression causée par la perturbation.

I-3/ Généralisation

D'autres expériences permettent de tirer une conclusion générale.

Si une perturbation tend à augmenter la pression à température constante dans un système fermé initialement en équilibre chimique, ce système subit, en réponse, une évolution vers un nouvel état

d'équilibre. La réaction qui s'y produit est celle qui tend à diminuer la pression (c'est la réaction qui diminue n_g quand la somme des coefficients stoechiométriques des constituants gazeux figurant dans l'équation chimique n'est pas la même à droite et à gauche de l'équation).

Inversement si une perturbation tend à diminuer la pression à température constante dans un système fermé initialement en équilibre chimique, ce système subit la réaction qui tend à augmenter la pression (c'est la réaction qui augmente n_g).

Dans les deux cas, la réponse du système tend à modérer (c'est-à-dire à atténuer) **la variation de la pression causée par la perturbation.**

II- EFFET DE LA VARIATION D'UNE CONCENTRATION A TEMPERATURE CONSTANTE SUR UN SYSTEME EN EQUILIBRE

II-1-a/ Première activité

Ajouter quelques gouttes d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à une solution $0,1 \text{ M}$ environ de sulfate de cuivre (II) CuSO_4 . Noter la formation d'un précipité bleu de dihydroxyde de cuivre (II) Cu(OH)_2 . A la fin de la précipitation, le système contient Cu(OH)_2 solide et une solution saturée en dihydroxyde de cuivre (**fig.3**).



Figure 3. Réaction de précipitation du dihydroxyde de cuivre Cu(OH)_2 .

Soit deux systèmes (A) et (B) contenant chacun, un peu du précipité bleu de dihydroxyde de cuivre Cu(OH)_2 et trois à cinq millilitres de la solution saturée de dihydroxyde de cuivre.

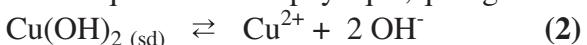
Ajouter dans le tube à essai (A) quelques gouttes d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentration égale à 1 mol.L^{-1} environ. Noter ce qui se produit.

Ajouter dans le tube à essai (B) quelques gouttes d'une solution aqueuse d'ammoniac 1 M environ. Noter vos observations.

- 1/ *Les systèmes décrits par les tubes à essai (A) et (B) sont-ils en état d'équilibre chimique ?*
- 2/ *Quelle réaction se produit quand on ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène au contenu du tube à essai (A) ? Ecrire l'équation chimique correspondante ? Comment varie la concentration des ions hydroxyde dans ce cas ?*

II-1-b/ Interprétation

Les deux systèmes chimiques (A) et (B) sont en équilibre chimique car les constituants, caractérisés par leur nature chimique et leur état physique, qui figurent dans l'équation chimique :



sont tous présents dans les deux systèmes.

a) Dans le système (A), la perturbation est une addition d'une faible quantité d'un acide fort.

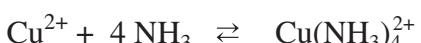
Les ions hydronium H_3O^+ réagissent avec les ions hydroxyde OH^- selon la réaction, pratiquement totale :



Il s'en suit une diminution de la quantité de OH^- . Le volume de la solution étant presque constant la perturbation a entraîné une diminution de la concentration des ions hydroxyde sans modifier les autres sensiblement. En réponse à cette perturbation le système réagit par la réaction directe (+2) qui augmente la concentration de OH^- .

La réponse du système tend à s'opposer à la diminution de la concentration de OH^- .

b) Dans le système (B) la coloration bleu céleste qui apparaît est caractéristique de la formation de l'ion complexe tétrammine de cuivre (II) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, selon la réaction symbolisée par :



La complexation de Cu^{2+} entraîne une diminution de la quantité des ions Cu^{2+} libres. comme le volume de la solution est pratiquement constant, l'effet immédiat de la perturbation est une diminution de la concentration des ions Cu^{2+} sans changement sensible des autres concentrations. En réponse à cette perturbation, il se produit dans le système la réaction (+2) qui augmente $[\text{Cu}^{2+}]$.

La réponse du système tend à s'opposer à la diminution de la concentration des ions cuivre (II) $[\text{Cu}^{2+}]$ par dissociation totale ou partielle de l'hydroxyde de cuivre (II). C'est pour cela qu'on observe une diminution de la quantité d'hydroxyde de cuivre (II) solide.

II-2-a/ Deuxième activité

Dans quatre tubes à essai numérotés de 1 à 4, mélanger dans chacun 2 mL d'une solution de thiocyanate de potassium KSCN de concentration égale à 10^{-3} mol.L⁻¹ et une goutte d'une solution de nitrate de fer (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M. Noter la couleur de la solution contenue dans chacun des quatre tubes (**fig.4**).

L'intensité de la coloration du contenu du tube n°1 sert de référence.

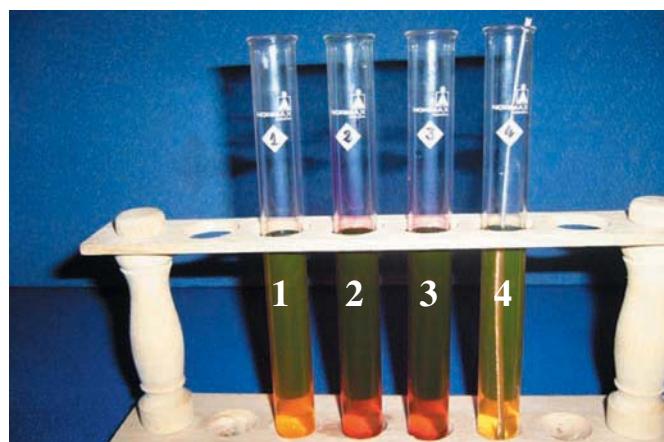


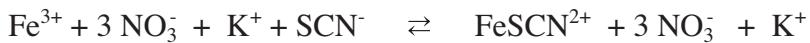
Figure 4. Déplacement d'équilibre par variation de la molarité.

1. Ajouter ensuite trois gouttes d'une solution aqueuse de:
 - a) nitrate de fer (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M dans le tube numéro 2;
 - b) thiocyanate de potassium KSCN 1 M dans le tube numéro 3;
2. Dans le tube numéro 4 introduire un fil de zinc fraîchement décapée.

Noter la modification de l'intensité de la coloration dans les tubes 2, 3 et 4.

II-2-b/ Interprétation

La couleur rouge sang observé dans chacun des trois tubes est due à la présence de l'ion thiocyanatofer (III) FeSCN^{2+} qui se forme selon la réaction :



Les ions nitrate et les ions potassium ne participent pas à la réaction, l'équation chimique simplifiée de la réaction est:



L'intensité de la couleur rouge sang reste inchangée au cours du temps ; donc chacun des systèmes chimiques est en état d'équilibre chimique.

L'intensification de la couleur rouge sang dans les tubes **2** et **3** suite à l'ajout de l'un des réactifs (Fe^{3+} dans **2**, SCN^- dans **3**) sans changement appréciable du volume du système, indique qu'une quantité supplémentaire de FeSCN^{2+} s'est formée. Un déplacement d'équilibre a eu lieu.

Ainsi, dans les tubes **2** et **3**, une augmentation de l'intensité de la coloration par rapport au tube témoin numéro 1 montre que le système a évolué selon la réaction directe (**+3**).

L'addition, à volume constant, des ions fer (III) Fe^{3+} dans le tube **2**, est une perturbation qui provoque une augmentation de la concentration molaire de Fe^{3+} .

Pour le tube **3**, c'est la concentration $[\text{SCN}^-]$ qui a été augmentée par la perturbation.

La réponse du système est la formation de FeSCN^{2+} qui consomme Fe^{3+} et SCN^- . On constate que la réponse du système tend à s'opposer à l'augmentation de $[\text{Fe}^{3+}]$ ou de $[\text{SCN}^-]$ provoquée par la perturbation.

L'affaiblissement de l'intensité de la couleur rouge sang dans le tube **4**, suite à l'introduction du zinc métallique, indique qu'une quantité de FeSCN^{2+} a disparu. Le zinc réduit les ions fer (III) en fer métallique entraînant ainsi une diminution de la concentration de fer (III).

Pour le tube **4**, c'est la concentration $[\text{Fe}^{3+}]$ qui a été diminuée par la perturbation. La réponse du système est la dissociation de FeSCN^{2+} en Fe^{3+} et SCN^- . On constate que la réponse du système tend à s'opposer à la diminution de la concentration des ions fer (III) provoquée par la perturbation.

II.3 Généralisation

D'autres expériences permettent de donner une conclusion générale.

Si, à température constante, une perturbation augmente une concentration dans un système initialement en équilibre dynamique, le système répond par la transformation qui tend à diminuer cette concentration.

Si, à température constante, une perturbation diminue une concentration dans un système initialement en équilibre dynamique, le système répond par la transformation qui tend à augmenter cette concentration.

Dans tous les cas, la réponse du système tend à modérer la variation de la concentration provoquée par la perturbation à température constante.

Remarque

Pour les expériences sur la compression telles que l'expérience décrite dans le paragraphe I, on ne peut pas utiliser la modération des variations d'une concentration car nous avons fait varié simultanément la concentration de NO_2 et celle de N_2O_4 .

Exercice d'entraînement

Enoncé

Soit un système en équilibre chimique où la réaction de formation de l'ion thiocyanato fer (III) FeSCN^{2+} a pour équation :



1/ Dans quel sens se déplace l'équilibre si on ajoute une très faible quantité de thiocyanate de potassium KSCN solide à température et volume constants?

2/ Répondre à la même question en raisonnant sur les conditions d'évolution.

Solution

1/ En ajoutant une très faible quantité de thiocyanate de potassium KSCN solide on augmente la quantité de l'ion thiocyanate SCN^- . Comme le volume est maintenu constant cela revient à augmenter la concentration de SCN^- . Suite à cette perturbation le système répond par la réaction qui tend à diminuer cette concentration soit la réaction directe (+3).

2/ L'application de la loi d'action de masse à l'équation (3) permet d'écrire:

$$\Pi = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = K$$

Comme la perturbation a fait augmenter la concentration de SCN^- , cela entraîne une diminution de la fonction des concentrations Π . D'autre part la température étant maintenue constante, donc la valeur de K reste constante. En conséquence Π devient inférieur à K et le système évolue dans le sens de la réaction directe (+3) qui fait augmenter la valeur de Π .

III- EFFET DE LA VARIATION DE TEMPERATURE A PRESSION CONSTANTE SUR UN SYSTEME FERME EN EQUILIBRE

III.1/ Activité

Dans un ballon en verre de capacité 100 mL muni d'un bouchon traversé par une cane de verre d'une vingtaine de centimètre de longueur, introduire avec une seringue sans aiguille un mélange gazeux de dioxyde d'azote NO_2 (gaz jaune-brun) et de tétraoxyde de diazote N_2O_4 (gaz incolore) et d'air de façon à avoir une coloration à peine jaune à froid.

Boucher immédiatement le récipient.

Introduire dans la cane de verre et tout près du bouchon une petite quantité d'eau pour jouer le rôle d'un piston. Ainsi le système chimique reste sous la pression atmosphérique constante (**fig.5**).

Plonger le récipient dans un bain marie d'eau chaude.

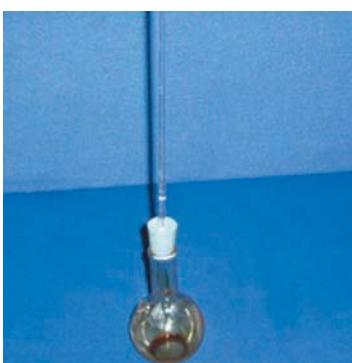


Figure 5. Déplacement d'équilibre par effet de la variation de la température à pression constante.

- 1/ Noter la teinte du mélange gazeux et la position de la goutte d'eau se trouvant dans la cane.
- 2/ Interpréter les observations.

III.2/ Interprétation

Le déplacement de la goutte d'eau est dû à l'augmentation du volume des gaz contenus dans le système sous l'effet de l'augmentation de la température. L'intensité de la couleur augmente ; cela prouve que $[\text{NO}_2]$ a augmenté. Comme le volume des gaz a augmenté, NO_2 a dû être formé par la réaction chimique de dissociation de N_2O_4 selon la réaction (-1) symbolisée par :



Or, on sait que la réaction (+1) est exothermique ; par conséquent, la réponse du système à la perturbation a été la réaction endothermique (-1) qui tend à diminuer la température.

Remarque

Quand une transformation est exothermique, la transformation inverse est endothermique.

III.3/ Généralisation

Une transformation endothermique est une transformation qui tend à **baisser la température** du système où elle se produit.

Une transformation **exothermique** est une transformation qui tend à **élever la température** du système où elle se produit.

D'autres expériences permettent de tirer une conclusion générale.

Si une perturbation tend sous pression constante à augmenter la température d'un système fermé initialement en équilibre dynamique, ce système répond par la réaction endothermique c'est-à-dire la réaction qui tend à diminuer la température.

Quand un système fermé est en équilibre dynamique, si on diminue sa température sous pression constante, ce système subit en réponse la réaction exothermique c'est-à-dire la réaction qui tend à augmenter la température.

Dans les deux cas, la réponse du système fermé tend à modérer la variation de la température provoquée par la perturbation à pression constante.

IV- ENONCE DE LA LOI DE MODERATION

Les conclusions que nous avons tirées dans les paragraphes précédents peuvent être rassemblées en un énoncé général.

Si, dans un système initialement en équilibre chimique, une perturbation fait varier :

- a) soit la température à pression constante pour un système fermé;
- b) soit la pression à température constante pour un système fermé ;
- c) soit la concentration d'une entité chimique à température constante (le système est alors ouvert),

le système subit en réponse à cette perturbation, la réaction qui tend à modérer la variation de la température, de la pression ou de la concentration qui sont des **facteurs d'équilibre**.

Cet énoncé est connu sous le nom de **la loi de modération**.

Remarques

1/ La loi de modération ne concerne pas les perturbations dont l'effet immédiat modifie nettement plusieurs concentrations.

2/ La loi de modération ne concerne pas les variations de volume ou de la quantité de matière.

FICHE EXPERIMENTALE

I/ OBJECTIFS

Etudier l'influence de la variation de la concentration d'un réactif ou d'un produit, intervenant dans un équilibre chimique, sur un système initialement en état d'équilibre dynamique.

Etudier l'influence de la température sur un système initialement en état d'équilibre dynamique.

II/ EXPERIENCE A REALISER

Préparer une solution aqueuse (S) 0,2 M de chlorure de cobalt (II) hexahydraté $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$. La dissolution de l'électrolyte dans l'eau conduit à la formation des entités de formule $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (de couleur rose) et des entités de formule CoCl_4^{2-} (de couleur bleue) selon la réaction endothermique symbolisée par l'équation :



Prendre deux tubes à essais numérotés 1 et 2, verser dans chacun 4 mL de la solution (S) et réaliser les opérations suivantes (Les résultats obtenus seront consignés, au fur et à mesure, dans le tableau ci-dessous donné) :

Opération 1: Dans le tube n°1, ajouter 5 gouttes d'acide chlorhydrique concentré, puis agiter.

Opération 2 : Prendre deux tubes à essais numérotés 3 et 4 et verser dans chacun 2 mL du contenu du tube n°1.

Opération 2.a : Dans le tube n°3, ajouter quelques gouttes d'une solution 0,1 M de nitrate d'argent.

Opération 2.b : Dans le tube n°4, ajouter 1 mL d'eau distillée.

Opération 3 : Au tube n°2, ajouter sans agiter 1 mL d'acétone pure.

Opération 4 : A l'aide d'un bec bunsen, chauffer le contenu du tube n°4.

Opération 5 : Refroidir ensuite le contenu du tube N°4.

Opération	1	2.a	2.b	3	4	5
Couleur						

III/ TRAVAIL A EFFECTUER

1/ Donner la fonction usuelle des concentrations relative à l'équation :



2/ Interpréter chacune des observations consignée dans le tableau.

3/ Dans quels cas, la loi de modération, est-elle applicable. Justifier.

4/ Dire pourquoi doit-on recourir aux conditions d'évolution spontanée d'un système pour interpréter l'observation faite au cours de l'opération 2.b.

EXERCICE RESOLU

Enoncé

On introduit 0,275 mol de PCl_5 gaz à 167°C dans un récipient de volume fixe égal à 4,75 L.

Il se forme à l'équilibre 0,025 mol de dichlore Cl_2 gaz par la réaction endothermique symbolisée par l'équation chimique suivante :



1/ Déterminer la valeur du taux d'avancement final τ_f de la réaction. .

2/ Dans quels sens se déplace l'équilibre si :

- a) on comprime le système à température constante ;
- b) on diminue la température à pression constante.

3/ On introduit 0,2 mol de dichlore dans le système en équilibre à 167°C et en maintenant le volume fixe.

a) Dans quels sens se déplace l'équilibre ?

b) Déterminer la nouvelle composition du système à l'équilibre sachant que la quantité de matière totale du système est égale à 0,478 mol.

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION	SOLUTION																		
- Exprimer la composition du système en utilisant l'avancement de la réaction.	<p>1/ Le tableau descriptif d'évolution du système est :</p> <table border="1"><thead><tr><th colspan="2">Equation chimique</th><th>$\text{PCl}_5 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_3 \text{ (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)}$</th></tr><tr><th>Etat</th><th>Avancement</th><th>$n(\text{PCl}_5)$</th><th>$n(\text{PCl}_3)$</th><th>$n(\text{Cl}_2)$</th></tr></thead><tbody><tr><td>Initial</td><td>$x = 0$</td><td>0,275</td><td>0</td><td>0</td></tr><tr><td>final</td><td>x_f</td><td>$0,275 - x_f$</td><td>x_f</td><td>x_f</td></tr></tbody></table> <p>$x_{\max} = 0,275 \text{ mol.}$</p> <p>Or, $x_f = 0,025 \text{ mol.}$</p> <p>donc :</p> $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{0,025}{0,275} = 0,091$	Equation chimique		$\text{PCl}_5 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_3 \text{ (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)}$	Etat	Avancement	$n(\text{PCl}_5)$	$n(\text{PCl}_3)$	$n(\text{Cl}_2)$	Initial	$x = 0$	0,275	0	0	final	x_f	$0,275 - x_f$	x_f	x_f
Equation chimique		$\text{PCl}_5 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_3 \text{ (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)}$																	
Etat	Avancement	$n(\text{PCl}_5)$	$n(\text{PCl}_3)$	$n(\text{Cl}_2)$															
Initial	$x = 0$	0,275	0	0															
final	x_f	$0,275 - x_f$	x_f	x_f															

- Appliquer la loi de modération relative à la variation de la pression à température constante.

- Appliquer la loi de modération relative à la variation de la température à pression constante.

- Appliquer la loi de modération relative à la variation d'une concentration.

2/

a) La compression est une augmentation de pression. Suite à une augmentation de pression, le système en équilibre dynamique répond par la réaction qui tend à diminuer la pression en diminuant la quantité de matière des gaz ; dans ce cas c'est la réaction inverse.

b) À une diminution de la température, le système répond par la réaction qui tend à augmenter la température soit la réaction exothermique. Comme la réaction étudiée est endothermique le système répond à la perturbation en subissant la réaction inverse.

3/

a) L'addition de Cl_2 gaz à volume constant augmente la concentration du dichlore. Suite à cette perturbation le système en équilibre dynamique répond par la réaction qui tend à diminuer la concentration de Cl_2 soit la réaction inverse.

b)

Equation chimique		$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$		
Etat	Avancement	$n(\text{PCl}_5)$	$n(\text{PCl}_3)$	$n(\text{Cl}_2)$
Initial	$x = 0$	0,25	0,025	$0,025 + 0,2$
final	x_f	$0,25 + x_f$	$0,025 - x_f$	$0,225 - x_f$

$$\begin{aligned} n_{\text{total}} &= n(\text{PCl}_5) + n(\text{PCl}_3) + n(\text{Cl}_2) = 0,5 - x_f \\ &= 0,478 \end{aligned}$$

d'où $x_f = 0,022$ mol.

La nouvelle composition du système à l'équilibre est :
 $n_{\text{PCl}_5} = 0,272$ mol ; $n_{\text{PCl}_3} = 0,003$ mol

et $n_{\text{Cl}_2} = 0,203$ mol.

L'ESSENTIEL DU COURS

Si, dans un système initialement en équilibre dynamique, une perturbation fait varier:

- a) soit la température à pression constante pour un système fermé;
- b) soit la pression à température constante pour un système fermé ;
- c) soit la concentration d'une entité chimique à température constante (le système est alors ouvert),
le système subit, en réponse à cette perturbation, la réaction qui tend à modérer la variation de la température, de la pression ou de la concentration.

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

LE PHOTOCHROMISME

De façon générale, le photochromisme résulte d'une modification de la configuration électronique d'un matériau sous excitation qui induit une modification du spectre d'absorption dans le visible. De nombreux composés organiques photochromes sont connus, parmi lesquels les spirooxazines et les spiropyranes. Leur changement de coloration provient de la rupture d'une liaison C-O sous l'effet de l'excitation UV. Cette photo activation conduit via un réarrangement structural à la formation d'une molécule à structure ouverte (mérocyanine) qui absorbe dans le visible (**fig.1**). Lorsque l'excitation cesse le matériau revient à sa structure initiale. Ces matériaux sont notamment utilisés dans la composition des verres pour lunettes de soleil.

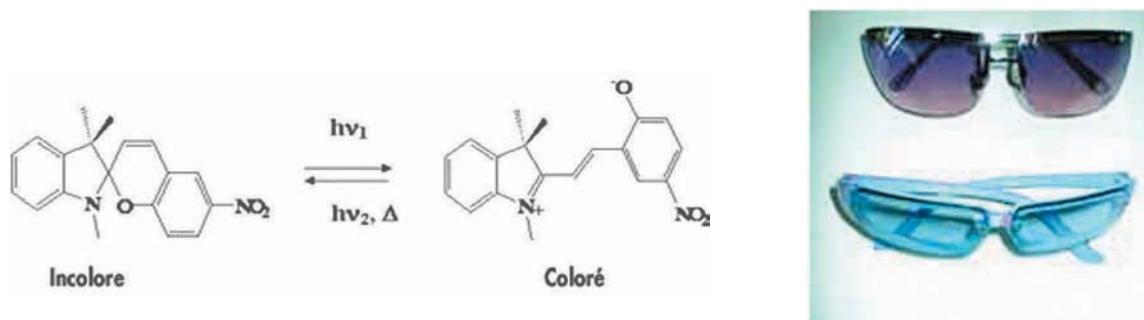


Figure 1. coloration d'un spiropyrane sous excitation lumineuse

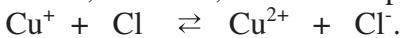
Le photochromisme ne se limite pas aux seules molécules organiques et se rencontre également pour des composés inorganiques tels que les halogénures d'argent.

Dans certains verres photosensibles (photochrome) pour lunettes, on utilise du chlorure d'argent et/ou du bromure d'argent et de l'oxyde de cuivre (I). Lorsque la lumière frappe le verre, le chlorure d'argent se scinde en atomes d'argent et de chlore :

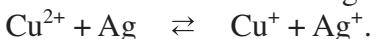


Les atomes d'argent forment des particules extrêmement petites de métal d'argent qui absorbent ou réfléchissent la lumière incidente. Le pourcentage de lumière, qui traverse le verre, peut ainsi être limité à environ 22 % (du verre ordinaire laisse passer une quantité de lumière d'environ 92 %).

Les atomes de chlore, instables, sont réduits par les ions Cu⁺:



Lorsque la lumière solaire disparaît, on assiste au processus inverse. Les atomes d'argent réagissent avec les ions cuivre(II) et se transforment en des ions argent Ag⁺:



Les ions argent Ag⁺ et les ions chlorure Cl⁻ forment à nouveau de petits cristaux de AgCl. La lumière n'est plus absorbée ou réfléchie et le verre redevient plus clair.

Ce procédé peut se répéter de manière pratiquement illimitée. Les matériaux inorganiques à effet photochrome les plus prometteurs, sont sans doute les oxydes à base de molybdène. Ainsi, sous excitation UV, MoO₃, jaune pâle, se transforme, suite à une photoréduction des cations métalliques Mo⁶⁺ en Mo⁵⁺ sous illumination, en un oxyde bleu intense.



Questions

1. Ecrire les symboles des couples redox mis en jeu dans la transformation modélisée par la réaction d'oxydoréduction :



2. Parmi les réactions citées dans le texte reconnaître celle(s) qui est (sont) sensible(s) à la lumière.

3. Chercher dans l'Internet d'autres réactions d'oxydoréduction utilisées dans le photochromisme.

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1. La loi de modération s'applique :

- a) à la variation simultanée de la pression et de la température pour un système fermé;
- b) à la variation de la pression à température constante pour un système fermé;
- c) à la variation de la pression à la température constante pour un système qui n'est pas fermé.

2. Considérons un système fermé en équilibre dynamique pour la réaction symbolisée par l'équation :



une diminution de la pression à température constante :

- a) déplace l'équilibre dans le sens direct ;
- b) déplace l'équilibre dans le sens inverse ;
- c) ne déplace pas l'équilibre dynamique.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1. Une réaction endothermique est une réaction qui provoque une augmentation de la température du système où elle se produit.

2. Pour la réaction d'estérification, la température n'est pas un facteur d'équilibre, car il s'agit d'une réaction athermique.

3. Si on diminue la pression d'un système fermé en équilibre chimique, le système se déplace dans le sens de la réaction qui augmente la quantité de matière gaz.

4. Pour la réaction chimique se produisant en phase gaz : $3 \text{ H}_2 + \text{ N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3$, la variation de la pression à température constante ne provoque pas de déplacement d'équilibre.

5. On peut appliquer la loi de modération pour les systèmes qui ne sont pas en équilibre chimique.

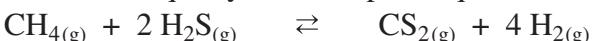
6. Pour prévoir le sens d'évolution d'un système chimique en équilibre, suite à une dilution, on peut appliquer la loi de modération.

7. L'ajout d'un catalyseur en faible quantité à un système chimique en état d'équilibre perturbe cet état.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

On considère la réaction endothermique symbolisée par l'équation :



Comment se déplace l'équilibre sous l'effet :

1. d'une augmentation de la température à pression constante ?
2. d'une diminution de la pression à température constante ?
3. de l'addition à température et volume gazeux constants :
 - a) de $\text{CH}_{4(g)}$?
 - b) de $\text{CS}_{2(g)}$?

Exercice n°2

La réaction symbolisée par l'équation chimique :

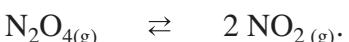


utilisée pour la préparation industrielle du méthanol CH_3OH est exothermique. Comment varie la quantité de méthanol présente à l'équilibre chimique si :

1. on comprime le système à température constante ?
2. on ajoute un catalyseur soigneusement choisi ?
3. on augmente la température à pression constante ?
4. on additionne à température et volume gazeux constants du monoxyde de carbone CO gaz?

Exercice n°3

On considère la réaction symbolisée par l'équation chimique :



Sous la pression de 1 atm, on a obtenu un taux d'avancement final de réaction égal à 0,53 à 60°C et égal à 0,27 à 35°C.

1. La réaction étudiée est-elle endothermique ou exothermique ?
2. Comment se déplace l'équilibre :
 - a) si on diminue la température à pression constante ?
 - b) si on diminue la pression à température constante ?

Exercice n°4

La constante d'équilibre usuelle associée à la réaction d'ionisation propre de l'eau symbolisée par l'équation chimique :



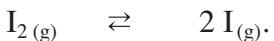
vaut 10^{-14} à 25°C et 10^{-13} à 60°C.

1. Préciser le caractère énergétique de cette ionisation.
2. Dans quel sens évolue le système en état d'équilibre chimique suite à un ajout d'une quantité d'hydroxyde de sodium NaOH sans variation appréciable du volume du système ?

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHESE

Exercice n°5

La réaction de dissociation de diiode gaz est endothermique, elle est symbolisée par l'équation chimique :



A la température $\theta_1 = 1473^\circ\text{C}$, on introduit 5 mmol de diiode gaz dans un récipient de volume constant.

Le taux d'avancement final de la réaction est alors : $\tau_{f_1} = 0,250$.

Lorsqu'on fait varier la température θ_1 de 200°C à la température θ_2 , le taux d'avancement final de la réaction devient : $\tau_{f_2} = 0,217$.

1. Déterminer la composition molaire du système à l'équilibre chimique à θ_1 puis à θ_2 .

2. Déduire la valeur de θ_2 .

Exercice n° 6

pour la réaction symbolisée par l'équation chimique :



Le taux d'avancement final de la réaction de décomposition d'une mole de dichlore Cl_2 gaz introduite dans un récipient de volume constant égal à 138,56 L et porté à une température de 1327°C est égal à 0,117.

1. Calculer la quantité de chlore atomique formé à l'équilibre.

2. Quel est l'effet d'une diminution de la pression, à température constante, sur l'équilibre?

Exercice n° 7

On donne pour la réaction symbolisée par l'équation chimique :



La réaction étudiée est exothermique.

1. Quel est l'effet sur l'équilibre :

- a) d'une augmentation de la température à pression constante?
- b) d'une diminution de la pression à température constante?

2. Pour avoir un meilleur taux d'avancement final de la réaction à l'équilibre, est-il conseillé de travailler à 25°C ou à 427°C ?

3. Dans l'industrie, on effectue la préparation de SO_3 vers 500°C . Voyez-vous la raison de ce choix ?

Exercice n° 8

On réalise l'hydrolyse d'un ester, de formule $C_4H_8O_2$, en partant d'un mélange équimolaire d'ester et d'eau. A l'équilibre on obtient 0,2 mol d'alcool et 0,2 mol d'acide carboxylique.

La constante d'équilibre relative à la réaction d'estérification est $K = 2,25$.

1. a) Déterminer la composition molaire initiale du mélange réactionnel.
 - b) En déduire la classe de l'alcool obtenu.
 - c) Déduire la formule semi-développée et le nom de l'alcool obtenu.
2. a) La température et la pression sont elles des facteurs d'équilibre pour une telle réaction ?
b) Dans quel sens se déplacerait le système, si on lui ajoute une petite quantité d'ester à volume constant?
c) Dans quel sens se déplacerait le système, si on lui ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, sachant qu'à l'équilibre, l'acide sulfurique concentré joue le rôle d'un déshydratant?

Données :

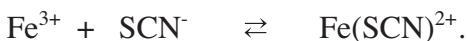
En partant d'un mélange équimolaire :

- pour un alcool primaire le pourcentage d'ester hydrolysé est 33%;
- pour un alcool secondaire le pourcentage d'ester hydrolysé est 40%;
- pour un alcool tertiaire le pourcentage d'ester hydrolysé est 95%.

Exercice n° 9

A un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'ions ferrique Fe^{3+} de concentration molaire $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute, à l'instant t_i , un même volume V_1 d'une solution aqueuse d'ions thiocyanate SCN^- de concentration molaire C_1 . Le système chimique obtenu est noté S.

En solution aqueuse, les ions ferrique Fe^{3+} réagissent avec des ions thiocyanate SCN^- pour donner les ions thiocyanatofer (III) $Fe(SCN)^{2+}$ selon l'équation chimique :



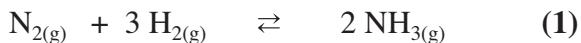
A l'équilibre dynamique, on détermine par spectrophotométrie la concentration de l'ion thiocyanatofer (III) ; on trouve : $[Fe(SCN)]^{2+}_{eq} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. a) Donner l'expression de la fonction des concentrations associée à cette équation.
b) Calculer la valeur de cette fonction à l'instant t_i .
2. a) Calculer l'avancement final de la réaction.
b) Déduire la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation d'apparition de l'ion $Fe(SCN)^{2+}$.
3. A l'équilibre précédent, on ajoute $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ d'hydroxyde de sodium $NaOH$ sans changement appréciable du volume et de la température du système. On obtient un système S'.
 - a) Dans quel sens évolue le système S' ?
 - b) Déterminer la composition molaire du système S' à l'équilibre chimique.

Exercice n°10

L'ammoniac est un gaz毒ique incolore, d'odeur forte et suffocante. Il est moins dense que l'air, très soluble dans l'eau et facilement liquéfiable ($\theta_{\text{liquéfaction}} = -33^\circ\text{C}$).

La préparation industrielle de l'ammoniac est réalisée à partir de la réaction (1) qui est une réaction exothermique:



Le dihydrogène est produit à partir du gaz naturel alors que le diazote est obtenu à partir de l'air. Dans l'industrie, on prépare l'ammoniac à une température voisine de 450°C et sous une pression de 350 à 500 atm en utilisant un catalyseur approprié.

La production d'ammoniac, en raison de la demande croissante en engrais azotés, ne cesse d'augmenter dans la plupart des pays producteurs.

L'ammoniac a de nombreuses applications. Il sert, en particulier, à produire les sulfates et les phosphates d'ammonium, ainsi que les nitrates, utilisés comme engrais azotés (80 à 90 % de la production totale d'ammoniac). L'ammoniac est aussi utilisé pour la synthèse de l'urée et de l'acide nitrique et dans la fabrication de la pâte à papier.

L'ammoniac liquéfié est un important liquide réfrigérant employé dans les systèmes de refroidissement des réacteurs nucléaires.

Les solutions aqueuses d'ammoniac ont de nombreuses applications, elles sont utilisées pour leur propriété basique, comme dégraissant des articles en argent, etc.

Le tableau ci-dessous donne l'évolution de la quantité d'ammoniac formé à l'équilibre en fonction de la pression pour un mélange contenant initialement une mole de diazote et 3 moles de dihydrogène à température constante égale à 200°C .

Pression (en atm)	1	30	100	200	300	600	1000
Quantité d'ammoniac formé	0,531	1,613	1,785	1,847	1,872	1,949	1,980

1. La réaction de décomposition de l'ammoniac est-elle endothermique ou exothermique?
2. En considérant un système en équilibre chimique pour la réaction (1) ; indiquer comment varie la quantité d'ammoniac si on augmente la pression à température constante. Votre réponse est-elle en accord avec les résultats expérimentaux reproduits dans le tableau présenté dans le texte?
3. Pour augmenter la quantité d'ammoniac doit-on réaliser la synthèse de l'ammoniac à température élevée ou à basse température ?
4. Selon Haber «les taux d'avancement final intéressants de synthèse d'ammoniac sont obtenus si on travaille à température élevée, à forte pression et en présence d'un catalyseur». Pourquoi ?

Thème N° III

LES REACTIONS ACIDE-BASE





***Søren Peder Lauritz Sørensen
(1868-1939)***

Søren Peder Lauritz Sørensen est un chimiste danois. Dès 1901, il dirigea le prestigieux laboratoire de Carlsberg à Copenhague. Il a introduit en 1909 le concept de pH facilitant ainsi l'étude des propriétés acido-basiques des solutions.

NAVIGUER SUR L'INTERNET

- <http://www.discip.crdp.accaen.fr/phch/lyceepro/solutions.htm>
- <http://www.bnlo.ca/%7Ejdeblois/acidesbases/contenu/acidebase.html>
- http://fr.encarta.msn.com/encyclopedia_761562874/acides_et_bases.html
- <http://www.sciexp.ch/acide.htm>
- <http://www.edunet.tn/ressources/.../dosage.html>
- <http://www2.cegep-st-laurent.qc.ca/depar/chimie/solution/cour.htm>

Chapitre 7

APPLICATION DE LA LOI D'ACTION DE MASSE AUX REACTIONS ACIDE-BASE

OBJECTIFS

- 1/ Appliquer la loi d'action de masse à la réaction d'ionisation propre de l'eau.
- 2/ Appliquer la loi d'action de masse aux réactions acide-base d'une manière générale.
- 3/ Appliquer les conditions d'évolution pour des systèmes contenant des acides et des bases.
- 4/ Classer les acides et les bases en utilisant leur constante d'acidité ou de basicité.
- 5/ Etablir la relation entre les constantes d'acidité et de basicité d'un couple acide base et le produit ionique de l'eau.

PRÉREQUIS

- * Définition des acides et des bases selon Brönsted.
- * Représentation d'un couple acide/base par son symbole et par son équation formelle.
- * Réaction d'ionisation propre de l'eau.
- * Produit ionique de l'eau.
- * Relation entre la concentration des ions hydronium et le pH: $[H_3O^+] = 10^{-pH}$.

PLAN

- I- Rappel de définitions
- II- Application de la loi d'action de masse à la réaction d'ionisation propre de l'eau
- III-Application de la loi d'action de masse aux réactions acide-base
- IV-Classification des acides et des bases
- V- Relation entre la force d'un acide et celle de sa base conjuguée



Le lac Nyos est un lac de profondeur 210 m, situé sur le flanc d'un volcan inactif près du Mont Oku le long de la ceinture Camerounaise de volcans actifs. Il contient une très grande quantité de dioxyde de carbone dissous. Il est le siège de la réaction :



Le 21 août 1986, dans la soirée, le lac Nyos a explosé et a libéré environ un kilomètre cube de gaz carbonique CO_2 provoquant la mort de 1800 personnes environ.

Préciser les couples acide/base mis en jeu.

Donner une explication au dégagement brusque du gaz carbonique.

I- RAPPEL DE DEFINITIONS

I-1/ Les acides et les bases selon Brönsted

- Un **monoacide** est une entité chimique, électriquement chargée ou non, capable de libérer un **ion hydrogène** H^+ au cours d'une réaction chimique.
- Une **monobase** est une entité chimique, électriquement chargée ou non, capable de capturer un **ion hydrogène** H^+ au cours d'une réaction chimique.

I-2/ Les couples acide/base

Un couple acide/base est constitué de deux entités chimiques, l'une jouant le rôle d'acide et l'autre le rôle de base conjuguée tel qu'il est possible de passer de l'une à l'autre par perte ou gain d'un ion hydrogène.

Si on désigne par AH l'acide et par A⁻ sa base conjuguée, le symbole du couple est AH/A⁻.

L'équation formelle associée à ce couple est :



I-3/ Les réactions acide-base

Une réaction acide-base modélise une transformation chimique au cours de laquelle il se produit un transfert d'ion hydrogène H^+ entre la forme acide d'un couple acide/base et la forme basique d'un autre couple acide/base.

Une réaction acide-base fait intervenir nécessairement deux couples acide/base.

Exercice d'entraînement

Enoncé

Soient les réactions chimiques suivantes :



1/ Montrer qu'elles font intervenir des acides et des bases de Brönsted et préciser les couples acide/base mis en jeu.

2/ Retrouver ces équations chimiques par la combinaison des équations formelles des couples acide/base mis en jeu.

Solution

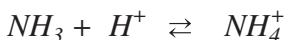
1/ - Au cours de la réaction chimique (a), le fluorure d'hydrogène HF cède un ion hydrogène H^+ à l'ammoniac NH_3 et se transforme en ion fluorure F^- : HF est un acide de Brönsted et NH_3 est une base de Brönsted. Les couples acide/base mis en jeu sont NH_4^+ / NH_3 et HF / F^- .

- Au cours de la réaction chimique (b) l'ion carbonate CO_3^{2-} capte l'ion hydrogène H^+ cédé par l'iodure d'hydrogène HI et se transforme en ion hydrogénocarbonate HCO_3^- : l'ion carbonate CO_3^{2-} est une base de Brönsted et HI est un acide de Brönsted. Les couples acide/base mis en jeu sont HCO_3^- / CO_3^{2-} et HI / I^- .

2/ - Pour la réaction chimique (**a**) les équations formelles à considérer sont :



et



dont la combinaison donne : $HF + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + F^-$.

- Pour la réaction chimique (**b**) les équations formelles à considérer sont :



et



dont la combinaison donne : $CO_3^{2-} + HI \rightarrow HCO_3^- + I^-$.

II- APPLICATION DE LA LOI D'ACTION DE MASSE A L'IONISATION PROPRE DE L'EAU

II-1/ Expression de la loi d'action de masse

A l'état liquide l'eau est siège d'une réaction d'ionisation propre symbolisée par :



Cette réaction est limitée par la réaction inverse symbolisée par :



La réaction d'ionisation propre de l'eau et la réaction inverse conduisent à un équilibre chimique. On les modélise par une seule équation chimique écrite avec une double flèche :



La réaction symbolisée par l'équation (1) est une réaction acide-base car elle met en jeu les deux couples H_3O^+/H_2O et H_2O/OH^- .

L'expression de définition de la fonction usuelle Π associée à l'équation (1) est :

$$\Pi = [H_3O^+][OH^-]$$

Ce produit des concentrations prend à 25°C la valeur **10⁻¹⁴** à l'équilibre chimique.

La constante d'équilibre associée à l'équation (1) est représentée par K_e . Il s'agit du **produit ionique de l'eau**.

Donc l'expression de la loi d'action de masse pour la réaction (1) est :

$$[H_3O^+][OH^-] = K_e, \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

Le produit ionique de l'eau K_e ne dépend que de la température ; dans le tableau ci-dessous sont données les valeurs de K_e à quelques températures :

θ (°C)	0	25	40	60	80
K_e	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$3,0 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$

D'après les valeurs du produit ionique de l'eau K_e consignées dans le tableau, la réaction d'ionisation propre de l'eau (**+1**) est très limitée par la réaction inverse (**- 1**) ; en plus elle est endothermique.

II-2/ Conditions d'évolution spontanée

Dans la suite, si la température n'est pas précisée, on suppose qu'elle est égale à 25°C.

Considérons un système chimique renfermant initialement de l'eau à l'état gazeux. Il est formé uniquement de molécules d'eau H_2O (il ne contient pas d'ions hydronium H_3O^+ et d'ions hydroxyde OH^-). Laissons le système évoluer pour donner de l'eau liquide. A l'instant où la vapeur se condense, les concentrations molaires des ions hydronium H_3O^+ et des ions hydroxyde OH^- sont nulles dans le liquide formé; d'où :

$$\Pi = 0 < K_e.$$

La réaction directe (**+1**) est possible spontanément : c'est l'ionisation propre de l'eau qui se produit :



C'est une réaction extrêmement rapide. Elle s'arrête quand le produit des concentrations $[H_3O^+][OH^-]$ devient égal à 10^{-14} . Le système renfermant toutes les entités écrites dans l'équation chimique est donc en état d'équilibre chimique. La valeur de K_e étant extrêmement faible donc la réaction est extrêmement limitée : les molarités $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ sont très faibles, ce qui explique bien que l'eau pure conduit très faiblement le courant électrique. La forme moléculaire H_2O est prépondérante dans le liquide.

III- APPLICATION DE LA LOI D'ACTION DE MASSE AUX REACTIONS ACIDE-BASE

III-1/ Expression de la loi d'action de masse

Considérons la réaction acide-base mettant en jeu les deux couples Acide₁/Base₁ et Acide₂/Base₂:



La loi d'action de masse s'écrit :

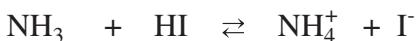
$$\Pi = \frac{[Acide_2][Base_1]}{[Acide_1][Base_2]} = K \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

Pour une équation chimique donnée, la constante d'équilibre K ne dépend que de la température.

Dans le cas où l'eau figure parmi les entités chimiques écrites dans l'équation précédente en tant que solvant, on ne fait pas apparaître sa concentration dans l'expression de la fonction des concentrations Π .

a) Premier cas

La constante d'équilibre associée à l'équation :



est égale à 2.10^{19} à la température ambiante.

Donc : $\Pi = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{I}^-]}{[\text{NH}_3][\text{HI}]} = K = 2.10^{19}$ à l'équilibre chimique.

Si on est parti de quantités de réactifs en proportion stœchiométrique, ce qui revient à prendre des quantités égales d'ammoniac NH_3 et d'iodure d'hydrogène HI , il restera des quantités de matière extrêmement faibles de ces deux réactifs à l'équilibre chimique.

Si on est parti de quantités égales d'ions ammonium NH_4^+ et d'ions iodure I^- ; les quantités d'ammoniac NH_3 et d'iodure d'hydrogène HI formées sont pratiquement nulles.

Si la constante d'équilibre est **très grande**, la réaction étudiée est **pratiquement totale** (et la réaction inverse ne se fait pratiquement pas).

L'avancement final de la réaction est pratiquement égal à l'avancement maximal.

b) Deuxième cas

La constante d'équilibre associée à l'équation :



est égale à 2.10^{-15} à la température ambiante. Donc:

$$\Pi = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{HCl}]}{[\text{CH}_3\text{N}_3^+][\text{Cl}^-]} = K = 2. 10^{-15} \text{ à l'équilibre chimique.}$$

Si on est parti de quantités égales d'ions méthylammonium CH_3NH_3^+ et d'ions chlorure Cl^- , les quantités de méthylamine CH_3NH_2 et de chlorure d'hydrogène HCl formées sont extrêmement faibles.

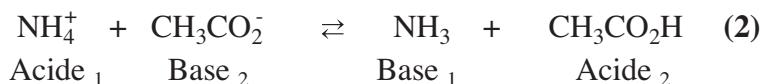
Si on est parti de quantités égales de méthylamine CH_3NH_2 et de chlorure d'hydrogène HCl , il restera des quantités de matière extrêmement faibles de ces deux réactifs à l'équilibre dynamique.

Si la valeur de la constante d'équilibre K est **extrêmement faible** la réaction étudiée est **extrêmement limitée** (et la réaction inverse est pratiquement totale).

c) Troisième cas

Si la valeur de la constante d'équilibre K est **moyenne**, la réaction est **moyennement limitée** (l'avancement final x_f de la réaction est moyen si on part de quantités équimolaires de réactifs).

Par exemple, la valeur de la constante d'équilibre K associée à l'équation (2) est proche de 3.10^{-5} à la température ambiante :



Donc:

$$\Pi = \frac{[\text{NH}_3][\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} = K = 3.10^{-5} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

Remarque

Si l'une des entités chimiques acide₁, base₁, acide₂ ou base₂ est l'eau en tant que solvant dans des solutions diluées, on utilise la forme usuelle de la loi d'action de masse en ne faisant pas apparaître sa concentration molaire car elle est considérée comme constante dans toutes les solutions diluées.

Comme pour toute équation chimique, la valeur de la constante d'équilibre K nous renseigne sur la tendance qu'ont les réactifs à se convertir en produits ou inversement.

III-2/ Conditions d'évolution spontanée

Pour prévoir la réaction possible spontanément dans un système contenant des acides et des bases, il faut comparer les valeurs de Π à la constante d'équilibre K de la réaction acide-base. Les réactions acide-base sont toujours très rapides (elles sont instantanées) et elles sont spontanées.

Exemple

Pour la réaction (2) symbolisée par l'équation :



nous allons considérer deux jeux de concentrations, à la température ambiante, et voir quelle réaction est possible spontanément dans chaque cas.

a) Système (S₁)

$$[\text{NH}_4^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1};$$

$$[\text{NH}_3] = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

b) Système (S₂)

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{NH}_3] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.$$

La fonction des concentrations Π_2 a pour expression :

$$\Pi_2 = \frac{[\text{NH}_3][\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}.$$

a) Cas du système (S_1)

$$\Pi = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 2 \cdot 10^{-2}}{10^{-2} \times 0,2} = 0,5.$$

$\Pi > K$: la réaction inverse se produit spontanément.

b) Cas du système (S_2)

$$\Pi = \frac{10^{-3} \times 10^{-6}}{10^{-2} \times 10^{-2}} = 10^{-5}.$$

$\Pi < K$: la réaction directe se produit spontanément.

IV- CLASSIFICATION DES ACIDES ET DES BASES

IV-1/ Acide fort, base forte, acide faible et base faible

IV-1-1-a/ Activité

Mesurer le pH d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl de concentration molaire C égale à $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ (fig.1).

1/ Dresser le tableau descriptif d'évolution du système ainsi réalisé.

2/ Calculer le taux d'avancement final de la réaction du chlorure d'hydrogène avec l'eau. Le chlorure d'hydrogène est-il un acide fort ou un acide faible ?



Figure 1. Mesure du pH d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène

IV-1-1-b/ Interprétation

L'équation chimique de la réaction acide-base est :



En négligeant les ions hydronium provenant de l'ionisation propre de l'eau, le tableau descriptif d'évolution du système est :

Equation chimique		HCl	+	H ₂ O	→	Cl ⁻	+	H ₃ O ⁺
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)						
initial	0	n(HCl) ₀		excès		0		0
intermédiaire	x	n(HCl) ₀ - x		excès		x		x
final	x _f	n(HCl) ₀ - x _f		excès		x _f		x _f

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} ; \text{ d'où : } [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} .$$

Dans un volume V de solution la quantité finale d'ions hydronium est alors :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V$$

La valeur de l'avancement maximal de la réaction est telle que :

$$n(\text{HCl})_0 - x_{\max} = 0$$

Dans le volume V de la solution on a :

$$n(\text{HCl})_0 = C \cdot V$$

d'où :

$$x_{\max} = C \cdot V$$

Le taux d'avancement final de la réaction est:

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot V}{C \cdot V} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-2}}{10^{-2}} = 1.$$

Il en résulte que tout le chlorure d'hydrogène a réagi avec l'eau : la réaction acide-base (3) est totale. Le chlorure d'hydrogène HCl est un acide **fort**.

IV-1-2-a/ Activité

Mesurer le pH d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration molaire C égale à 1,0.10⁻² mol.L⁻¹ (fig.2).

1/ Dresser le tableau descriptif d'évolution du système ainsi réalisé.

2/ Calculer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau. L'acide éthanoïque est-il un acide fort ou un acide faible?

IV-1-2-b/ Interprétation

L'équation chimique de la réaction acide-base est :



Figure2. Mesure du pH d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque

En négligeant les ions hydronium provenant de l'ionisation propre de l'eau par rapport à ceux qui sont issus de la dissociation de l'acide et pour un volume V de la solution, le tableau descriptif d'évolution du système est :

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	C.V	excès	0	0
intermédiaire	x	C.V - x	excès	x	x
final	x _f	C.V - x _f	excès	x _f	x _f

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} ; \text{ d'où : } [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,0 \cdot 10^{-3,4} \text{ mol.L}^{-1} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} .$$

La quantité finale d'ions hydronium est alors:

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V .$$

La valeur de l'avancement maximal de la réaction est telle que :

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_0 - x_{\max} = 0.$$

Comme :

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_0 = C \cdot V$$

alors :

$$x_{\max} = C \cdot V$$

Le taux d'avancement final de la réaction est :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot V}{C \cdot V} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-2}}{10^{-2}} = 0,04.$$

Le taux d'avancement final de la réaction est inférieur à l'unité : la réaction acide-base (4) est limitée. L'acide éthanoïque CH_3COOH est un acide **faible**.

IV-1-3-a/ Activité

Mesurer le pH d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration molaire C égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (fig.3).

1/ Dresser le tableau descriptif d'évolution du système ainsi réalisé.

2/ Calculer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.

L'acide méthanoïque est-il un acide fort ou un acide faible ?



Figure 3. Mesure du pH d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque

IV-1-3-b/ Interprétation

L'équation chimique de la réaction acide-base est :



En négligeant les ions hydronium provenant de l'ionisation propre de l'eau par rapport à ceux qui sont issus de la dissociation de l'acide et pour un volume V de la solution, le tableau descriptif d'évolution du système est :

Equation chimique		$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	C.V	excès	0	0
intermédiaire	x	C.V - x	excès	x	x
final	x_f	C.V - x_f	excès	x_f	x_f

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,0 \cdot 10^{-2,9} \text{ mol.L}^{-1} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La quantité finale d'ions hydronium est alors :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V$$

soit:

$$x_f = 10^{-\text{pH}} \cdot V$$

La valeur de l'avancement maximal de la réaction est telle que :

$$n(\text{HCOOH})_0 - x_{\max} = 0$$

Comme $n(\text{HCOOH})_0 = C.V$, alors :

$$x_{\max} = C.V$$

Le taux d'avancement final de la réaction est :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot V}{C.V} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{1,26 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = 0,126$$

Le taux d'avancement final de la réaction est inférieur à l'unité : la réaction acide-base (5) est limitée. L'acide méthanoïque HCOOH est aussi un acide faible.

IV-1-4-a/ Activité

Mesurer le pH d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (fig.4).

1/ Dresser le tableau descriptif d'évolution du système ainsi réalisé.

2/ Calculer le taux d'avancement final de la réaction d'hydroxyde de sodium avec l'eau. L'hydroxyde de sodium est-elle une base forte ou une base faible ?



Figure 4. Mesure du pH d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

IV-1-4-b/ Interprétation

L'équation chimique de la réaction acide-base est :



En négligeant les ions hydroxyde provenant de l'ionisation propre de l'eau par rapport à ceux provenant de la dissociation de la soude et pour un volume V de la solution, le tableau descriptif d'évolution du système est :

Equation chimique		$\text{NaOH}_{(\text{sd})} \rightarrow \text{OH}^- + \text{Na}^+$		
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)		
initial	0	$n(\text{NaOH})_0$	0	0
intermédiaire	x	$n(\text{NaOH})_0 - x$	x	x
final	x_f	$n(\text{NaOH})_0 - x_f$	x_f	x_f

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} ; \text{ d'où : } [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}.$$

La quantité finale d'ions hydroxyde est alors :

$$n(\text{OH}^-)_f = x_f = \frac{K_e}{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot V$$

La valeur de l'avancement maximal de la réaction est telle que :

$$n(\text{NaOH})_0 - x_{\max} = 0$$

comme $n(\text{NaOH})_0 = C \cdot V$, alors :

$$x_{\max} = C \cdot V$$

Le taux d'avancement final de la réaction est :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{K_e \cdot 10^{\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-14} \times 10^{12}}{10^{-2}} = 1.$$

Il en résulte que tout l'hydroxyde de sodium a réagi avec l'eau : la réaction acide-base (6) est totale. L'hydroxyde de sodium NaOH est une **base forte**.

IV-1-5-a/ Activité

Mesurer le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration molaire C égale à $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ (fig.5).

1/ Dresser le tableau descriptif d'évolution du système ainsi réalisé.

2/ Calculer le taux d'avancement final de la réaction de l'ammoniac avec l'eau. L'ammoniac est-elle une base forte ou une base faible ?



Figure 5. Mesure du pH d'une solution aqueuse d'ammoniac

IV-1-5-b/ Interprétation

L'équation chimique de la réaction acide-base est :



En négligeant les ions hydroxyde provenant de l'ionisation propre de l'eau par rapport à ceux issus de l'ionisation de l'ammoniac et pour un volume V de la solution, le tableau descriptif d'évolution du système est :

Equation chimique		$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	C.V	excès	0	0
intermédiaire	x	C.V - x	excès	x	x
final	x _f	C.V - x _f	excès	x _f	x _f

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} ; \text{ d'où : } [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,0 \cdot 10^{-10,6} \text{ mol.L}^{-1} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le taux d'avancement final de la réaction est :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{K_e \cdot 10^{\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-14} \cdot 10^{10,6}}{10^{-2}} = 10^{-1,4} = 4 \cdot 10^{-2}.$$

Le taux d'avancement final de la réaction est inférieur à l'unité : la réaction acide-base (7) est limitée. L'ammoniac NH₃ est une **base faible**.

Remarque

Le développement précédent nous a permis de classifier les acides et les bases en forts et faibles. Pour comparer les forces relatives de deux acides Acide₁ et Acide₂ ou de deux bases Base₁ et Base₂ on peut utiliser la valeur numérique de la constante d'équilibre de la réaction acide-base mettant en jeu les deux couples Acide₁/Base₁ et Acide₂/Base₂ :



La loi d'action de masse s'écrit :

$$\frac{[\text{Acide}_2][\text{Base}_1]}{[\text{Acide}_1][\text{Base}_2]} = K \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

- Si K est supérieur à 1, l'Acide₁ est plus fort que l'Acide₂.
- Si K est inférieur à 1, l'Acide₂ est plus fort que l'Acide₁.
- Si K est égal à 1, l'Acide₁ et l'Acide₂ sont de forces équivalentes.

IV-2/ Classification des acides et des bases

IV-2-1/ Choix d'un couple de référence

IV-2-1-a/ Activité

La mesure du pH d'une solution aqueuse (S_1) d'acide méthanoïque de concentration molaire $C_1 = 10^{-1}$ mol.L⁻¹, d'une solution aqueuse (S_2) d'acide éthanoïque de concentration molaire $C_2 = 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et d'une solution (S_3) d'acide éthanoïque de concentration molaire $C_3 = 5.10^{-2}$ mol.L⁻¹ donnent les valeurs : pH (S_1) = 2,4, pH (S_2) = 3,9 et pH (S_3) = 3.

1/ Calculer le taux d'avancement final de la réaction de chacun des deux acides avec l'eau.

2/ Lequel des deux acides, est celui qui a subit l'ionisation la plus importante ?

3/ Peut-on se prononcer quant à la force de chacun des deux acides ?

IV-2-1-b/ Interprétation

Pour une concentration molaire $C_1 = 10^{-1}$ mol.L⁻¹ de l'acide méthanoïque, le taux d'avancement final de sa réaction d'ionisation dans l'eau est tel que :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{10^{-\text{pH}(S_1)}}{C_1} = \frac{10^{-2,4}}{10^{-1}} = 0,04.$$

Pour une concentration molaire $C_2 = 10^{-3}$ mol.L⁻¹ de l'acide éthanoïque, le taux d'avancement final de sa réaction d'ionisation dans l'eau est tel que :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{10^{-\text{pH}(S_2)}}{C_2} = \frac{10^{-3,9}}{10^{-3}} = 0,126.$$

Pour une concentration molaire $C_3 = 5.10^{-2}$ mol.L⁻¹ de l'acide éthanoïque, le taux d'avancement final de sa réaction d'ionisation dans l'eau est tel que :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{10^{-\text{pH}(S_3)}}{C_3} = \frac{10^{-3}}{5.10^{-2}} = 0,02.$$

Le calcul précédent du taux d'avancement final montre que τ_f dépend de la concentration initiale de l'acide. En conséquence, on ne peut pas comparer les forces (mesurées par la tendance qu'a chacun des acides à céder un ion hydrogène H⁺ à l'eau) des deux acides faibles d'après la valeur de τ_f si les concentrations initiales ne sont pas les mêmes.

Pour comparer tous les acides connus entre eux, on adopte la comparaison de chacun à un même **acide de référence**. On convient de choisir l'ion hydronium H₃O⁺ (acide conjugué de la base H₂O) comme acide de référence. Le couple acide/base de référence est donc H₃O^{+/H₂O}.

IV-2-2 Constante d'acidité d'un couple acide/base

IV-2-2-a/ Définition de la constante d'acidité

Pour un couple acide/base Acide_i/Base_i, la réaction acide-base à considérer est :



La constante d'équilibre relative à cette réaction est nommée constante d'acidité du couple Acide_i/Base_i et elle est notée K_{ai}.

L'application de la loi d'action de masse pour la réaction (8) nous permet d'écrire:

$$\Pi = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Base}_i]}{[\text{Acide}_i]} = K_{ai} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

La constante d'acidité K_{ai} ne dépend que de la température.

L'étude expérimentale, permettant la détermination des constantes d'acidité de divers couples acide/ base, montre que les ordres de grandeurs obtenus pour ces constantes sont très variés (10^{-3} , 10^{-5} , 10^7 , etc.). Par commodité, on préfère utiliser une notation logarithmique; on définit alors le pK_a tel que :

$$pK_a = -\log K_a ;$$

$$\text{relation équivalente à } K_a = 10^{-pK_a} .$$

Exemples

a) La constante d'acidité du couple CH₃CO₂H/CH₃CO₂⁻ à 25°C est K_a = 1,8.10⁻⁵. Le pK_a de ce couple est : pK_a = - log 1,8.10⁻⁵ = 4,75.

b) La constante d'acidité du couple NH₄⁺/NH₃ à 25°C est K_a = 5,6.10⁻¹⁰. Le pK_a de ce couple est : pK_a = - log 5,6.10⁻¹⁰ = 9,25.

IV-2-2-b/ Valeur des constantes d'acidité de quelques couples acide/base

a) Cas du couple H₃O⁺/H₂O

Pour obtenir la constante d'acidité de ce couple, nous devons considérer la réaction acide-base suivante :



qui est de la forme :



et prendre pour la concentration molaire de la Base_i celle de l'eau. L'application de la loi d'action de masse pour la réaction (9) donne :

$$\Pi = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = K_{\text{ai}} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

Soit donc :

$$\Pi = [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{ai}} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

La concentration molaire de l'eau dans l'eau pure étant égale à :

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,35 \text{ mol.L}^{-1}.$$

D'où :

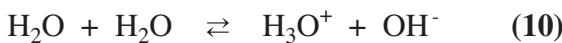
$$55,35 = K_{\text{a}(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})}$$

et

$$\text{pK}_{\text{a}(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})} = -1,74.$$

b) Cas du couple H₂O/OH⁻

Pour obtenir la constante d'acidité de ce couple, nous devons considérer la réaction acide-base suivante :



qui est de la forme :



et prendre pour la concentration molaire de la base Base_i celle de l'ion hydroxyde. L'application de la loi d'action de masse pour la réaction (10) donne :

$$\Pi = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{ai}} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

Soit donc :

$$\Pi = \frac{K_e}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{ai}} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

$$\Pi = \frac{10^{-14}}{55,35} = K_{\text{ai}} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

$$\text{pK}_{\text{a}(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-)} = 15,74.$$

c) Cas des acides forts

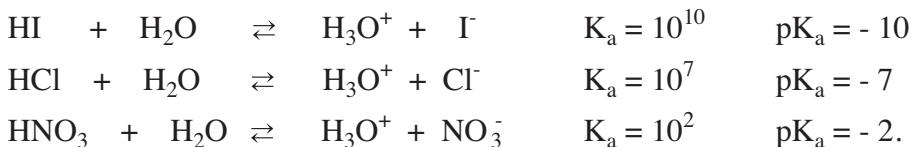
Pour un acide **fort** (Acide₁) la réaction symbolisée par l'équation :



est pratiquement totale. Cela correspond à une constante d'équilibre K_a très élevée.

A l'équilibre chimique, il existe seulement des traces de l'Acide₁, en conséquence la concentration molaire de l'Acide₁ est extrêmement faible. L'Acide₁ est entièrement dissocié en ion hydronium et en Base₁.

Exemples



d) Cas des acides faibles

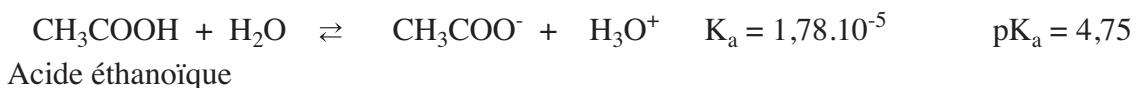
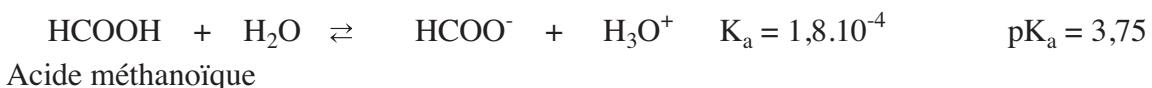
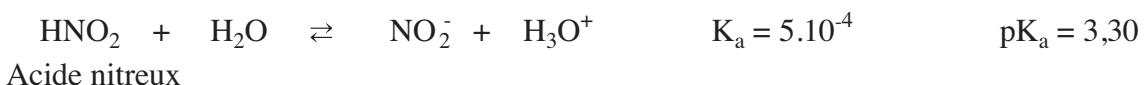
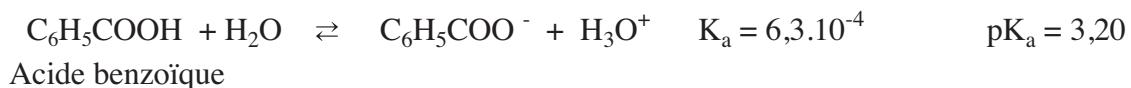
Pour un acide faible (Acide₂), la réaction symbolisée par l'équation :



est limitée.

Cela correspond à une constante d'équilibre K_a de valeur moyenne. L'Acide₂ est faiblement dissocié en ion hydronium et en Base₂.

Exemples



e) Cas des acides inertes (ou indifférents)

Il existe des acides (Acide₃) dont la constante d'acidité est tellement faible que leur réaction avec l'eau est pratiquement nulle. Ce sont des «acides inertes». La réaction symbolisée par :

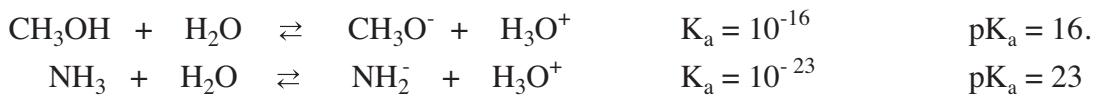


ne se fait pratiquement pas. A l'équilibre chimique la Base₃ existe seulement à l'état de traces. Si on met la Base₃ en contact avec l'acide H₃O⁺, la réaction symbolisée par :



est pratiquement totale.

Exemples



IV-2-2-c/ Valeurs des pKa de quelques couples acide/base

Le tableau donné ci-dessous rassemble les valeurs des pK_a à 25°C correspondant à quelques couples acide/ base, par ordre croissant.

Force de l'acide	Acide	Base conjuguée	K _a	pK _a
ACIDES FORTS	HCl	Cl ⁻	10 ⁷	- 7,00
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	10 ²	- 2,00
	H ₃ O ⁺	H ₂ O	55,35	- 1,74
ACIDES FAIBLES	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1,15.10 ⁻²	1,94
	HCO ₃ H	HCO ₃ ⁻	1,80.10 ⁻⁴	3,75
	NH ₄ ⁺	NH ₃	5,60.10 ⁻¹⁰	9,25
ACIDES INERTES	H ₂ O	OH ⁻	1,80.10 ⁻¹⁶	15,74
	CH ₃ OH	CH ₃ O ⁻	1,26.10 ⁻¹⁶	15,90

Pour les couples acide/base AH/A⁻ dont la valeur de K_a est supérieure à 55,5, on peut considérer que la réaction entre l'acide AH et l'eau est totale. L'acide AH est un acide fort et sa base conjuguée A⁻ est **inerte**.

Dans le cas où la valeur de K_a est comprise entre 55,5 et 1,8.10⁻¹⁶, on peut considérer que la réaction acide-base est limitée. L'acide AH est un acide faible et sa base conjuguée A⁻ est **faible** également.

Pour les couples acide/base dont la valeur de K_a est inférieure à 1,8.10⁻¹⁶, l'acide AH est **inerte** et sa base conjuguée est **forte**.

IV-2-2-d/ Constante d'acidité d'un couple acide/base et force de l'acide correspondant

Pour deux couples acide/base A₁H/A₁⁻ et A₂H/A₂⁻ les constantes d'acidité respectives sont :

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1 [\text{A}_1^-]}{[\text{A}_1\text{H}]} \quad \text{et} \quad K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_2 [\text{A}_2^-]}{[\text{A}_2\text{H}]}$$

A concentrations initiales égales, si l'acide A_1H est plus fort que A_2H , la réaction de A_1H avec l'eau sera plus avancée que celle de A_2H . Il en résulte que :

$$[H_3O^+]_1 > [H_3O^+]_2, [A_1^-] > [A_2^-] \text{ et } [A_1H] < [A_2H].$$

Donc : $K_{a1} > K_{a2}$; ce qui revient à : $pK_{a1} < pK_{a2}$.

La constante d'acidité d'un couple acide/base renseigne sur la tendance plus ou moins grande qu'a l'acide correspondant à céder un ion hydrogène à l'eau.

Un acide est d'autant plus fort que la valeur de sa constante d'acidité K_a est grande et que la valeur de son pK_a est faible.

Un acide fort est un acide plus fort que H_3O^+ .

Un acide inerte est un acide nettement moins fort que H_2O .

Un acide faible est un acide plus fort que H_2O et moins fort que H_3O^+ .

IV-2-3 Constante de basicité d'un couple acide/base

IV-2-3-a/ Expression de la constante de basicité

On définit la constante de basicité K_b d'un couple acide/base d'une manière similaire à celle de la constante d'acidité. La base de référence est OH^- et le couple acide/base correspondant est H_2O/OH^- .

La réaction à considérer est :



La constante d'équilibre relative à cette équation est nommée constante de basicité et elle est notée K_{bi} .

La forme usuelle de la loi d'action de masse pour la réaction (11) s'exprime par:

$$\Pi = \frac{[OH^-][\text{Acide}_i]}{[\text{Base}_i]} = K_{bi} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

On définit également le pK_b tel que :

$$pK_b = -\log K_b, \text{ relation équivalente à } K_b = 10^{-pK_b}.$$

Exemples

a) La constante de basicité du couple $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$ à $25^\circ C$ est $K_b = 5,6 \cdot 10^{-10}$. Le pK_b de ce couple est : $pK_b = -\log 5,6 \cdot 10^{-10} = 9,25$.

b) La constante de basicité du couple NH_4^+/NH_3 à $25^\circ C$ est $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Le pK_b de ce couple est : $pK_b = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,75$.

IV-2-3-b/ Valeurs des constantes de basicité de quelques couples acide/base

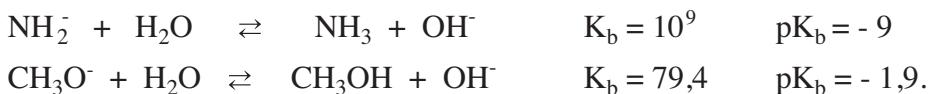
a) Cas des bases fortes

Pour une base **forte** (Base_1) la réaction:



est pratiquement totale. Sa constante d'équilibre K_b est très grande. A l'équilibre chimique il existe seulement des traces de Base_1 , en conséquence la concentration molaire de Base_1 est extrêmement faible. Base_1 est entièrement dissocié en ion hydroxyde et en Acide_1 .

Exemples



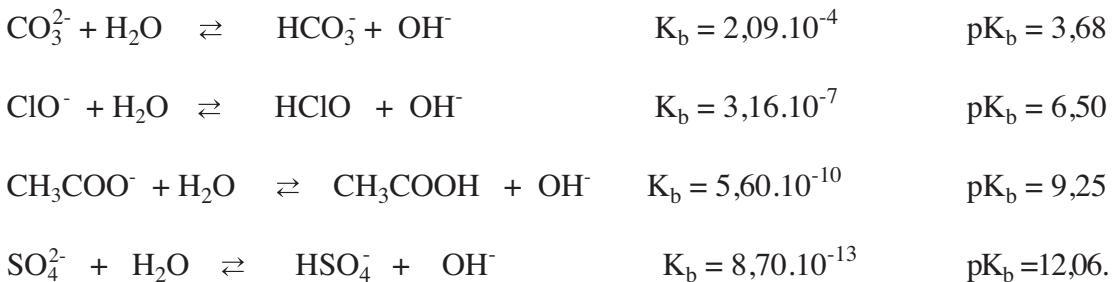
b) Cas des bases faibles

Pour une base **faible** (Base_2), la réaction



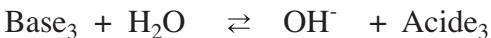
est moyennement limitée. Cela correspond à une constante d'équilibre K_b de valeur moyenne. Base_2 est faiblement dissociée en ion hydroxyde et en Acide_1 .

Exemples

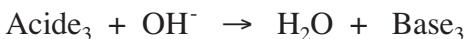


c) Cas des bases inertes

Pour une base inerte (Base_3), la réaction:

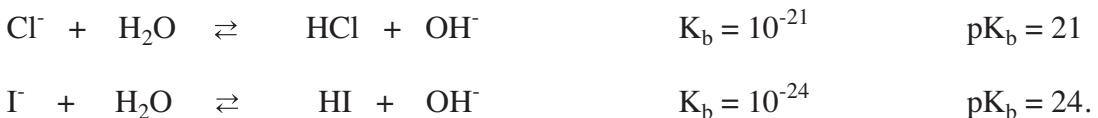


ne se fait pratiquement pas. A l'équilibre chimique l' acide_3 n'existera qu'à l'état de trace. Si on met de l' acide_3 en contact avec la base OH^- , la réaction inverse :



est pratiquement totale.

Exemples



IV-2-3-c/ Valeurs des pK_b de quelques couples acide/base

Le tableau donné ci-dessous rassemble les valeurs des pK_b correspondant à quelques couples acide/ base, par ordre décroissant.

Force de la base	Base	Acide conjugué	K_b	pK_b
BASES INERTES	HSO_4^-	H_2SO_4	10^{-18}	18,00
	H_2O	H_3O^+	$1,80 \cdot 10^{-16}$	15,74
BASES FAIBLES	NO_2^-	HNO_2	$2,00 \cdot 10^{-11}$	10,70
	CH_3CO_2^-	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$5,50 \cdot 10^{-10}$	9,25
	ClO^-	HClO	$3,12 \cdot 10^{-8}$	7,50
	OH^-	H_2O	55,35	-1,74
BASES FORTES	NH_2^-	NH_3	10^9	-9,00

Pour deux couples acide/base $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$ et $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$ on peut écrire :



et les constantes de basicité respectives sont :

$$K_{b1} = \frac{[\text{OH}^-]_1 \cdot [\text{A}_1\text{H}]}{[\text{A}_1^-]} \quad \text{et} \quad K_{b2} = \frac{[\text{OH}^-]_2 \cdot [\text{A}_2\text{H}]}{[\text{A}_2^-]}$$

A concentrations initiales égales, si la base A_1^- est plus forte que la base A_2^- , la réaction de A_1^- avec l'eau sera plus avancée que celle de A_2^- .

Il en résulte que :

$$[\text{OH}^-]_1 > [\text{OH}^-]_2, \quad [\text{A}_1\text{H}] > [\text{A}_2\text{H}] \quad \text{et} \quad [\text{A}_1^-] < [\text{A}_2^-]$$

Donc : $K_{b1} > K_{b2}$;

ce qui revient à : $pK_{b1} < pK_{b2}$

La constante de basicité d'un couple acide-base renseigne sur la tendance plus ou moins grande qu'a la base correspondante à fixer un ion hydrogène provenant de l'eau.

Une base est d'autant plus forte que la valeur de la constante de basicité K_b du couple auquel elle appartient est grande et que la valeur de son pK_b est faible.

Une base forte (sous-entendu dans l'eau) est une base plus forte que OH^- .

Une base inerte est une base nettement moins forte que H_2O .

Une base faible est une base plus forte que H_2O mais moins forte que OH^- .

IV-2-3-d/ Relation entre les constantes d'acidité et la constante d'équilibre d'une réaction acide-base

A partir des constantes d'acidité ou de basicité il est possible de calculer la valeur de la constante d'équilibre de n'importe quelle réaction acide-base et de comparer les forces relatives de deux acides ou de deux bases.

Pour la réaction acide-base mettant en jeu les deux couples Acide₁/Base₁ et Acide₂/Base₂ :



La loi d'action de masse s'écrit :

$$\frac{[\text{Acide}_2][\text{Base}_1]}{[\text{Acide}_1][\text{Base}_2]} = K.$$

Multiplions en haut et en bas le quotient par [H₃O⁺]; on aboutit à :

$$\frac{[\text{Acide}_2].[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{Base}_1]}{[\text{Base}_2].[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Acide}_1]} = \frac{[\text{Acide}_2]}{[\text{Base}_2].[\text{H}_3\text{O}^+]}. \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{Base}_1]}{[\text{Acide}_1]} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = K$$

Remarque

Dans le cas où l'un des deux couples acide /base est le couple H₂O/OH⁻, il intervient dans l'expression de K, K_e et non pas K_a du couple H₂O/OH⁻.

V- RELATION ENTRE LA FORCE D'UN ACIDE ET CELLE DE SA BASE CONJUGUÉE

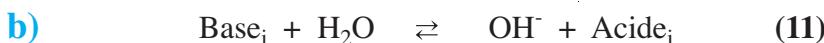
V-1/ Relation entre les constantes d'acidité et de basicité d'un couple acide/base

Reprendons les équations chimiques (8) et (11) faisant intervenir le couple acide/base Acide_i/Base_i et les couples de l'eau.



La fonction usuelle des concentrations Π_a pour la réaction (8) est de la forme :

$$\Pi_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Base}_i]}{[\text{Acide}_i]}.$$



La fonction usuelle des concentrations Π_b pour la réaction (11) est de la forme :

$$\Pi_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{Acide}_i]}{[\text{Base}_i]}.$$

Effectuons le produit Π_a.Π_b.

$$\Pi_a.\Pi_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Base}_i]}{[\text{Acide}_i]} \cdot \frac{[\text{OH}^-][\text{Acide}_i]}{[\text{Base}_i]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = \Pi_e.$$

Π_e est la fonction usuelle des concentrations pour la réaction



La relation $\Pi_a \cdot \Pi_b = \Pi_e$ est toujours valable; donc elle est valable aussi à l'équilibre dynamique. Cela nous donne la relation :

$$K_a \cdot K_b = K_e \quad \text{et} \quad pK_a + pK_b = pK_e.$$

A 25°C, $K_e = 10^{-14}$; donc :

$$pK_a + pK_b = 14 \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

Remarques

- Les relations trouvées découlent du fait que la somme des réactions (8) et (11) donne la réaction (10).
- D'une façon générale lorsqu'on fait la somme de deux équations chimiques (1) et (2) pour obtenir une équation chimique (3), on a les relations $\Pi_3 = \Pi_1 \cdot \Pi_2$ et $K_3 = K_1 \cdot K_2$.

V-2/ Relation entre la classification des acides et celle de leurs bases conjuguées

Comme $pK_a + pK_b = 14$ à 25°C, pour un couple acide/base donné, plus la constante d'acidité K_a est grande plus la constante de basicité K_b est petite :

- Un acide fort est conjugué à une base inerte. Exemples : HCl/Cl⁻, HI/I⁻ ;
- Un acide inerte est conjugué à une base forte. Exemples NH₃/NH₂⁻, CH₃OH /CH₃O⁻ ;
- Un acide faible est conjugué à une base faible. Exemples: CH₃CO₂H /CH₃CO₂⁻ ; NH₄⁺ /NH₃.

Force de l'acide	Acide	Base conjuguée	K _a	pK _a	pK _b	Force de la base
ACIDES FORTS	HCl	Cl ⁻	10 ⁷	- 7	21	BASES INERTES
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	10 ⁴	- 4	18	
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	10 ²	- 2	16	
	H ₃ O ⁺	H ₂ O	55,35	- 1,74	15,74	
ACIDES FAIBLES	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1,15.10 ⁻²	1,94	12,06	BASES FAIBLES
	HNO ₂	NO ₂ ⁻	5,00.10 ⁻⁴	3,30	10,70	
	HCO ₂ H	HCO ₂ ⁻	1,80.10 ⁻⁴	3,75	10,25	
	CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ CO ₂ ⁻	1,80.10 ⁻⁵	4,75	9,25	
	CO ₂ .H ₂ O	HCO ₃ ⁻	4,47.10 ⁻⁷	6,35	7,65	
	HClO	ClO ⁻	3,20.10 ⁻⁸	7,50	6,50	
	NH ₄ ⁺	NH ₃	5,60.10 ⁻¹⁰	9,25	4,75	
	H ₂ O	OH ⁻	1,80.10 ⁻¹⁶	15,74	- 1,74	
ACIDES INERTES	CH ₃ OH	CH ₃ O ⁻	1,26.10 ⁻¹⁶	15,90	- 1,90	BASES FORTES
	NH ₃	NH ₂ ⁻	10 ⁻²³	23	- 9	

La force d'un acide AH et celle de sa base conjuguée, sont liées et varient en sens inverse. La connaissance de la constante K_a entraîne celle de K_b et inversement. La constante K_a ou le pK_a suffit pour caractériser la force d'un couple acide / base.

FICHE EXPERIMENTALE

I/ OBJECTIF

Déterminer expérimentalement la constante d'acidité et la constante de basicité d'un couple acide/base.

II/ PREMIERE EXPERIENCE A REALISER

Dans chacun des bêchers de capacité 100 mL, numérotés de 1 à 5, introduire 40 mL de solution d'acide éthanoïque de concentration C consignée dans le tableau ci-contre :

Bécher N°	1	2	3	4	5
C (mol.L ⁻¹)	10 ⁻²	5.10 ⁻³	10 ⁻³	5.10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
pH					
Taux final					
K _a					

III/ PREMIER TRAVAIL A EFFECTUER

1. Mesurer le pH de chacun des mélanges et compléter la troisième ligne du tableau.
2. Montrer qu'on peut négliger les ions hydronium H₃O⁺ provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux formés par la réaction de l'acide avec l'eau.
3. Ecrire l'équation de la réaction chimique ayant lieu entre l'acide éthanoïque et l'eau.
4. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique contenu dans l'un des bêchers.
5. Exprimer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide avec l'eau en fonction de la concentration de l'acide dans l'une des solutions et de son pH. Compléter la quatrième ligne du tableau.
6. Montrer qu'on peut confondre la quantité de matière de l'acide à l'équilibre chimique avec sa quantité initiale.
7. Chercher la relation entre le pH, la concentration C et la constante d'acidité K_a relative à la réaction chimique entre l'acide éthanoïque et l'eau. Calculer et remplir la cinquième ligne du tableau. Le résultat est-il prévisible ?

IV/ DEUXIEME EXPERIENCE A REALISER

Dans chacun des bêchers de capacité 100 mL, numérotés de 1 à 5, introduire 40 mL de solution d'éthanoate de sodium de concentration C' consignée dans le tableau ci-contre :

Bécher N°	1	2	3	4	5
C' (mol L ⁻¹)	10 ⁻²	5.10 ⁻³	10 ⁻³	5.10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
pH					
Taux final					
K _b					

V/ DEUXIEME TRAVAIL A EFFECTUER

1. Mesurer le pH de chacun des mélanges et compléter la troisième ligne du tableau.
2. Montrer qu'on peut négliger les ions hydroxyde OH⁻ provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux formés par la réaction de la base CH₃COO⁻ avec l'eau.
3. Ecrire l'équation de la réaction chimique ayant lieu entre les ions éthanoate et l'eau.
4. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique contenu dans l'un des bêchers.
5. Compléter la quatrième ligne du tableau.
6. Montrer qu'on peut confondre la quantité des ions éthanoate à l'équilibre chimique avec sa quantité initiale.
7. Chercher la relation entre le pH, la concentration C', le pK_e et la constante de basicité K_b relative à la réaction chimique entre les ions éthanoate et l'eau. Remplir la cinquième ligne du tableau.
8. Calculer le produit K_a.K_b. Conclure.

EXERCICE RESOLU

Enoncé

On considère les couples $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ dont les pK_a sont respectivement égaux à $\text{pK}_{\text{a}1} = 3,8$ et $\text{pK}_{\text{a}2} = 10,8$.

1/ Ecrire l'équation chimique de la réaction acide-base qui met en jeu ces deux couples en plaçant l'entité $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ à gauche.

2/ Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

3/ Comparer la force des acides d'après la valeur des constantes d'acidité.

4/ Comparer la force des bases d'après la valeur des constantes de basicité.

5/ Quelle réaction se produit spontanément dans les systèmes S_1 et S_2 dont la composition est la suivante :

(S_1) : $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+] = [\text{HCO}_2^-] = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2] = [\text{HCO}_2\text{H}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

(S_2) : $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+] = [\text{HCO}_2^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HCO}_2\text{H}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Conclure.

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION	SOLUTION
<p>- A l'équilibre dynamique, on a : $\Pi = K$.</p> <p>- Ecrire l'équation chimique qui permet de définir la constante d'acidité d'un couple acide/base.</p> <p>- Appliquer la loi d'action de masse à cette réaction.</p>	<p>1/ L'équation chimique de la réaction acide-base est :</p> $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{HCO}_2^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HCO}_2\text{H}.$ <p>2/ L'expression de la loi d'action de masse pour cette réaction est :</p> $\Pi = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2][\text{HCO}_2\text{H}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HCO}_2^-]} = K, \text{ à l'équilibre dynamique.}$ <p>En multipliant le numérateur et le dénominateur de la fonction des concentrations Π par $[\text{H}_3\text{O}^+]$ on obtient :</p> $\Pi = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2][\text{HCO}_2\text{H}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = K, \text{ à l'équilibre dynamique.}$ <p>D'autre part considérons les équations chimiques (1) et (2) qui permettent de définir les constantes d'acidité $K_{\text{a}1}$ et $K_{\text{a}2}$:</p> $\text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad (1)$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \quad (2)$ <p>En appliquant la loi d'action de masse pour ces réactions, on a :</p> $\Pi_1 = \frac{[\text{HCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_2\text{H}]} = K_{\text{a}1} \text{ à l'équilibre dynamique.}$ $\Pi_2 = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]} = K_{\text{a}2} \text{ à l'équilibre dynamique.}$

En comparant les expressions des fonctions Π , Π_1 et Π_2 on peut écrire :

$$\Pi = \frac{\Pi_2}{\Pi_1}.$$

A l'équilibre dynamique on a également :

$$K = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}.$$

Application numérique : $K = \frac{10^{-10,8}}{10^{-3,8}} = 10^{-7}$.

3/ $pK_{a1} < pK_{a2}$ en conséquence $K_{a1} > K_{a2}$: l'acide méthanoïque HCO_2H est plus fort que l'acide éthylammonium $C_2H_5NH_3^+$.

4/ $pK_a + pK_b = pK_e$ on en déduit :

$$pK_{b1} = pK_e - pK_{a1} = 14 - 3,8 = 10,2.$$

$$pK_{b2} = pK_e - pK_{a2} = 14 - 10,8 = 2,2.$$

$pK_{b1} > pK_{b2}$ en conséquence $K_{b2} > K_{b1}$:

l'éthylamine $C_2H_5NH_2$ est une base plus forte que l'ion méthanoate HCO_3^- .

- Utiliser les conditions d'évolution pour prévoir quelle réaction est possible spontanément.

5/ Calculons la valeur de la fonction des concentrations Π dans chaque cas.

Système S₁ :

$$\Pi = \frac{[C_2H_5NH_2][HCO_2H]}{[C_2H_5NH_3^+][HCO_3^-]}$$

$$\Pi_1 = \frac{0,01 \times 0,01}{0,001 \times 0,001} = 100$$

$\Pi_1 > K$: La réaction inverse est possible spontanément. Elle est presque totale car la valeur de la constante d'équilibre pour cette réaction est très grande ($K = 10^7$).

Système S₂ :

$$\Pi_2 = \frac{0 \times 0,1}{0,1 \times 0,1} = 0.$$

$\Pi_2 < K$: La réaction directe est possible spontanément. Elle est si limitée ($K = 10^{-7}$) qu'elle sera difficilement décelable.

L'ESSENTIEL DU COURS

- Le produit ionique de l'eau, noté K_e , est la constante d'équilibre associée à l'équation chimique :



$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

- Pour une réaction acide-base mettant en jeu les deux couples : Acide₁/Base₁ et Acide₂/Base₂



la loi d'action de masse s'écrit :

$$\Pi = \frac{[\text{Acide}_2][\text{Base}_1]}{[\text{Acide}_1][\text{Base}_2]} = K \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

- Pour comparer la force des acides, on utilise comme couple de référence le couple H₃O⁺/H₂O.

La réaction acide-base à considérer est :



- La constante d'équilibre relative à cette réaction est nommée constante d'acidité du couple Acide_i/Base_i et elle est notée K_{ai} .

Un acide est d'autant plus fort que la valeur de sa constante d'acidité K_a est grande et que la valeur de son pK_a est faible.

- On définit la constante de basicité K_b d'un couple acide/base en choisissant une base de référence : OH⁻ (le couple acide-base de référence est H₂O/OH⁻).

La réaction à considérer est :



- La constante d'équilibre de cette réaction est nommée constante de basicité et elle est notée K_{bi} .

- Entre la constante K_a et la constante K_b d'un couple acide-base, on a la relation :

$$K_a K_b = K_e \quad \text{soit} \quad pK_a + pK_b = pK_e.$$

Plus la constante d'acidité K_a est grande plus la constante de basicité K_b est petite :

- Un **acide fort** est conjugué à une **base inerte**;
- Un **acide faible** est conjugué à une **base faible**;
- Un **acide inerte** est conjugué à une **base forte**.

LES SOURCES HYDROTHERMALES

Les sources hydrothermales nommées aussi "fumeurs noirs", nombreuses sur la dorsale de l'Est du Pacifique, rejettent des solutions, de pH voisin de 3, riches en sulfure d'hydrogène H_2S . Ces solutions sont le siège de l'équilibre symbolisé par l'équation suivante :



La circulation hydrothermale prend naissance dans le réseau de fissures et de crevasses qui se développe au cours du refroidissement du magma. De l'eau s'infiltra alors par les fissures du plancher océanique et, au contact de la lave en fusion elle s'échauffe et se charge en sels métalliques qui précipitent dans l'eau froide des grands fonds. C'est ce qui donne aux panaches des sources hydrothermales leur couleur noire.

Lorsqu'il ne subit pas de dilution, le fluide émis est chaud ($350^\circ C$), anoxique, acide (pH voisin de 3), et de salinité variable. Il est très riche en composés sulfurés (sulfure d'hydrogène en particulier), en méthane, en gaz carbonique, en hélium, en hydrogène, et en de nombreuses espèces peu présentes dans l'eau de mer (Li, Mn, Fe, Ba, Cu, Zn, Pb, SiO_2). Il ne contient que très peu de sulfates, de nitrates, de phosphates et de magnésium. En fait, sa composition varie en fonction des roches traversées.

Lorsque le fluide est émis sans dilution préalable, les sulfures polymétalliques précipitent pour former des édifices hydrothermaux lors du mélange avec l'eau de mer. Des cheminées se forment et peuvent dépasser 30 m de hauteur. L'eau qui jaillit sous pression est limpide, mais se colore avec les précipités de sulfures métalliques.



Questions

1. Préciser les couples acide / base mis en jeu au cours de la réaction du sulfure d'hydrogène avec l'eau.
2. Appliquer la loi d'action de masse à cette réaction.
3. Dans quelles conditions précipitent les sulfures métalliques ?

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse

1/ Pour comparer la force des acides, on utilise comme couple de référence :

- a) $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$;
- b) $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$;
- c) $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$.

2/ L'acide conjuguée d'une base faible est :

- a) faible;
- b) fort;
- c) inerte.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

- 1.** L'équation chimique : $\text{Zn}_{(\text{sd})} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$, correspond à une réaction acide-base.
- 2.** La constante de basicité d'un couple acide/base renseigne sur la tendance plus ou moins grande qu'a la base correspondante à fixer un ion hydrogène à l'eau.
- 3.** L'expression de la loi d'action de masse pour la réaction d'ionisation propre de l'eau est : $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$ à l'équilibre dynamique.
- 4.** Un acide faible est un acide moins fort que H_2O et moins fort que H_3O^+ .
- 5.** Dans le cas où la valeur du pK_a est comprise entre -1,74 et 15,74, on peut considérer que l'acide est faible.
- 6.** La force d'un acide AH et celle de sa base conjuguée, sont liées et varient en sens inverse.
- 7.** L'acide le plus fort qui peut exister dans l'eau est H_3O^+ et la base la plus forte qui peut exister dans l'eau est OH^- .

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

Les ions phosphate PO_4^{3-} réagissent avec l'acide sulfureux H_2SO_3 selon la réaction symbolisée par l'équation chimique :



- Montrer que cette réaction est une réaction acide-base.
- Donner le symbole et l'équation formelle de chacun des couples acide/base mis en jeu.
- Appliquer la loi d'action de masse à cette équation.

Exercice n°2

- Ecrire les équations des réactions de l'eau avec les bases CN^- ; NO_2^- et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.
- Donner l'expression usuelle de la loi d'action de masse pour chaque équation écrite.

Exercice n°3

Le pK_a de l'acide cyanhydrique HCN est égal à 9,30 et celui de l'acide fluorhydrique HF est égal à 3,45. Laquelle des bases CN^- ou F^- est la plus forte ?

Exercice n°4

Le tableau ci-dessous indique les pK_a de quelques couples acide/base à 25°C.

Couple acide-base	pK_a
$\text{HCO}_2\text{H}/ \text{HCO}_3^-$	3,75
$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$	9,25
$\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$	1,94
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	10,8

- Calculer la constante de basicité relative à chaque couple acide/base.
- Classer les acides par ordre de force décroissante et les bases conjuguées par ordre de force croissante. Commenter.

Exercice n°5

On donne à 25°C le pK_a des couples acide/base suivant :

Couple acide-base	pK_a
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	4,75
HClO/ClO^-	7,5
HCl/Cl^-	- 7
HF/F^-	3,2

- Calculer les constantes d'équilibre des équations chimiques suivantes :
 - $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{CO}_2^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
 - $\text{F}^- + \text{HClO} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{HF}$
 - $\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{HClO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{ClO}^-$
- Comparer, dans chaque cas, la force des acides et la force des bases mises en jeu. Commenter.

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHESE

Exercice n°6

On considère les couples acide/base suivants:

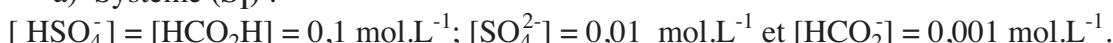


1. Ecrire l'équation de la réaction acide-base mettant en jeu ces deux couples avec HSO_4^- écrit à gauche.

2. Comparer la force des acides et la force des bases.

3. Quelle réaction se produit spontanément dans les systèmes (S_1) et (S_2) dont la composition est la suivante:

a) Système (S_1) :



b) Système (S_2) :



Exercice n°7

On dissout 448 mL de gaz ammoniac (volume mesuré dans les conditions normales de température et de pression) dans 200 mL d'eau.

On obtient une solution de pH égal à 11,1.

1. a) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système précédent.

b) Calculer le taux d'avancement final de la réaction d'ionisation de l'ammoniac dans l'eau.

c) Peut-on considérer que l'ammoniac est faiblement ionisé dans l'eau ?

d) Calculer le pK_a du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

2. La réaction d'ionisation de l'ammoniac avec l'eau est exothermique. Le pH de la solution varie-t-il:

a) lorsqu'on ajoute une faible quantité d'eau ?

b) lorsqu'on diminue la température ?

Si oui dans quel sens (justifier la réponse sans calcul).

Exercice n°8

Les mesures sont effectuées à 25°C température pour laquelle on a :

$$\text{pK}_e = 14 \quad \text{et} \quad \text{pK}_b(\text{HF}/\text{F}^-) = 10,8.$$

1. A un volume V d'une solution aqueuse (S_1) de fluorure d'hydrogène HF, on ajoute un même volume d'une solution aqueuse (S_2) de méthylamine CH_3NH_2 .

La constante d'équilibre relative à l'équation chimique qui symbolise la réaction qui a eu lieu est $K = 3,16 \cdot 10^7$.

a) Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu. Cette réaction est-elle pratiquement totale ou limitée ?

b) Comparer la force de l'acide fluorhydrique à celle de l'ion méthylammonium .

c) Calculer le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2$.

2. La solution aqueuse (S_2) de méthylamine CH_3NH_2 a pour concentration $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

a) Calculer le pK_a du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

b) Exprimer et calculer la constante d'équilibre de la réaction de méthylamine avec l'eau. Dire si le méthylamine est une base faible ou forte dans l'eau ?

c) La mesure du pH de cette solution donne 11,4. Cette mesure confirme-t-elle le résultat précédent ?

Exercice n°9

Les pluies acides provoquent le dépérissement des arbres de certaines forêts, l'acidification des lacs et leur mort biologique ainsi que la corrosion des monuments en pierre et des constructions métalliques.

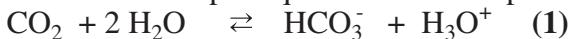


Montagne rocheuse du haut Tell
Tunisien corrodée



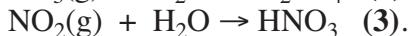
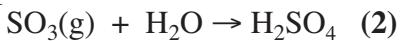
Les feuilles du palmier corrodées
par les pluies acides

Même non polluée, une pluie est acide et son pH est voisin de 5,6. Ceci s'explique par la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique dans l'eau de pluie selon l'équation :



Les deux principaux polluants acides des pluies sont l'acide nitrique HNO_3 et l'acide sulfurique H_2SO_4 . Or les rejets directs de ces deux substances dans l'atmosphère sont très faibles et ne peuvent en aucun cas justifier les ordres de grandeur des acidités citées ci-dessus.

L'acide sulfurique résulte de la dissolution dans l'eau du trioxyde de soufre SO_3 (réaction 2) provenant de la combustion du charbon et des fioul contenant du soufre S et l'acide nitrique résulte de la dissolution dans l'eau du dioxyde d'azote NO_2 (réaction 3) provenant de la réaction du diazote N_2 avec l'oxygène de l'air et se produisant dans les moteurs des véhicules à haute température.



1. Relever du texte les effets indésirables des pluies acides.

2. Les réactions (1), (2) et (3) sont-elles des réactions acide-base? Si oui préciser les couples acide/base mis en jeu.

3. En se référant au tableau des constantes d'acidité :

a) dire si l'acide nitrique et l'acide sulfurique sont des acides faibles ou des acides forts ;

b) exprimer la constante d'acidité du couple dioxyde de carbone dissous dans l'eau / ion hydrogénocarbonate.

4. La mesure du pH d'une eau de pluie polluée donne 4,2. Calculer le volume de dioxyde de carbone dissous par litre d'eau dans les conditions où le volume molaire des gaz est égal à 24 L.mol^{-1} .

Chapitre 8

pH DES SOLUTIONS AQUEUSES

OBJECTIFS

- 1/ Etablir une relation entre le pH d'une solution d'acide fort et de sa concentration molaire C.
- 2/ Etablir une relation entre le pH d'une solution de base forte et de sa concentration molaire C.
- 3/ Etablir une relation entre le pH d'une solution d'acide faible, sa concentration molaire C et la constante d'acidité K_a du couple acide/base correspondant.
- 4/ Etablir une relation entre le pH d'une solution de base faible, sa concentration molaire C et la constante d'acidité K_a du couple acide/base correspondant.

PRÉREQUIS

- * Calcul du logarithme décimal d'un nombre.
- * Utilisation d'un pH-mètre pour mesurer le pH d'une solution aqueuse.
- * Préparation d'une solution de titre connu à partir d'une solution mère.

PLAN

- I- pH d'une solution aqueuse
- II- pH d'une solution aqueuse d'un monoacide fort
- III- pH d'une solution aqueuse d'une monobase forte
- IV- pH d'une solution aqueuse d'un monoacide faible
- V- pH d'une solution aqueuse d'une monobase faible



S'il est vrai que pour la désinfection de l'eau d'une piscine la filtration est indispensable à l'obtention d'une eau claire et sans germes, elle n'est pas pour autant suffisante. Le traitement chimique est lui aussi indispensable pour obtenir une eau de bonne qualité chimique et bactériologique. Le traitement permet l'ajustement du pH pour obtenir une eau douce et la désinfection de l'eau pour détruire les bactéries, virus et champignons. Par ailleurs la lutte contre les algues permet d'éviter leur prolifération.

Pour un traitement efficace et une désinfection de l'eau d'une piscine réussie, le pH doit se situer entre 7,0 et 7,4.

Comment peut-on vérifier le pH d'une eau de piscine ?

Comment peut-on ajuster ce pH s'il n'est pas aux normes ?

I- pH D'UNE SOLUTION AQUEUSE

I-1/ Définition du pH

Pour caractériser l'acidité d'un milieu Soëren Soërensen, a introduit en 1909 une grandeur pratique, le **pH** qui est l'abréviation de l'expression "potentiel d'hydrogène".

Le pH est une grandeur sans unité exprimé par un nombre positif lié à la molarité des ions hydronium H_3O^+ d'une solution aqueuse. Il permet de caractériser l'acidité ou la basicité d'une solution aqueuse. Il est défini par la relation :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

qui est équivalente à:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}.$$

Cette relation n'est pas valable pour les solutions concentrées pour lesquelles la concentration molaire est supérieure à 10^{-1} mol.L⁻¹.

Exemples

a) Soit une solution aqueuse dans laquelle $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4}$ mol.L⁻¹ à 25°C, l'application de la définition donne:

$$\text{pH} = -\log 10^{-4}; \text{ soit pH} = 4.$$

b) Soit une solution aqueuse dans laquelle $[\text{OH}^-] = 2.10^{-2}$ mmol.L⁻¹ à 25°C, l'expression de la loi d'action de masse conduit à :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2.10^{-5}} = 5.10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

d'où :

$$\text{pH} = -\log 5.10^{-10} = 9,30.$$

c) Pour une solution de pH égal à 3,2 à 25°C, la concentration molaire en ions hydronium H_3O^+ est :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,2} = 6,3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

La concentration molaire en ions hydroxyde OH^- est :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{6,3.10^{-4}} = 1,58.10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Rappel de mathématiques

Pour tous réels positifs a et b, on a :

$$\log(a.b) = \log a + \log b$$

$$\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$$

$$\log a^b = b \log a$$

$$\log 10^b = b$$

$$\log 10 = 1$$

$$\log 1 = 0$$

$$\text{si : } \log a = b, \text{ alors } b = 10^a$$

I-2/ Relation entre la nature acido-basique d'une solution et son pH

a) Pour une solution neutre, on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-].$$

Comme

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$$

On en déduit que:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_e};$$

et par suite :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (K_e^{1/2})$$

soit :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{ pK}_e$$

b) Pour une solution acide, on a:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$$

soit

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > \sqrt{K_e}$$

et par suite :

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] < -\log (K_e^{1/2})$$

soit :

$$\text{pH} < \frac{1}{2} \text{ pK}_e.$$

c) Pour une solution aqueuse basique on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$$

soit

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < \sqrt{K_e}$$

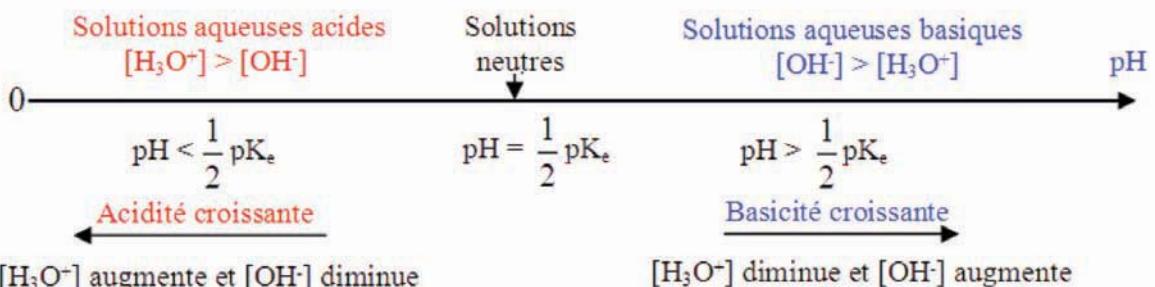
et par suite :

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] > -\log (K_e^{1/2})$$

soit :

$$\text{pH} > \text{pK}_e.$$

Les conclusions précédentes peuvent nous permettre de proposer l'échelle de pH suivante, valable à n'importe quelle température :



Remarque

Le pH d'une solution aqueuse dépend de la nature de cette solution et de sa température :

A 25°C le pK_e de l'eau vaut 14 en conséquence:

- a) le pH d'une solution neutre est égal à 7;
- b) le pH d'une solution acide est inférieur à 7;
- c) le pH d'une solution basique est supérieur à 7.

A 60°C le pK_e de l'eau vaut 13 en conséquence:

- a) le pH d'une solution neutre est égal à 6,5 ;
- b) le pH d'une solution acide est inférieur à 6,5 ;
- c) le pH d'une solution basique est supérieur à 6,5.

I-3/ Méthodes de mesure du pH d'une solution aqueuse

Deux méthodes sont utilisées dans la pratique pour mesurer le pH d'une solution aqueuse.

- a) Dans la première nous utilisons un papier indicateur universel de pH (**fig.1a**) qui nous permet d'avoir une valeur approximative du pH.
- b) Dans la seconde, nous utilisons un pH-mètre préalablement étalonné (**fig.1b**). Certains pH-mètres permettent de faire des mesures à cinq millièmes d'unité de pH près. Les pH-mètres courants indiquent des valeurs de pH au centième d'unité de pH.



(a)



(b)

Figure 1. Détermination expérimentale du pH :

a) par le papier indicateur universel de pH.

b) par le pH-mètre.

II- pH D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'UN MONOACIDE FORT

II-1/ Activité

Mesurer à l'aide d'un pH-mètre, le pH de quelques solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène de concentrations molaires respectives $5 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$ et $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (fig.2). Consigner les résultats obtenus dans le tableau suivant:

C (mol.L ⁻¹)	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}
pH _{mesuré}			



Figure 2. pH d'une solution de chlorure d'hydrogène $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'ionisation du chlorure d'hydrogène dans l'eau.
2. Dresser le tableau descriptif d'évolution de l'un des systèmes réalisés.
3. Etablir la relation qui existe entre la concentration molaire de l'acide fort et le pH.

II-2/ Interprétation

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

C (mol.L ⁻¹)	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}
pH _{mesuré}	2,30	2,70	4,00

Les équations chimiques à considérer sont :

a) l'ionisation propre de l'eau qui est une réaction limitée:



b) la réaction entre l'eau et le chlorure d'hydrogène est considérée comme une réaction pratiquement totale car le chlorure d'hydrogène est un acide fort :



En utilisant l'avancement volumique de la réaction, le tableau descriptif d'évolution du système est :

Equation chimique		$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L ⁻¹)			
Etat initial	0	C	Excès	0	$10^{-\frac{pK_e}{2}}$
Etat final	y_f	$C - y_f$	Excès	y_f	10^{-pH}

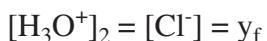
Les ions hydronium étant issus de la réaction (1) d'ionisation propre de l'eau et de la réaction (2) du chlorure d'hydrogène avec l'eau, on a donc:



Comme la réaction d'ionisation propre de l'eau libère autant d'ions hydronium que d'ions hydroxyde ($[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = [\text{OH}^-]_1$) alors :



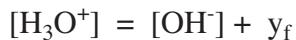
D'autre part, la réaction (2) de dissociation du chlorure d'hydrogène libère autant d'ions hydronium que d'ions chlorure, on a donc:



D'où:



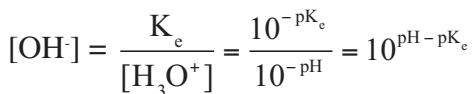
Comme les ions hydroxyde proviennent uniquement de la réaction (1), on peut alors écrire tout simplement :



L'application de la loi d'action de masse pour l'équation chimique (1) permet d'écrire :



soit

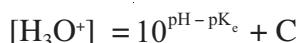


D'où:



L'acide étant fort, on a donc : $y_f = C$.

En conséquence :



$$C = [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{pH - pK_e} = 10^{-pH} - 10^{pH - pK_e} \quad (\text{I}).$$

Calculons $10^{-\text{pH}}$ et $10^{\text{pH} - \text{pK}_e}$ pour les solutions utilisées:

Concentration (mol.L ⁻¹)	5.10^{-3}	2.10^{-3}	10^{-4}
pH _{mesuré}	2,30	2,70	4,00
$10^{-\text{pH}}$	5.10^{-3}	2.10^{-3}	10^{-4}
$10^{\text{pH} - \text{pK}_e}$	2.10^{-12}	5.10^{-12}	10^{-10}

D'après ces calculs, on constate que le terme $10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$ qui représente la molarité des ions hydronium provenant de l'ionisation propre de l'eau, peut être considéré, pour les solutions envisagées, négligeable devant le terme $10^{-\text{pH}}$ qui représente la molarité des ions hydronium présents dans la solution.

D'une manière générale, pour pouvoir négliger x devant y il suffit d'admettre que : $\frac{x}{y} \leq 0,05$.

Appliquons cette approximation à la relation (I) précédente pour déterminer les valeurs du pH permettant de négliger $10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$ devant $10^{-\text{pH}}$ afin d'obtenir une relation plus simple.

$$\frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}}{10^{-\text{pH}}} \leq 0,05$$

Soit :

$$10^{2\text{pH}-\text{pK}_e} \leq 5.10^{-2}$$

D'où :

$$2\text{pH} - \text{pK}_e \leq -2 + \log 5$$

Soit : $\text{pH} \leq 6,35$.

En conséquence, pour des solutions d'acides forts de concentration C et de pH inférieur à 6 environ, on a la relation :

$$\mathbf{C = 10^{-pH}}$$

soit :

$$\mathbf{pH = - log C.}$$

Pour une solution d'acide fort, quand on pourra négliger les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau, la relation entre le pH et la concentration C de l'acide est :

$$\mathbf{C = 10^{-pH}} ; \text{ soit : } \mathbf{pH = - log C.}$$

Remarques

1. Le raisonnement est analogue pour tous les monoacides forts pour lesquels $C > 10^{-6}$ mol.L⁻¹ et le pH est inférieur à six.

2. Dans le cas où la solution est extrêmement diluée ($C < 10^{-6}$ mol.L⁻¹ et le pH est supérieur à six), les ions H₃O⁺ et OH⁻ provenant de l'ionisation de l'eau ne sont plus négligeables devant ceux qui proviennent de la réaction (2); la relation précédente (pH = - log C) n'est plus valable. Ce cas est évidemment hors programme.

III- pH D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'UNE MONOBASE FORTE

III-1/ Activité

Mesurer à l'aide d'un pH-mètre, le pH de quelques solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium de concentrations molaires respectives 10^{-2} , 5.10^{-3} et 2.10^{-4} mol.L⁻¹ (**fig.3**).

Consigner les résultats des mesures dans le tableau suivant :

C (mol.L ⁻¹)	10^{-2}	5.10^{-3}	2.10^{-4}
pH _{mesuré}			



Figure 3. pH d'une solution d'hydroxyde de sodium 5.10^{-3} M.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dissociation de l'hydroxyde de sodium.
2. Dresser le tableau descriptif d'évolution de l'un des systèmes réalisés.
3. Etablir la relation qui existe entre la concentration molaire de la base forte et le pH.

III-2/ Interprétation

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

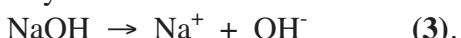
C (mol.L ⁻¹)	10^{-2}	5.10^{-3}	2.10^{-4}
pH _{mesuré}	12,00	11,70	10,30

Les équations chimiques à considérer sont :

a) l'ionisation propre de l'eau qui est une réaction limitée :



b) La réaction entre l'eau et l'hydroxyde de sodium qui est considérée comme une réaction pratiquement totale car l'hydroxyde de sodium est une base forte :



En utilisant l'avancement volumique de la réaction, le tableau descriptif d'évolution du système est :

Equation chimique		$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$		
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L ⁻¹)		
Etat initial	0	C	0	$10^{-\frac{\text{pK}_e}{2}}$
Etat final	y_f	$C - y_f$	y_f	$10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$

Les ions hydroxyde étant issus de la réaction de dissociation de l'eau (**1**) et de la réaction entre l'eau et l'hydroxyde de sodium (**3**), on a donc :

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_1 + [\text{OH}^-]_3$$

Comme la réaction d'ionisation de l'eau libère autant d'ions hydronium que d'ions hydroxyde et que les ions hydronium proviennent uniquement de la réaction (**1**), on a :

$$[\text{OH}^-]_1 = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

D'où:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pH}} + [\text{OH}^-]_3$$

D'autre part, la réaction (**3**) libère autant d'ions hydroxyde que d'ions sodium, on a donc :

$$[\text{OH}^-]_3 = [\text{Na}^+] = y_f$$

D'où :

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pH}} + y_f$$

D'après l'expression du produit ionique de l'eau :

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$$

On en déduit :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-\text{pK}_e}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$$

En conséquence :

$$10^{\text{pH}-\text{pK}_e} = 10^{-\text{pH}} + y_f$$

La base étant forte, on a donc $y_f = C$.

D'où :

$$10^{\text{pH}-\text{pK}_e} = 10^{-\text{pH}} + C$$

Soit :

$$C = 10^{\text{pH}-\text{pK}_e} - 10^{-\text{pH}} \quad (\text{II})$$

Calculons 10^{pH-pK_e} et 10^{-pH} pour les solutions considérées :

Concentration (mol.L ⁻¹)	10 ⁻²	5.10 ⁻³	2.10 ⁻⁴
pH _{mesuré}	12,0	11,7	10,3
10 ^{-pH}	10 ⁻¹²	2.10 ⁻¹¹	5.10 ⁻¹¹
10 ^{pH - pK_e}	10 ⁻²	5.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴

D'après ces calculs, on constate que le terme 10^{-pH} qui représente la molarité des ions hydroxyde provenant de l'ionisation propre de l'eau, peut être considéré, pour les solutions envisagées, comme négligeable devant le terme 10^{pH-pK_e} qui représente la molarité des ions hydroxyde présents dans la solution.

Appliquons cette approximation à la relation (II) précédente pour déterminer les valeurs du pH permettant de négliger 10^{-pH} devant 10^{pH-pK_e} afin d'obtenir une relation plus simple.

Soit :

$$\frac{10^{-pH}}{10^{pH-pK_e}} \leq 0,05$$

D'où :

$$10^{pK_e - 2pH} \leq 5.10^{-2}$$

$$pK_e - 2pH \leq -2 + \log 5$$

Soit :

$$pH \geq 7,65 .$$

En conséquence, pour des solutions de bases fortes de concentration C et de pH supérieur à 8, on a la relation :

$$C = 10^{pH-pK_e}$$

soit :

$$pH = pK_e + \log C.$$

Pour une solution de base forte, quand on pourra négliger les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau, la relation entre le pH et la concentration C de la base est :

$$C = 10^{pH-pK_e} ; \quad \text{soit : } \quad pH = pK_e + \log C.$$

Remarques

a) Le raisonnement est analogue pour toutes les monobases fortes pour lesquelles $C > 10^{-6}$ mol.L⁻¹ et le pH est supérieur à huit.

b) Dans le cas où la solution est extrêmement diluée ($C < 10^{-6}$ mol.L⁻¹ et le pH est inférieur à huit), les ions H₃O⁺ et les ions OH⁻ provenant de l'ionisation propre de l'eau ne sont plus négligeables devant ceux issus de l'ionisation de la base et la relation précédente (pH = pK_e + log C) n'est plus valable. Ce cas est évidemment hors programme.

IV- pH D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'UN MONOACIDE FAIBLE

IV-1/ Activité

1. En utilisant la même démarche que dans les paragraphes précédents, établir la relation qui existe entre la concentration molaire C de l'acide éthanoïque et le pH.

2. Appliquer la relation trouvée pour calculer le pH d'une solution d'acide éthanoïque de concentration égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et vérifier la valeur trouvée à celle donnée par l'expérience.

IV-2/ Interprétation

Pour la solution d'acide éthanoïque, les équations chimiques à considérer sont :

a) la dissociation propre de l'eau qui est une réaction limitée:



b) La réaction entre l'eau et l'acide éthanoïque qui est une réaction limitée car l'acide est faible:



En utilisant l'avancement volumique de la réaction, le tableau descriptif d'évolution du système est :

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L^{-1})			
initial	0	C	excès	0	$\frac{-\text{pK}_e}{10^2}$
final	y_f	$C - y_f$	excès	y_f	$10^{-\text{pH}}$

Les ions hydronium étant issus de la réaction de dissociation de l'eau (1) et de la réaction entre l'eau et l'acide éthanoïque (4), on a donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_4$$

Comme la réaction d'ionisation de l'eau libère autant d'ions hydronium que d'ions hydroxyde ($[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = [\text{OH}^-]_1$) alors :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_4 .$$

Les ions hydroxyde étant issus uniquement de la réaction (1), on peut alors écrire tout simplement :



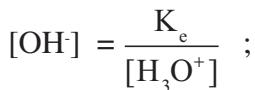
D'autre part, la réaction (4) de dissociation de l'acide éthanoïque libère autant d'ions hydronium que d'ions éthanoate, on a donc:



d'où:



D'après la loi d'action de masse appliquée à la réaction d'ionisation propre de l'eau, on trouve:



L'acide étant faible, on a donc $y_f = \tau_f \cdot C$; où τ_f est l'avancement final de la réaction d'ionisation de l'acide dans l'eau. En conséquence:

$$10^{-\text{pH}} = \frac{10^{-\text{pK}_e}}{10^{-\text{pH}}} + \tau_f \cdot C = 10^{\text{pH}-\text{pK}_e} + \tau_f \cdot C \quad (\text{III})$$

D'après la loi d'action de masse appliquée à la réaction (4) on a :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Soit :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+](\tau_f \cdot C)}{(C - \tau_f \cdot C)} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+](\tau_f \cdot C)}{C(1 - \tau_f)} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]\tau_f}{1 - \tau_f}$$

Pour des solutions d'acides faiblement ionisés et telles que τ_f est négligeable devant 1 ($\tau_f < 0,05$) la relation précédente devient :

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]. \tau_f;$$

donc:

$$\tau_f = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{\text{pH}-\text{pK}_a}.$$

En portant l'expression de τ_f dans (III), on obtient:

$$10^{-\text{pH}} = 10^{\text{pH}-\text{pK}_e} + C \cdot 10^{\text{pH}-\text{pK}_a} \quad (\text{IV})$$

Pour les solutions de $\text{pH} < 6$, on peut négliger le terme $10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$, qui représente les ions hydronium provenant de l'ionisation propre de l'eau, devant $10^{-\text{pH}}$ alors la relation (IV) devient :

$$10^{-\text{pH}} = C \cdot 10^{\text{pH}-\text{pK}_a}$$

En conséquence, on a la relation :

$$C = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{\text{pH}-\text{pK}_a}} = 10^{-2\text{pH}+\text{pK}_a}$$

soit :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C) \quad (\text{V}).$$

Pour une solution d'acide faible, quand on pourra négliger les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau et lorsque l'acide est faiblement ionisé, la relation entre le pH et la concentration C de l'acide est : $C = 10^{-2\text{pH}+\text{pK}_a}$; soit : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$.

Appliquons cette relation à la solution proposée dans l'activité:

Pour la solution d'acide éthanoïque 10^{-2} M , le pH est égal à :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C) = \frac{1}{2} (4,75 + 2) = 3,37.$$

L'expérience donne un pH de 3,40 (**fig.4**), la valeur trouvée rejoint approximativement la valeur calculée.



Figure 4. Mesure du pH de la solution d'acide éthanoïque 10^{-2} M

Exercice d'entraînement

Enoncé

Déterminer la concentration d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium NH_4Cl sachant que son pH égal à 5,6 et que le pK_a du couple acide/base correspondant vaut 9,25.

Solution

La réaction de dissolution et de dissociation ionique du chlorure d'ammonium NH_4Cl est une réaction totale. L'équation chimique correspondante est :



Or l'ion chlorure Cl^- est une base inerte et l'ion ammonium NH_4^+ , acide conjugué de l'ammoniac NH_3 , est un acide faible. On a donc :



Le milieu réactionnel est aussi le siège de la réaction d'ionisation propre de l'eau:



La concentration des ions hydronium est :

$$10^{-\text{pH}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_I + [\text{H}_3\text{O}^+]_S = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3]_S.$$

Pour les solutions de $\text{pH} < 6$ on peut négliger les ions hydronium provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux libérés par l'acide faible NH_4^+ .

D'où :

$$10^{-\text{pH}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_S = [\text{NH}_3].$$

D'après le tableau descriptif d'évolution du système :

Equation chimique		NH_4^+	$+$	H_2O	\rightleftharpoons	NH_3	$+$	H_3O^+
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L^{-1})						
initial	0	C		excès	0			$10^{-\frac{\text{pK}_a}{2}}$
final	y_f	$C - y_f$		excès	y_f			$10^{-\text{pH}}$

On peut noter que : $10^{-\text{pH}} = y_f$.

Comme l'acide est faible : $y_f = \tau_f \cdot C$;

d'où :

$$10^{-\text{pH}} = \tau_f \cdot C = [\text{NH}_3] \quad (VI).$$

D'après la loi d'action de masse appliquée à la réaction (5) des ions ammonium avec l'eau on a :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{[H_3O^+](\tau_f \cdot C)}{(C - \tau_f \cdot C)} = \frac{[H_3O^+](\tau_f \cdot C)}{C(1 - \tau_f)} = \frac{[H_3O^+] \tau_f}{1 - \tau_f} .$$

$$(1 - \tau_f) K_a = \tau_f [H_3O^+] \quad (\text{VII})$$

soit :

$$\tau_f = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} = \frac{10^{-pK_a}}{10^{-pK_a} + 10^{-pH}} = \frac{1}{1 + 10^{pK_a - pH}} = \frac{1}{1 + 10^{9,25 - 5,6}} = \frac{1}{1 + 10^{3,65}} = 2,24 \cdot 10^{-4} .$$

Le taux d'avancement final τ_f est très petit devant 1, l'équation (VII) peut être écrite d'une manière plus simple:

$$K_a = \tau_f [H_3O^+]$$

soit :

$$\tau_f = \frac{K_a}{[H_3O^+]} = 10^{pH - pK_a}$$

En remplaçant τ_f par sa valeur dans l'équation (VI), on obtient :

$$10^{-pH} = 10^{pH - pK_a} \cdot C$$

d'où :

$$C = \frac{10^{-pH}}{10^{pH - pK_a}} = 10^{-2}^{pH + pK_a}$$

Numériquement, on a :

$$C = 10^{-11,2 + 9,25} = 10^{-1,95} = 1,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} .$$

V- pH D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'UNE MONOBASE FAIBLE

V-1/ Activité

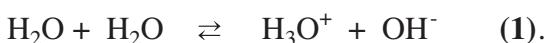
Mesurer, à l'aide d'un pH-mètre, le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 et d'une solution aqueuse d'éthanoate de sodium CH_3CO_2Na de même concentration égale à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Retrouver ces valeurs de pH par le calcul.

V-2/ Interprétation

Pour la solution aqueuse d'ammoniac, les équations chimiques à considérer sont :

a) la dissociation propre de l'eau qui est une réaction limitée:



b) La réaction entre l'eau et l'ammoniac est une réaction limitée car l'ammoniac est une base faible:



En utilisant l'avancement volumique de la réaction, le tableau descriptif d'évolution du système est:

Equation chimique		NH ₃	+	H ₂ O	\rightleftharpoons	NH ₄ ⁺	+	OH ⁻
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L ⁻¹)						
initial	0	C		excès		0		$10^{-\frac{pK_e}{2}}$
final	y _f	C - y _f		excès		y _f		10^{pH-pK_e}

Les ions hydroxyde étant issus de la réaction (1) d'ionisation propre de l'eau et de la réaction (6) entre l'eau et la base NH₃, on a donc :

$$[OH^-] = [OH^-]_1 + [OH^-]_6$$

Comme la réaction d'ionisation de l'eau libère autant d'ions hydronium que d'ions hydroxyde ($[H_3O^+]_1 = [OH^-]_1 = [H_3O^+]$) alors :

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [OH^-]_6$$

D'autre part, la réaction (6) libère autant d'ions hydroxyde que d'ions ammonium, on a donc:

$$[OH^-]_6 = [NH_4^+]_6 = y_f$$

D'où :

$$[OH^-] = [H_3O^+] + y_f$$

Les ions hydronium proviennent tous de l'ionisation de l'eau. D'après l'expression du produit ionique de l'eau: $[H_3O^+].[OH^-] = K_e$.

On en déduit :

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{pH-pK_e}$$

En conséquence :

$$[OH^-] = 10^{-pH} + y_f = 10^{pH-pK_e}$$

La base NH₃ étant faible, on a donc $y_f = \tau_f$. C où τ_f est le taux d'avancement final de la réaction d'ionisation de l'ammoniac dans l'eau. En remplaçant y_f par sa valeur dans l'expression précédente on obtient :

$$10^{-pH} + \tau_f \cdot C = 10^{pH-pK_e} \quad (\text{VIII}).$$

D'après la loi d'action de masse appliquée à la réaction (6), on a :

$$K_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$K_b = \frac{[OH^-](\tau_f \cdot C)}{C(1-\tau_f)} = \frac{[OH^-]\tau_f}{1-\tau_f} = \frac{10^{pH-pK_e} \cdot \tau_f}{1-\tau_f}.$$

Pour des solutions de bases faiblement ionisées, de taux d'avancement final τ_f petit devant 1 ($\tau_f < 0,05$), la relation précédente s'écrit plus simplement :

$$K_b = 10^{pH-pK_e} \cdot \tau_f;$$

$$\text{soit : } \tau_f = \frac{K_b}{10^{pH-pK_e}}$$

Comme on a : $K_a \cdot K_b = K_e$, on en déduit :

$$\tau_f = \frac{\frac{k_e}{k_a}}{10^{pH-pK_e}} = \frac{10^{pK_a-pK_e}}{10^{pH-pK_e}} = 10^{pK_a-pH}$$

En portant l'expression de τ_f dans (VIII) on obtient :

$$10^{-pH} + 10^{pK_a-pH} \cdot C = 10^{pH-pK_e}.$$

Pour les solutions de pH supérieur à 8, on peut négliger 10^{-pH} devant 10^{pH-pK_e} .

La relation précédente devient :

$$10^{pK_a-pH} \cdot C = 10^{pH-pK_e}.$$

On obtient finalement :

$$C = \frac{10^{pH-pK_e}}{10^{pK_a-pH}} = 10^{2pH-pK_e-pK_a}$$

soit :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a + \log C).$$

Pour une solution de base faible, quand on pourra négliger les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau et lorsque la base est faiblement ionisée, la relation entre le pH et la concentration C de la base est :

$$C = 10^{2pH-pK_e-pK_a}; \quad \text{soit : } pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a + \log C).$$

Appliquons cette relation aux solutions proposées dans l'activité :

Pour la solution d'ammoniac $5 \cdot 10^{-3}$ M, on a:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a + \log C) = \frac{1}{2} (14 + 9,25 - 3 + \log 5) = 10,47$$

Pour la solution d'éthanoate de sodium $5 \cdot 10^{-3}$ M, le pH calculé est :

$$pH = \frac{1}{2} (14 + 4,75 - 3 + \log 5) = 8,22.$$

L'expérience donne un pH de 10,50 pour la solution d'ammoniac et 8,25 pour la solution d'éthanoate de sodium ; les valeurs trouvées rejoignent approximativement les valeurs calculées.



Mesure du pH de la solution d'ammoniac $5 \cdot 10^{-3}$ M



Mesure du pH de la solution d'éthanoate de sodium $5 \cdot 10^{-3}$ M

FICHE EXPERIMENTALE

I/ OBJECTIF

Etablir expérimentalement la relation entre le pH d'une solution d'un acide (ou d'une base) et la concentration C de l'acide (ou de la base).

II/ PREMIERE EXPERIENCE A REALISER

A partir d'une solution aqueuse (S_0) de chlorure d'hydrogène de concentration molaire $C_0 = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ préparer, par dilutions successives, les solutions suivantes :

(S_1), (S_2), (S_3), (S_4), (S_5) et (S_6) de concentrations respectives $C_1 = 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $C_2 = 10^{-4}$ mol.L⁻¹, $C_3 = 10^{-5}$ mol.L⁻¹, $C_4 = 10^{-6}$ mol.L⁻¹, $C_5 = 10^{-7}$ mol.L⁻¹ et $C_6 = 10^{-8}$ mol.L⁻¹.

A l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné mesurer le pH de chacune des solutions et consigner les résultats dans le tableau suivant :

<i>Solution</i>	(S_0)	(S_1)	(S_2)	(S_3)	(S_4)	(S_5)	(S_6)
C (mol.L ⁻¹)	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
$-\log C$	2	3	4	5	6	7	8
pH							

III/ PREMIER TRAVAIL A EFFECTUER

1. Tracer, sur un papier millimétré, la courbe pH = f(-logC).

2. a) Délimiter l'intervalle de valeurs dans lequel le pH d'une solution de chlorure d'hydrogène est une fonction linéaire de - logC.

b) En utilisant la courbe, déterminer dans cet intervalle l'expression : pH = f(-logC).

IV/ 2^{ème} EXPERIENCE A REALISER

A partir d'une solution aqueuse (S'_0) d'acide éthanoïque de concentration molaire $C_0 = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ préparer, par dilutions successives, les solutions suivantes :

(S'_1), (S'_2), (S'_3), (S'_4), (S'_5) et (S'_6) de concentrations respectives $C_1 = 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $C_2 = 10^{-4}$ mol.L⁻¹, $C_3 = 10^{-5}$ mol.L⁻¹, $C_4 = 10^{-6}$ mol.L⁻¹, $C_5 = 10^{-7}$ mol.L⁻¹ et $C_6 = 10^{-8}$ mol.L⁻¹.

A l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné mesurer le pH de chacune des solutions et consigner les résultats dans le tableau suivant :

<i>Solution</i>	(S'_0)	(S'_1)	(S'_2)	(S'_3)	(S'_4)	(S'_5)	(S'_6)
C (mol.L ⁻¹)	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
$-\log C$	2	3	4	5	6	7	8
pH							

V/ 2^{ème} TRAVAIL A EFFECTUER

1. Tracer, sur le même papier millimétré, la courbe pH = f(-logC).

2. Délimiter l'intervalle de valeurs de C pour lequel le pH est une fonction affine de -logC. Chercher, dans cet intervalle, l'expression : pH = f(-logC).

3. Les valeurs des coefficients directeurs des deux portions rectilignes des deux courbes obtenues sont-elles en accord avec les équations théoriques de calcul du pH pour un acide fort et pour un acide faible ?

EXERCICE RESOLU

Enoncé

On donne les constantes d'acidité des couples acide/base suivants:



Le pH d'une solution aqueuse de benzoate de sodium $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$ de concentration molaire C est égal à 8,1.

1. Chercher la concentration molaire C de la solution de benzoate de sodium.

2. Le pH d'une solution aqueuse de cyanure de sodium NaCN est-il supérieur ou inférieur à celui d'une solution de benzoate de sodium de même concentration ?

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION	SOLUTION																								
<ul style="list-style-type: none"> - Ecrire les équations chimiques d'ionisation propre de l'eau et de la réaction de l'eau avec la base $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$. <ul style="list-style-type: none"> - Montrer que τ_f est négligeable devant l'unité. 	<p>1/ Les équations chimiques à considérer sont :</p> $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \quad (1).$ <p>et</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} \quad (2).$ $[\text{OH}^-] = \frac{\text{K}_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_e}$ <p>Dressons le tableau descriptif d'évolution du système :</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Équation chimique</th> <th colspan="5">$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^-$</th> </tr> <tr> <th>État du système</th> <th>Avancement volumique</th> <th colspan="4">Concentration (mol.L⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>initial</td> <td>0</td> <td>C</td> <td>Excès</td> <td>0</td> <td>$10^{-\text{pK}_e/2}$</td> </tr> <tr> <td>final</td> <td>y_f</td> <td>C-y_f</td> <td>Excès</td> <td>y_f</td> <td>$10^{\text{pH} - \text{pK}_e}$</td> </tr> </tbody> </table> <p>Pour le couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ la constante d'acidité est :</p> $\text{Ka}_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+](C - y_f)}{(y_f)} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+](1 - \tau_f) \cdot C}{(\tau_f C)}$ $= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+](1 - \tau_f)}{\tau_f}$ <p>Soit : $\tau_f = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + \text{Ka}_1} = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pH}} + 10^{-\text{pK}_a_1}} = \frac{10^{-8,1}}{10^{-8,1} + 10^{-4,2}} \approx 10^{-4}$;</p> <p>est donc négligeable devant 1; d'où :</p> $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-] = C(1 - \tau_f) \approx C.$	Équation chimique	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^-$					État du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L ⁻¹)				initial	0	C	Excès	0	$10^{-\text{pK}_e/2}$	final	y _f	C-y _f	Excès	y _f	$10^{\text{pH} - \text{pK}_e}$
Équation chimique	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^-$																								
État du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L ⁻¹)																							
initial	0	C	Excès	0	$10^{-\text{pK}_e/2}$																				
final	y _f	C-y _f	Excès	y _f	$10^{\text{pH} - \text{pK}_e}$																				

- Appliquer la relation entre le pH et la concentration C d'une monobase faiblement ionisée.

- Utiliser la relation:

$$10^a \cdot 10^b = 10^{a+b}.$$

2/ La dissolution du cyanure de potassium dans l'eau libère des ions sodium Na^+ et des ions cyanure CN^- selon la réaction :



L'ion sodium est un acide inerte et l'ion cyanure CN^- est une base faible qui réagit avec l'eau selon :



D'après l'expression qui permet de calculer la concentration C établie dans la première question on a :

- pour une solution de benzoate de sodium de concentration C_1 , le pH est tel que :

$$\text{pH}_1 = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_e + \text{pKa}_1 + \log C_1)$$

- pour une solution de cyanure de sodium de concentration C_2 , le pH est tel que :

$$\text{pH}_2 = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_e + \text{pKa}_2 + \log C_2)$$

Si $C_1 = C_2$:

$$2 \text{pH}_1 - \text{pKa}_1 = 2 \text{pH}_2 - \text{pKa}_2;$$

$$\text{soit : pKa}_2 - \text{pKa}_1 = 2 \text{pH}_2 - 2 \text{pH}_1.$$

Comme : $\text{pKa}_2 > \text{pKa}_1$, alors $\text{pH}_2 > \text{pH}_1$.

Or :

$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_1 + [\text{OH}^-]_2$. Comme le pH de la solution est supérieur à 8, donc $[\text{OH}^-]_1$ est négligeable devant $[\text{OH}^-]_2$.

$$\text{D'où : } [\text{OH}^-]_2 = [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}] = 10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$$

En portant $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}] = 10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$ et $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-] \approx C$

dans l'expression de Ka_1 , on obtient :

$$\text{Ka}_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].C}{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}} = \frac{10^{-\text{pH}}.C}{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}}$$

$$C = \text{Ka}_1 \cdot 10^{2\text{pH}-2\text{pK}_e} = 6,5 \cdot 10^{-2,8} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

L'ESSENTIEL DU COURS

Le pH est une grandeur exprimée par un nombre positif lié à la molarité des ions hydronium H_3O^+ d'une solution aqueuse. Il est défini par la relation :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

- Pour une solution neutre: $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_e$.
- Pour une solution acide: $\text{pH} < \frac{1}{2} \text{pK}_e$.
- une solution basique: $\text{pH} > \frac{1}{2} \text{pK}_e$.
- Pour une solution d'acide ou de base, les relations suivantes permettent de calculer le pH si on connaît la concentration molaire C de la solution et réciproquement

Nature de la solution	Calcul du pH	Calcul de C (mol.L^{-1})	Validité des expressions
acide fort	$\text{pH} = -\log C$	$C = 10^{-\text{pH}}$	$\text{pH} < 6$
base forte	$\text{pH} = \text{pK}_e + \log C$	$C = 10^{\text{pH} - \text{pK}_e}$	$\text{pH} > 8$
acide faible	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C)$	$C = 10^{\text{pK}_a - 2 \text{pH}}$	pH < 6 pour les solutions acides faiblement ionisés
base faible	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C)$	$C = 10^{2 \text{pH} - \text{pK}_e - \text{pK}_a}$	pH > 8 pour les bases faiblement ionisées

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

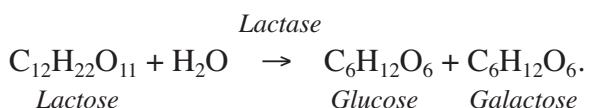
L'ACIDE LACTIQUE

Le lait recueilli après la traite, même réalisée dans des conditions d'hygiène satisfaisantes, contient toujours des microorganismes.

En raison de la température du lait, de sa teneur élevée en eau (87,5%), de ses éléments nutritifs et de son pH proche de la neutralité (6,6 à 6,8) de nombreuses bactéries y trouvent des conditions favorables à leur développement. Celui-ci ne commence que dans les 3 ou 4 heures qui suivent la traite lorsque le lait est maintenu à température ambiante.

Lorsque le lait est maintenu entre 20°C et 40°C, ce sont habituellement les bactéries mésophiles qui se multiplient. Parmi celles-ci les bactéries lactiques, en particulier celles du genre Streptococcus, constituent habituellement la flore naturelle majeure du lait.

Le lactose, principal sucre du lait (49 g.L⁻¹) est un substrat de fermentation pour les bactéries lactiques. En présence de lactase (lactate déshydrogénase), enzyme sécrétée par les bactéries lactiques, le lactose est hydrolysé en glucose et galactose :



Le glucose est ensuite transformé en acide pyruvique, par l'ensemble des réactions de la glycolyse dans la cellule alors que le galactose est excrété hors de la cellule. Enfin l'acide pyruvique est transformé en acide lactique : CH₃-CHOH-COOH.

Le lait s'acidifie par formation d'acide lactique ($\text{pK}_a = 3,8$). Lorsque le pH atteint 4,6, les caséines du lait précipitent ce qui entraîne la coagulation du lait.

Le maintien du lait au froid a essentiellement pour but d'arrêter le développement des microorganismes. Il ne peut ni améliorer la qualité initiale du lait ni entraîner la mort des bactéries. Dès que la température est abaissée au voisinage de 10°C la croissance de certains microorganismes est fortement ralentie. A la température de 4°C elle est arrêtée. C'est le cas des bactéries lactiques, responsables de l'acidification.

Questions

- 1/ Ecrire l'équation chimique d'ionisation de l'acide lactique dans l'eau.
- 2/ Déterminer la concentration de l'acide lactique dans le lait lorsqu'il coagule.
- 3/ Quelles précaution faut-il prendre pour éviter la coagulation du lait ?

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1/ Si la concentration en ion hydroxyde d'une solution aqueuse est égale à 10^{-4} mol.L⁻¹, le pH de cette solution est :

- a) égal à 4 ;
- b) égal à 10.
- c) supérieur à 10.

2/ L'expression du pH d'une solution aqueuse de base faiblement ionisée de concentration C et de pH supérieure à 8 est :

- a) $pK_e + \log C$;
- b) $\frac{1}{2} (pK_b + \log C)$;
- c) $\frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C)$.

3/ L'expression du pH d'une solution aqueuse d'acide faiblement ionisé de concentration C et de pH inférieure à 6 est :

- a) $pK_a - \log C$;
- b) $\frac{1}{2} (pK_a + \log C)$;
- c) $\frac{1}{2} (pK_a - \log C)$.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1/ Pour une solution aqueuse d'acide fort on considère comme négligeable la concentration molaire de l'acide devant celle de sa base conjuguée.

2/ Dans une solution de base forte de concentration molaire égale à 10^{-2} mol.L⁻¹, la concentration molaire des ions hydroxyde est négligeable devant celle des ions hydronium.

3/ Dans une solution d'acide faible de pH égal à 6,8 la concentration molaire des ions hydroxyde OH⁻ est négligeable devant celle des ions hydronium H₃O⁺.

4/ La relation $pH = pK_e + \log C$ donnant le pH d'une solution aqueuse de base forte n'est pas toujours valable.

5/ Pour une même concentration, la base la plus forte est celle qui a le pH le plus faible.

6/ A même pH, l'acide le plus fort est celui qui a la concentration la plus faible.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

Le pH d'une eau minérale est égal à 6,3.

Calculer les concentrations molaires des ions hydronium H_3O^+ et des ions hydroxyde OH^- dans cette eau minérale.

Exercice n°2

La concentration molaire des ions hydronium d'un échantillon de sang est égale à $4,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

1/ Calculer la concentration molaire des ions hydroxyde OH^- dans cet échantillon.

2/ Cet échantillon est-il acide, basique ou neutre ?

Exercice n°3

On donne à 8°C , $\text{pK}_e = 14,6$ et à 60°C , $\text{pK}_e = 13,0$.

1/ Déterminer le pH de l'eau pure à 8°C . A cette température l'eau est-elle acide, basique ou neutre ?

2/ A 60°C , le pH d'une solution aqueuse est égal à 6,8. Cette solution est-elle neutre, acide ou basique ?

Exercice n°4

En précisant les approximations utilisées, calculer à 25°C le pH des solutions aqueuses suivantes:

1/ solution de chlorure d'hydrogène de concentration molaire égale à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

2/ solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire égale à $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°5

Le pK_a de l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est égal à 4,8 et celui de l'acide hypochloreux HClO est égal à 7,5.

On considère deux solutions (S_1) d'acide éthanoïque et (S_2) d'acide hypochloreux de même concentration molaire. Le pH de (S_1) est égal à 2,87, le pH de (S_2) est égal à 4,25.

1/ Calculer la concentration molaire initiale des deux solutions d'acide.

2/ Calculer les taux d'avancement final de la réaction de chacun des deux acides avec l'eau.

3/ Comparer la force des deux acides d'après:

a) les valeurs des constantes d'acidité;

b) les valeurs du taux d'avancement final de la réaction de chacun des deux acides avec l'eau.

Exercice n°6

On dissous du chlorure d'hydrogène gaz dans assez d'eau pour obtenir 200 cm^3 de solution.

La mesure du pH donne $\text{pH} = 3,5$.

1/ Calculer la concentration molaire de toutes les entités présentes autre que l'eau et la concentration molaire de la solution en chlorure d'hydrogène.

2/ Déterminer la quantité de chlorure d'hydrogène dissoute.

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHESE

Exercice n°7

1/ On a préparé une solution d'acide monochloroéthanoïque $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ de pH égal à 2,1. Le couple acide monochloroéthanoïque/ion monochloroéthanoate ($\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}/\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$) est caractérisé par un pK_a égal à 2,9.

- Calculer la concentration des entités chimiques autres que l'eau présentes dans cette solution.
 - Déduire des résultats précédents la concentration molaire initiale de cet acide.
 - Quel volume d'eau faut-il ajouter à 100 mL de la solution précédente pour obtenir une solution de pH égal à 2,9?
- 2/ Une solution d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ de concentration $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a un pH égal à 3.
- Montrer que l'acide éthanoïque est un acide faible.
 - Calculer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.
- 3/ A 10 mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration molaire $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 15 mL d'une solution d'éthanoate de sodium de concentration molaire $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH du mélange obtenu est égal à 4,7.
- Calculer la concentration de chaque entité chimique présente dans la solution.
 - En déduire le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$.
- 4/ Déterminer la constante d'équilibre relative à la réaction entre l'acide monochloroéthanoïque et l'ion éthanoate. Conclure.

Exercice n°8

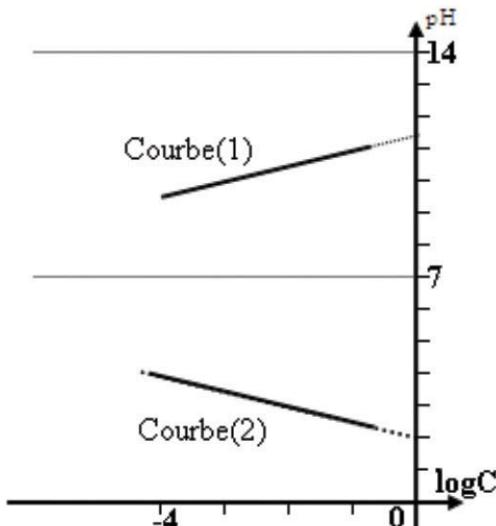
On considère une solution aqueuse (S_{B_0}) d'une base faible B et une solution aqueuse (S_{A_0}) d'un acide faible AH de même concentration C_o .

On prépare des solutions (S_i) et (S_j) en diluant respectivement (S_{B_0}) et (S_{A_0}) n fois.

Les mesures du pH pour différentes concentrations C des solutions (S_i) et ceux de (S_j) ont permis d'obtenir le graphe ci-contre :

Soit pK_{a_1} le pK_a du couple BH^+/B et pK_{a_2} celui du couple AH/A^- .

On néglige les ions dus à l'ionisation propre de l'eau.



- 1/ Décrire le protocole expérimental qui permet de diluer n fois chacune des solutions précédentes.

- 2/ a) Montrer que l'expression du pH de AH lorsqu'il est faiblement ionisé est de la forme :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a_2} - \log C).$$

b) Montrer que l'expression du pH de (B) lorsqu'elle est faiblement ionisée est de la forme :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C).$$

c) Déduire du graphe la valeur de pK_a et de pK_e . Comparer la force des acides et des bases des couples BH^+/B et AH/A^- .

3/ Si on continue à diluer les solutions de B et de AH les courbes précédentes restent-elles vérifiées? Justifier.

Exercice n°9

On considère trois solutions aqueuses (S_1), (S_2) et (S_3) obtenues respectivement par dissolution des acides A_1 , A_2 et A_3 , toutes trois à 10^{-3} mol.L⁻¹. La mesure, dans un ordre quelconque, du pH de ces trois solutions a donné les valeurs: 3,0, 3,6 et 6,1. La constante d'acidité du couple A_1/B_1 vaut $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$; le pK_a du couple A_3/B_3 vaut $\text{pK}_a = 9,2$.

1/ Calculer le pK_a du couple A_1/B_1 . A_1 est-il plus fort ou plus faible que A_3 ? Justifier.

2/ Attribuer à chacune des solutions son pH. Justifier.

3/ Que peut-on dire de la force de l'acide A_2 ? Justifier.

4/ Classer les bases conjuguées B_1 , B_2 et B_3 de ces acides par basicité croissante.

Exercice n°10

On dispose de deux solutions:

- (S_1) : solution aqueuse d'un acide HA_1 de concentration C_1 et de $\text{pH}_1 = 3$;
- (S_2) : solution aqueuse d'un acide HA_2 de concentration C_2 et de $\text{pH}_2 = 4$.

L'une des concentrations est 100 fois plus grande que l'autre. On dilue 100 fois ces deux solutions et on mesure de nouveau le pH, on trouve : $\text{pH}'_1 = \text{pH}'_2 = 5$.

1/ Donner l'expression du pH d'une solution aqueuse d'acide fort en fonction de sa concentration C en précisant la ou les approximations utilisées.

2/ Donner l'expression du pH d'une solution d'acide faible en fonction de sa concentration C et de son pK_a en précisant les approximations utilisées.

3/ Calculer C_1 et C_2 .

4/ Déterminer la constante d'acidité de l'acide faible.

Exercice n°11

En 1865 Pasteur établit scientifiquement le processus de fabrication du vinaigre : une bactérie fixe l'oxygène de l'air sur l'alcool et le transforme en acide. Le vinaigre provient d'une double fermentation naturelle :

- Fermentation alcoolique : des sucres sont transformés en alcool.
- Fermentation acétique : l'alcool est transformé en acide éthanoïque.

Pour qu'une fermentation acétique ait lieu, trois conditions sont nécessaires :

- présence d'une bactérie appelée Acétobacter acéti ;
- présence d'oxygène utilisé par la bactérie pour la transformation de l'alcool ;
- température comprise entre 25 et 30°C.

Ce procédé de transformation est le procédé naturel, il est long et il est dit "à l'ancienne". Il subsiste encore de nos jours, mais il est de plus en plus rare. Depuis, le procédé de fabrication du vinaigre a évolué, le vinaigre est presque toujours fabriqué de manière industrielle : on injecte l'oxygène directement dans les cuves d'alcool.

Le vinaigre ne contient pas de protéines, pas de matières grasses, pas de vitamines, peu de glucides, il est très peu calorique. Il a de multiples usages : Il sert de condiment, il permet d'élaborer vinaigrettes, mayonnaises et moutarde. Il empêche l'oxydation des fruits et légumes et il prolonge la durée de vie des aliments. Le vinaigre donne aux plats une saveur aigre-douce. Contrairement à une idée reçue, le degré indiqué sur une bouteille de vinaigre n'est pas son degré d'alcool mais le taux d'acidité du vinaigre en question. Une bouteille de vinaigre à 5° signifie qu'elle contient 5 g d'acide éthanoïque pour 100 g de vinaigre environ 100 mL.

- 1/ Ecrire l'équation chimique d'oxydation ménagée de l'alcool qui aboutit à l'acide éthanoïque.
- 2/ a) Ecrire l'équation chimique d'ionisation de l'acide éthanoïque dans l'eau.
b) Calculer le pH du vinaigre à 5°.
- 3/ Décrire le protocole expérimental à suivre pour préparer 250 mL de vinaigre à 2°.

Données : $M(CH_3COOH) = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ et $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,75$.

Chapitre 9

VARIATION DU pH AU COURS D'UNE RÉACTION ENTRE UN ACIDE ET UNE BASE

OBJECTIFS

- 1/ Tracer et interpréter une courbe de variation du pH d'une solution d'acide (ou de base) en fonction du volume de base (ou d'acide) ajouté.
- 2/ Exploiter les courbes de dosage par pH-métrie pour la détermination de la concentration d'une solution d'acide ou de base.
- 3/ Exploiter la courbe de dosage d'un acide faible par une base forte ou inversement pour déterminer la constante d'acidité d'un couple acide/base et pour définir une solution tampon.
- 4/ Citer les propriétés d'une solution tampon.
- 5/ Choisir un indicateur coloré convenable pour repérer l'équivalence au cours d'un dosage acide-base.

PRÉREQUIS

- * Réaction acide-base.
- * Couple acide/base.
- * Définition et détermination du pH.
- * Loi d'action de masse.

PLAN

- I-** Détermination du taux d'avancement final d'une réaction acide-base
- II-** Variation du pH d'une solution d'un monoacide fort suite à l'ajout d'une solution de monobase forte
- III-** Variation du pH d'une solution d'un monoacide faible suite à l'ajout d'une solution de monobase forte
- IV-** Variation du pH d'une solution d'une monobase faible suite à l'ajout d'une solution d'un monoacide fort
- V-** Applications aux dosages acide-base
- VI-** Les solutions tampons



Les déboucheurs des conduites sanitaires vendus dans le commerce contiennent 20% en masse environ de soude NaOH. Un détartrant commercial contient en moyenne 5% d'acide chlorhydrique.

Dans un laboratoire d'analyse comment peut-on déterminer la concentration molaire précise de ces solutions ?

I- DETERMINATION DU TAUX D'AVANCEMENT FINAL D'UNE REACTION ACIDE-BASE

I-1/ Activité

Introduire dans un bécher 20 mL d'une solution d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ de concentration molaire C_A égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et ajouter 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire $C_B = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Mesurer, tout en agitant, le pH du mélange et noter qu'il est égal à 4,80 (**fig.1**).

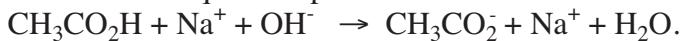


Figure 1. Mesure du pH d'un mélange d'acide éthanoïque et de soude.

- 1/ Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.**
- 2/ Dresser le tableau descriptif d'évolution du système constitué par le mélange des deux solutions.**
- 3/ Evaluer le taux d'avancement final et montrer que la réaction entre l'acide et la base est pratiquement totale.**
- 4/ Montrer qu'on arrive à la même conclusion en calculant la valeur de la constante de la loi d'action de masse de la réaction acide-base mise en jeu.**

I-2/ Interprétation

L'équation chimique de la réaction qui s'est produite est :



Les ions sodium étant inertes, l'équation chimique précédente peut être simplifiée en écrivant simplement :



Le pH du mélange est égal à 4,8, on en déduit que la concentration molaire des ions hydronium H_3O^+ est égale à $1,6.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Comme le produit ionique de l'eau ($K_e = [H_3O^+][OH^-]$) est égal à 10^{-14} à la température ambiante, on en déduit que la concentration molaire des ions hydroxyde OH^- est égale à $6,25 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$.

Or, la concentration molaire des ions hydroxyde est égale à : $\frac{n_{OH^-}}{V_A + V_B}$;

$$\text{d'où : } n_{OH^-} = [OH^-] (V_A + V_B) = 6,25 \cdot 10^{-10} \times (20 + 5) \cdot 10^{-3} = 1,56 \cdot 10^{-11} \text{ mol.}$$

Dressons le tableau descriptif du système à l'état initial et à l'état final :

Equation chimique		$CH_3CO_2H + OH^- \rightarrow CH_3CO_2^- + H_2O$	Quantité de matière (mol)			
Etat du système	Avancement (mol)					
initial	0	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	0	0	
intermédiaire	x	$2 \cdot 10^{-4} - x$	$10^{-4} - x$	x	x	
final	x_f	$2 \cdot 10^{-4} - x_f$	$10^{-4} - x_f$	x_f	x_f	

D'après les quantités de matière consignées dans le tableau ci-dessus, on peut noter que le réactif limitant de la réaction acide-base est l'ion hydroxyde OH^- car la quantité de matière initiale de cet ion est inférieure à celle de l'acide éthanoïque. En conséquence, la valeur maximale de l'avancement de la réaction est $x_{\max} = 10^{-4} \text{ mol}$.

Or, on a :

$$n_{OH^-} = 10^{-4} - x_f = 1,56 \cdot 10^{-11} \text{ mol.}$$

On en déduit que :

$$x_f = 10^{-4} - 1,56 \cdot 10^{-11} \approx 10^{-4} \text{ mol.}$$

Le taux d'avancement final de cette réaction est pratiquement égal à 1 : la réaction (1) est pratiquement totale.

Ce résultat peut être obtenu en calculant la constante d'équilibre de la réaction acide-base (1) mise en jeu. En effet, on a :

$$\frac{[CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H][OH^-]} = K.$$

$$\frac{[CH_3CO_2^-][H_3O^+]}{[CH_3CO_2H][OH^-][H_3O^+]} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-4,75}}{10^{-14}} = 1,8 \cdot 10^9.$$

Comme la constante d'équilibre de la réaction est très grande, la réaction (1) peut être considérée comme **totale**.

Remarque

Une étude similaire montre que la réaction entre une base faible et un acide fort est également **totale**.

II- VARIATION DU pH D'UNE SOLUTION D'UN MONOACIDE FORT SUITE A L'AJOUT D'UNE SOLUTION DE MONOBASE FORTE

II-1/ Activité

A l'aide d'une pipette munie d'une propipette (ou d'un pipeteur), prélever un volume V_A égal à 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_A égale à 10^{-2} mol.L⁻¹. L'introduire dans un bécher approprié. Plonger dans cette solution les deux électrodes (qui peuvent être séparées ou combinées) d'un pH- mètre préalablement étalonné (**fig.2**)

Mettre en marche l'agitation magnétique de façon modérée pour homogénéiser le mélange. A l'aide d'une burette graduée, ajouter par fraction de 1 mL environ, une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire initiale C_B égale à 10^{-2} mol.L⁻¹.

En maintenant l'agitation magnétique, mesurer à chaque fois le pH. Diminuer le volume des portions de solution ajoutées lorsque le pH commence à varier notablement.



Figure. Addition d'une base forte à une solution d'acide fort

Consigner les valeurs mesurées dans le tableau suivant :

V_B (mL)									
pH									
V_B (mL)									
pH									
V_B (mL)									
pH									

1/ Tracer la courbe de variation du pH en fonction du volume V_B de la solution d'hydroxyde de sodium ajoutée : $pH = f(V_B)$.

2/ Décrire comment varie le pH du système chimique. Préciser l'intervalle des valeurs de V_B pour lequel le mélange est acide et la valeur de V_B ajouté à partir de laquelle le mélange devient basique.

3/ Déterminer les coordonnées du point d'équivalence en calculant d'abord le volume de la solution basique versée à l'équivalence et en lisant ensuite, sur la courbe, la valeur du pH correspondant à V_{BE} .

4/ Par la méthode des tangentes, déterminer les coordonnées du point d'inflexion I de la courbe. Les comparer à celles du point d'équivalence E.

II-2/ Interprétation

Les mesures permettent d'obtenir les valeurs consignées dans le tableau suivant :

V_B (mL)	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
pH	2,00	2,05	2,09	2,14	2,18	2,23	2,27	2,32	2,37	2,42	2,48
V_B (mL)	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	18,5	19,0	19,5
pH	2,54	2,60	2,68	2,76	2,85	2,96	3,09	3,28	3,41	3,59	3,90
V_B (mL)	19,8	20,0	20,2	20,5	21,0	21,5	22,0	22,5	23,0	24,0	25,0
pH	4,30	7,00	9,70	10,09	10,39	10,56	10,68	10,77	10,84	10,96	11,05

En rapportant les couples de valeurs (V_B , pH) dans un système d'axes (V_B , pH), on obtient le graphe de la Figure 3:

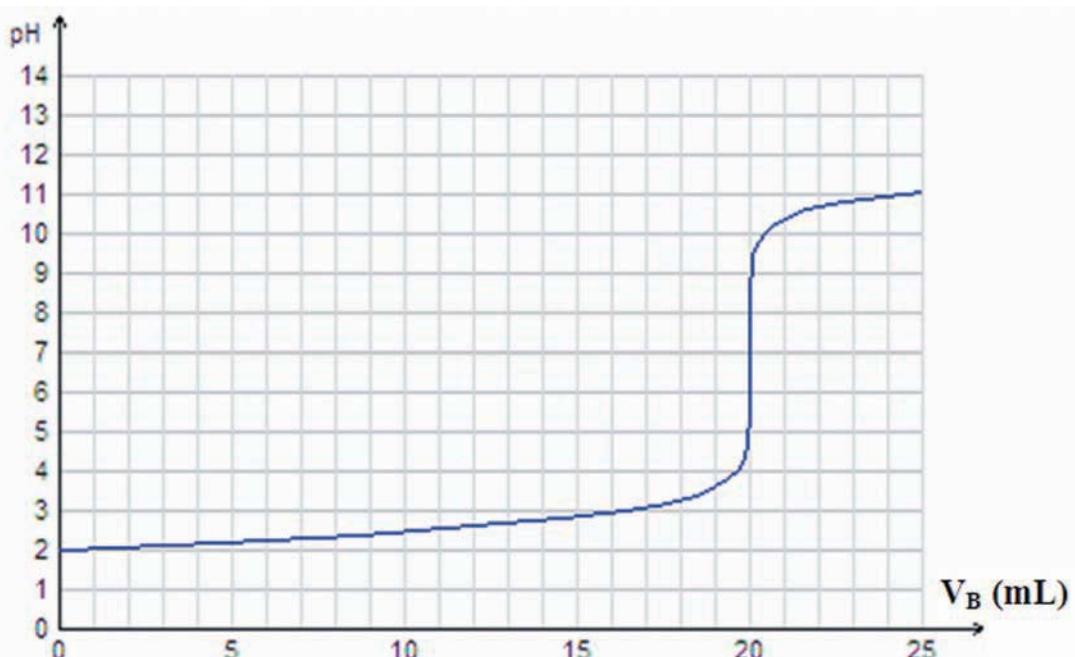


Figure 3. Variation du pH au cours de l'addition d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 10^{-2} M à une solution d'acide chlorhydrique 10^{-2} M.

Cette courbe présente trois parties :

a) $0 < V_B < 19$ mL (environ)

Le pH augmente légèrement (de 2 à 3,6 environ). Le milieu est acide car le réactif limitant est l'ion hydroxyde OH^- . La courbe est d'abord pratiquement une portion de droite de pente faible puis elle présente une concavité dirigée vers le haut.

b) $19 \text{ mL (environ)} < V_B < 21 \text{ mL (environ)}$

Une variation brusque du pH se produit (de 3,6 à 10,4 environ). La solution initialement acide devient basique : on dit qu'il y a un "saut de pH". La courbe devient pratiquement parallèle à l'axe des ordonnées, puis elle présente une concavité dirigée vers le bas. Elle possède alors un **point d'inflexion I** situé au niveau du saut de pH.

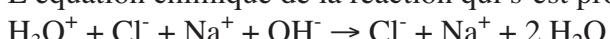
A l'équivalence acido-basique, on a :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E} ; \text{ d'où :}$$

$$V_{B,E} = \frac{C_A \cdot V_A}{C_B} = \frac{10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = 20 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 20 \text{ mL.}$$

A partir de la courbe, on lit : $\text{pH}_E \approx 7$.

L'équation chimique de la réaction qui s'est produite est :



Les ions sodium Na^+ et les ions chlorure Cl^- étant inertes, l'équation chimique précédente peut être simplifiée en écrivant:



A l'équivalence, tout se passe comme si on avait dissous $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de chlorure de sodium NaCl dans l'eau pour obtenir $V_A + V_{B,E} = 40 \text{ mL}$ de solution. Seuls les ions hydroxyde OH^- et les ions hydronium H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau sont en solution avec les ions inertes Na^+ et Cl^- . La solution obtenue est donc neutre. Le pH à l'équivalence est bien égal à 7.

En appliquant la méthode des tangentes parallèles à la courbe $\text{pH} = f(V_B)$, on peut par simple lecture déterminer les coordonnées du point d'inflexion I (fig.4) :

Les coordonnées de I (10, 7) sont celles de E.

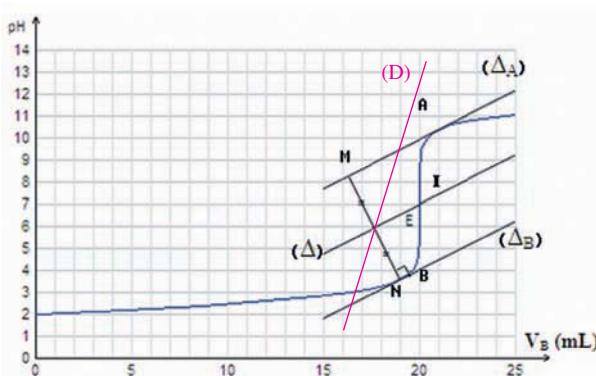


Figure : Méthode des tangentes parallèles

Nous constatons ainsi que la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ présente un **point d'inflexion I** qui se trouve pratiquement au milieu du saut de pH et qui correspond au **point d'équivalence E**.

L'équivalence acido-basique est l'état d'un mélange obtenu lorsque les quantités de matière d'acide et de base sont en proportions stoechiométriques.

Pour le dosage d'un monoacide par une monobase, l'équivalence est atteinte quand la quantité du monoacide initial n_A est égale à la quantité de monobase ajoutée n_B . Cela se traduit par :

$$n_A = n_B$$

soit :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B.$$

La méthode des tangentes parallèles consiste à :

- travailler sur les deux parties concaves, de la courbe représentant $\text{pH} = f(V_B)$, situées de part et d'autre du pH à l'équivalence;
- choisir un point A appartenant à l'une des parties concaves et tracer la tangente (Δ_A) à la courbe en A ;
- tracer la droite (Δ_B) parallèle à (Δ_A) et passant par le point B appartenant à la deuxième partie concave de la courbe ;
- tracer ensuite une sécante (D) à ces deux tangentes. Soient M et N les points de concourt avec (Δ_A) et (Δ_B).

La droite (Δ) parallèle à (Δ_A) et passant par le milieu du segment MN coupe la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ au point d'inflexion I.

c) $V_B > 21 \text{ mL}$ (environ)

Le pH augmente peu et la solution est basique (le réactif limitant est l'ion hydronium H_3O^+). La courbe est pratiquement une portion de droite de pente faible.

Remarques

a) Les coordonnées du point d'équivalence ($V_{B,E}$, pH_E) ne peuvent pas être déduites de la courbe facilement en calculant V_{BE} et en lisant pH_E car la courbe est presque parallèle à l'axe des ordonnées autour du point d'équivalence E.

b) Comme les coordonnées du point d'équivalence ($V_{B,E}$, pH_E) sont celles du point d'inflexion situé sur le saut de pH, ses coordonnées peuvent être aussi déterminées par la méthode de la courbe dérivée (fig.5).

La méthode de la courbe dérivée consiste à utiliser le fait qu'au point d'inflexion d'une courbe,

la dérivée seconde $\frac{d^2f(x)}{dx^2}$ d'une fonction $f(x)$

s'annule (la dérivée $\frac{df(x)}{dx}$ passe par un extrémum).

Moyennant un logiciel approprié, on peut

superposer la courbe représentant $\frac{dpH}{dV_B}$

avec la courbe représentative de la fonction $\text{pH} = f(V_B)$ et déterminer $V_{B,E}$ et pH_E .

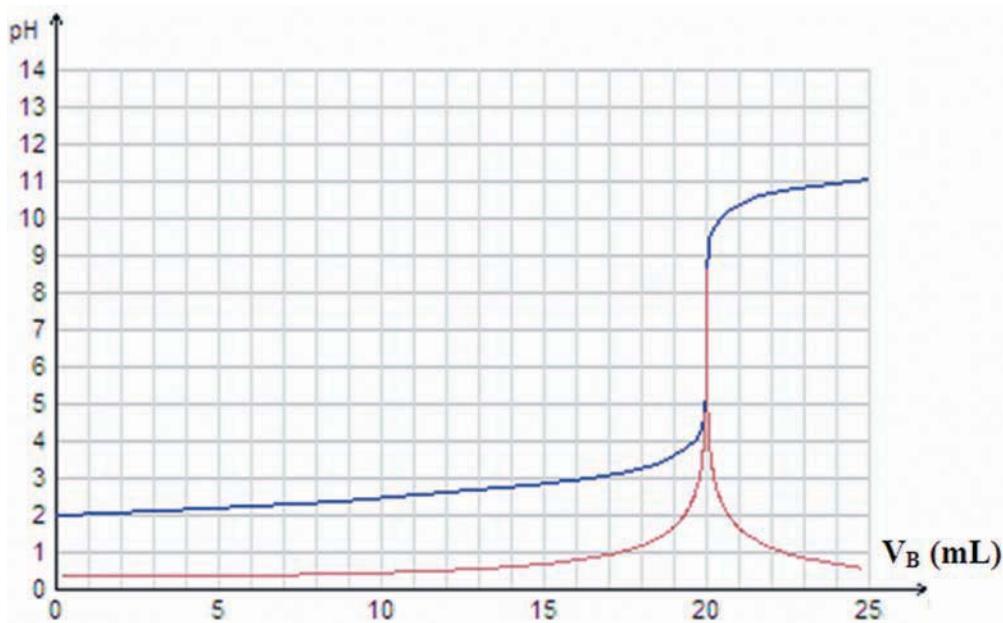


Figure 5. Méthode de la courbe dérivée (en rouge)

La méthode des tangentes parallèles et la méthode de la courbe dérivée conduisent à des valeurs approchées de $V_{B,E}$ et de pH_E .

c) Pour des solutions d'acides (ou de bases) de concentrations différentes, l'allure des courbes de variation du pH en fonction du volume de réactif ajouté reste inchangée et le pH est toujours égal à 7 à l'équivalence, mais le saut de pH n'est pas le même (**fig.6**).

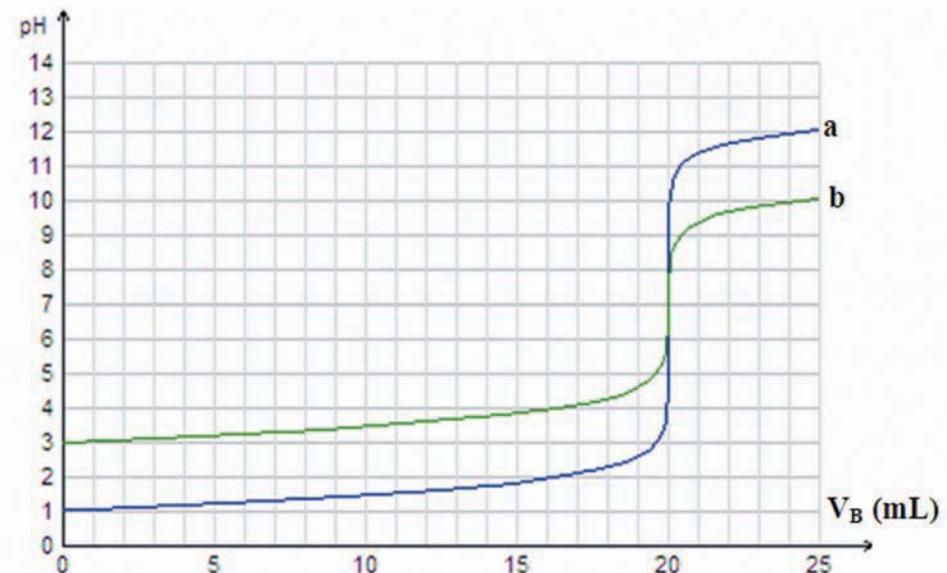


Figure 6. Variation du pH au cours de l'addition d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à une solution d'acide chlorhydrique dans le cas où :
a/ $C_A = C_B = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, b/ $C_A = C_B = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Le saut de pH augmente lorsque C_A et/ou C_B augmentent, et diminue lorsque C_A et/ou C_B diminuent.

II-3/ Généralisation

Les conclusions tirées à partir de l'étude de la réaction d'une solution d'acide chlorhydrique et d'une solution d'hydroxyde de sodium sont obtenues pour toute réaction entre une solution d'un monoacide fort et une solution d'une monobase forte.

A l'équivalence acido-basique, obtenue suite à la réaction entre une solution d'un monoacide fort AH et une solution de monobase forte B, **le pH est égal à 7 à 25°C**.

III- VARIATION DU pH D'UNE SOLUTION D'UN MONOACIDE FAIBLE SUITE A L'AJOUT D'UNE SOLUTION DE MONOBASE FORTE

Le dispositif expérimental est le même que celui utilisé pour l'étude de la réaction entre une solution d'un acide fort et une solution d'une base forte.

III-1/ Activité

A l'aide d'une pipette munie d'une propipette (ou d'un pipeteur), prélever un volume V_A égal à 20 mL d'une solution d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ de concentration molaire initiale C_A égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et l'introduire dans un bécher approprié. Mesurer le pH de cette solution à l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné.

A l'aide d'une burette graduée, ajouter (comme indiqué dans le tableau ci-dessous) un volume V_B d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire initiale C_B égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et mesurer le pH après chaque addition. Diminuer le volume des portions de solution ajoutées lorsque le pH commence à varier notablement.

Consigner les mesures dans le tableau suivant :

V_B (mL)	0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
pH											
V_B (mL)	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	18,5	19,0
pH											
V_B (mL)	19,5	19,8	20,0	20,2	20,5	21,0	21,5	22	23,0	24,0	25,0
pH											

1/ Tracer la courbe de variation du pH en fonction du volume V_B de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté.

2/ Tracer les tangentes à la courbe aux points d'abscisses 0,5 et 17 mL. Décrire comment varie la pente de la tangente à la courbe quand le volume V_B varie de 0 à 17 mL.

3/ Déterminer les coordonnées du point d'équivalence en calculant d'abord le volume de la solution basique versée à l'équivalence et en lisant ensuite, sur la courbe, la valeur du pH correspondant à $V_{B,E}$.

4/ Par la méthode des tangentes parallèles ou par la méthode de la courbe dérivée (moyennant un logiciel approprié), déterminer les coordonnées du point d'inflexion I (situé au niveau du saut de pH) de la courbe. Les comparer à celles du point d'équivalence E.

III-2/ Interprétation

Les mesures du pH relevées après chaque addition de la solution de base permettent d'obtenir le tableau de valeurs suivant :

V_B (mL)	0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
pH	2,88	3,25	3,50	3,80	4,00	4,15	4,27	4,38	4,48	4,57	4,66
V_B (mL)	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	18,5	19,0
pH	4,75	4,84	4,93	5,02	5,12	5,23	5,35	5,50	5,70	5,84	6,03
V_B (mL)	19,5	19,8	20,0	20,2	20,5	21,0	21,5	22	23,0	24,0	25,0
pH	6,34	6,75	8,72	10,70	11,09	11,39	11,56	11,68	11,84	11,96	12,05

Ces résultats permettent de tracer la courbe pH = f(V_B) (fig.7).

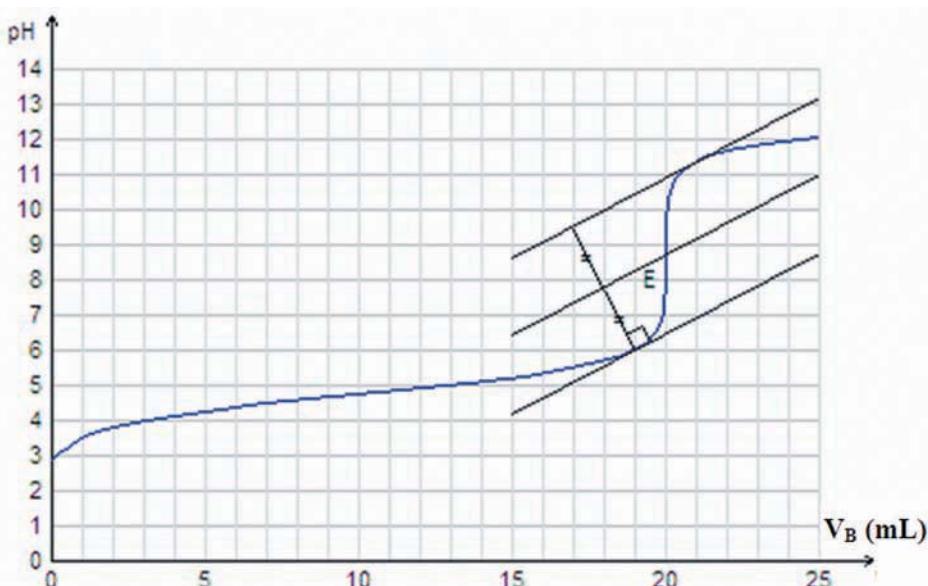


Figure 7. Evolution du pH au cours de l'addition d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 10⁻¹ M à une solution d'acide éthanoïque 10⁻¹ M.

Cette courbe présente trois parties :

a) 0 < V_B < 19 mL (environ)

Le pH augmente de 2,9 à 6 environ.

Pour les premières fractions de solution de base ajoutées, le pH accuse une augmentation assez perceptible puis au fur et à mesure que le volume V_B de la solution d'hydroxyde de sodium ajoutée augmente, l'augmentation du pH devient plus faible. La pente de la tangente à la courbe est minimale pour **V_B = 10 mL** volume pour lequel la concavité de la courbe change de sens : le point correspondant est donc **un point d'inflexion** (point où la tangente à la courbe est pratiquement parallèle à l'axe des abscisses).

En ce point $\frac{dpH}{dV_B}$ est minimale.

a) Pour $V_B = 0 \text{ mL}$, nous avons une solution aqueuse d'acide éthanoïque qui est un acide faible, son ionisation dans l'eau est limitée et aboutit à un équilibre dynamique. L'équation chimique de la réaction de dissociation de cet acide est:



b) Lors de l'addition progressive de la solution d'hydroxyde de sodium, les ions hydroxyde OH^- réagissent avec les ions hydronium H_3O^+ selon la réaction d'équation :



La molarité des ions hydronium H_3O^+ diminue suite à la réaction de neutralisation (3) et par dilution par la solution basique; d'après les conditions d'évolution, le système évolue dans le sens de l'ionisation de l'acide (réaction directe +2).

Le processus global est la somme des deux réactions (+2) et (+3) représentée par :



qui est une réaction pratiquement totale. En effet, la constante de la loi d'action de masse K_1 pour cette réaction est telle que:

$$K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{1,78 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} = 1,8 \cdot 10^9.$$

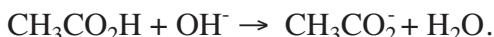
On peut conclure que cette réaction fait disparaître quasi totalement le réactif limitant à savoir :

- les ions hydroxyde OH^- avant l'équivalence;
- l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ après l'équivalence.

b) 19 mL (environ) < V_B < 21 mL (environ)

Le pH augmente de 6 à 11,4 environ et la courbe présente un point d'inflexion (point où la tangente à la courbe est pratiquement parallèle à l'axe des ordonnées) qui se trouve au point d'abscisse $V_B = 20 \text{ mL}$. En ce point, la méthode des tangentes parallèles permet de lire un $\text{pH} = 8,7$.

L'équation chimique simplifiée de la réaction qui s'est produite est :



a) A l'équivalence, tout se passe comme si on avait dissous $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'éthanoate de sodium CH_3COONa dans l'eau pour obtenir 40 mL de solution. En plus des ions inertes Na^+ et des entités moléculaires, il existe les ions hydronium H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau, les ions éthanoate CH_3COO^- , les ions hydroxyde OH^- issus de l'ionisation propre de l'eau et de la réaction de la base faible CH_3COO^- avec l'eau:



En conséquence : $[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$; la solution obtenue à l'équivalence est donc basique et le pH est bien supérieur à 7.

Supposons que, dans les conditions de l'expérience, la proportion des ions éthanoate transformés jusqu'à l'équivalence en acide éthanoïque est faible et que les ions OH⁻ provenant de l'ionisation propre de l'eau sont négligeables devant ceux formés à partir de la réaction (-1) et calculons le pH à partir de l'expression :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{B.E}}) ; \text{ le rapport } \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{B.E}} = \frac{1}{2} \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \text{ représente}$$

la concentration initiale de l'éthanoate de sodium (ou encore la concentration initiale de la base faible CH₃COO⁻) à l'équivalence.

D'où : $\text{pH}_E = \frac{1}{2} (14 + 4,75 - 1 - \log 2) = 8,72.$

Cette valeur calculée rejoint le résultat déduit de l'expérience et confirme les approximations utilisées.

b) Pour un volume V_B égal à $\frac{V_{A.E.}}{2}$, on dit qu'on a la **demi-équivalence**. A cet état du système chimique on a :

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{C_B \cdot \frac{V_{B.E.}}{2}}{V_A + \frac{V_{B.E.}}{2}}$$

et

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \frac{\frac{C_A \cdot V_A}{V_A + \frac{V_{B.E.}}{2}} - \frac{C_B \cdot \frac{V_{B.E.}}{2}}{V_A + \frac{V_{B.E.}}{2}}}{\frac{V_{B.E.}}{2}}$$

Comme C_A.V_A = C_B.V_{B.E.}, on en déduit que :

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \frac{C_B \cdot \frac{V_{B.E.}}{2}}{V_A + \frac{V_{B.E.}}{2}}$$

on trouve donc:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.$$

L'application de la loi d'action de masse pour la réaction (2) donne :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = K_a$$

En conséquence, on trouve :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \text{ et pH} = \text{pK}_a = 4,75.$$

c) V_B > 21 mL (environ)

Le pH augmente faiblement et la solution est basique. La courbe est pratiquement une portion de droite de pente faible.

III-3/ Généralisation

Les conclusions tirées à partir de l'étude de la réaction d'une solution d'acide éthanoïque et d'une solution d'hydroxyde de sodium sont obtenues pour toute réaction entre une solution d'un monoacide faible et une solution d'une monobase forte.

A l'équivalence acido-basique, obtenue suite à la réaction entre une solution d'un monoacide faible AH de volume V_A et de concentration C_A et une solution de monobase forte de volume V_B , le pH est supérieur à 7 à 25°C.

A la demi-équivalence le pH du mélange est égal au pK_a du couple acide/base concerné.

IV- VARIATION DU pH D'UNE SOLUTION D'UNE MONOBASE FAIBLE SUITE A L'AJOUT D'UNE SOLUTION D'UN MONOACIDE FORT

IV-1/ Activité

A l'aide d'une pipette munie d'une propipette (ou d'un pipeteur), prélever un volume V_B égal à 20 mL d'une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 de concentration molaire C_B égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et l'introduire dans un bécher approprié. Mesurer le pH de cette solution à l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné.

A l'aide d'une burette graduée, ajouter comme indiqué dans le tableau ci-dessous, une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration molaire initiale C_A égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et mesurer le pH après chaque addition. Diminuer le volume des portions ajoutées lorsque le pH commence à varier notablement.

Consigner les mesures dans le tableau suivant :

V_B (mL)	0,0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0
pH											
V_B (mL)	18,0	19,0	19,5	19,8	20,0	20,2	20,5	21,0	22	25,0	
pH											

1/ Tracer la courbe de variation du pH en fonction du volume V_A de la solution d'acide chlorhydrique ajoutée.

2/ Tracer les tangentes à la courbe aux points d'abscisses 0,5 et 17 mL. Décrire comment varie la pente de la tangente à la courbe quand le volume V_A varie de 0 à 17 mL.

3/ Déterminer graphiquement le pH du mélange à la demi-équivalence ainsi que son pH à l'équivalence.

IV-2/ Interprétation

Les mesures du pH relevées après chaque addition de la solution d'acide permettent d'obtenir le tableau suivant :

V_B (mL)	0,0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0
pH	10,59	10,45	10,31	10,09	9,78	9,56	9,37	9,20	9,02	8,83	8,60
V_B (mL)	18,0	19,0	19,5	19,8	20,0	20,2	20,5	21,0	22	25,0	
pH	8,24	7,92	7,61	7,20	5,75	4,30	3,91	3,61	3,32	2,95	

Ces résultats permettent de tracer la courbe pH = f(V_A) (fig.8).

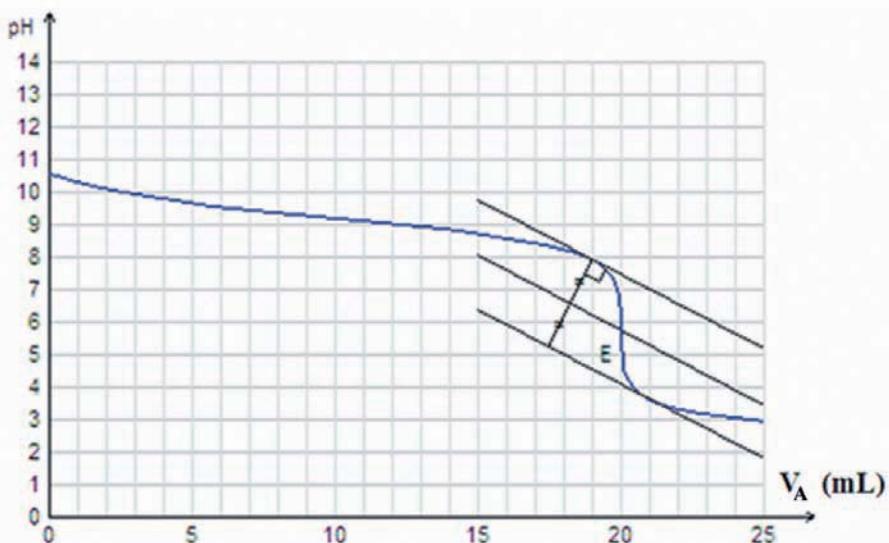


Figure 8. Variation du pH au cours de l'addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 10^{-2} M à une solution d'ammoniac 10^{-2} M.

Cette courbe présente trois parties :

a) $0 < V_A < 19$ mL (environ)

Le pH diminue de 10,6 à 7,9. Pour les premières fractions de la solution d'acide, le pH accuse une diminution assez perceptible puis au fur et à mesure que le volume V_A d'acide chlorhydrique ajouté augmente, la diminution du pH devient plus faible. La pente de la courbe est négative. Pour $V_A = 10$ mL, la concavité de la courbe change de sens. Le point d'abscisse 10 mL est un point d'inflexion où la tangente à la courbe est pratiquement parallèle à l'axe des abscisses. En ce point $\frac{dpH}{dV_A}$ est nulle.

α) Pour $V_A = 0$ mL, on est en présence d'une solution aqueuse d'ammoniac qui est une solution de base faible. Son ionisation dans l'eau est limitée et aboutit à un équilibre dynamique. L'équation chimique de la réaction d'ionisation de cette base est:



La constante d'équilibre est $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

b) Lors de l'addition progressive de la solution d'acide chlorhydrique dans la solution initiale d'ammoniac, les ions hydronium H_3O^+ réagissent avec les ions hydroxyde OH^- selon la réaction d'équation:



L'équilibre de l'ionisation de l'ammoniac (4) est déplacé car la molarité des ions hydroxyde OH^- diminue suite à la réaction de neutralisation (3) et par dilution; d'après les conditions d'évolution le système évolue dans le sens de l'ionisation de l'ammoniac (réaction directe +4). Le processus global est la somme des deux réactions (3) et (4) représentée par:



qui est une réaction pratiquement totale. En effet la constante de la loi d'action de masse K_5 pour cette réaction est très élevée :

$$K_5 = \frac{[NH_4^+]}{[H_3O^+][NH_3]} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[H_3O^+][NH_3][OH^-]} = \frac{K_b}{K_e} + \frac{1,78 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} = 1,8 \cdot 10^9.$$

On peut conclure que cette réaction fait disparaître quasi totalement le réactif limitant à savoir :

- les ions hydronium H_3O^+ avant l'équivalence;
- l'ammoniac NH_3 après l'équivalence.

b) 19 mL (environ) < V_A < 21 mL (environ)

Le pH diminue brusquement de 7,9 à 3,6 : "saut de pH". La courbe présente un point d'inflexion (où la tangente à la courbe est presque parallèle à l'axe des ordonnées) d'abscisse $V_A = 20 \text{ mL}$. En ce point, la méthode des tangentes parallèles permet de lire un pH = 5,75. Les coordonnées de ce point sont celles du point d'équivalence.

a) A l'équivalence, tout se passe comme si on avait dissous $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de chlorure d'ammonium NH_4Cl dans l'eau pour obtenir 40 mL de solution. En plus des ions inertes Cl^- et des entités moléculaires, il existe les ions hydroxyde OH^- , les ions ammonium NH_4^+ , les ions hydronium H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau, et de la réaction de l'acide faible NH_4^+ avec l'eau:



En conséquence : $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$; la solution obtenue à l'équivalence est donc acide et le pH est bien inférieur à 7.

Supposons que, dans les conditions de l'expérience, la proportion des ions ammonium transformés jusqu'à l'équivalence en ammoniac est faible et que les ions H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau sont négligeables devant ceux formé à partir de la réaction (-5) et calculons le pH à partir de l'expression :

$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log \frac{C_B \cdot V_B}{V_B + V_{A.E}})$; le rapport $\frac{C_B \cdot V_B}{V_B + V_{A.E}} = \frac{10^{-2}}{2}$ mol L⁻¹ représente la

concentration initiale du chlorure d'ammonium (ou encore la concentration initiale de l'acide faible NH₄⁺) à l'équivalence.

$$pH_E = \frac{1}{2} (9,25 + 2 + \log 2) = 5,75.$$

Cette valeur calculée rejoint le résultat déduit de l'expérience et légitime les approximations utilisées.

b) Pour un volume V_A égal à $\frac{V_{A.E}}{2}$, on est à la **demi-équivalence**. A cet état du système chimique, on a :

$$[NH_4^+] = \frac{C_A \cdot \frac{V_{A.E}}{2}}{V_B + \frac{V_{A.E}}{2}}$$

et

$$[NH_3] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_B + \frac{V_{A.E}}{2}} - \frac{C_A \cdot \frac{V_{A.E}}{2}}{V_B + \frac{V_{A.E}}{2}}.$$

Comme C_B·V_B = C_A·V_{A.E}, nous en déduisons que :

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 1.$$

L'application de la loi d'action de masse pour la réaction (-5) donne :

$$\frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = K_a(NH_4^+/NH_3)$$

En conséquence on trouve :

$$[H_3O^+] = K_a$$

Soit :

$$pH = pK_a = 9,25.$$

c) V_A > 21 mL (environ)

Le pH diminue faiblement; la solution est acide. La courbe est pratiquement une portion de droite de pente faible.

IV-3/ Généralisation

Pour toute réaction entre une solution d'une monobase faible et une solution d'un monoacide fort, les résultats sont similaires à ceux trouvés avec une solution aqueuse d'ammoniac additionnée d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

A l'équivalence acido-basique, obtenue suite à la réaction entre une solution d'une monobase faible B de volume V_B et de concentration C_B et une solution de monoacide fort AH de volume V_A, le pH est inférieur à 7 à 25°C.

A la demi-équivalence le pH du mélange est égal au pK_a du couple acide/base concerné.

V- APPLICATION AUX DOSAGES ACIDE-BASE

Le dosage d'une solution aqueuse d'acide fort ou d'acide faible par une solution de base forte de concentration molaire C_B connue (solution titrée) consiste à déterminer la concentration molaire C_A de l'acide.

Le dosage d'une solution aqueuse de base forte ou de base faible par une solution d'acide fort de concentration molaire C_A connue consiste à déterminer la concentration molaire C_B de la base.

A l'équivalence acido-basique, on a la relation :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$$

Il est possible de déduire de cette relation la concentration molaire C_A de l'acide (ou C_B de la base) à partir de la détermination expérimentale du volume V_B ou V_A à l'équivalence. Pour obtenir l'un ou l'autre de ces volumes on réalise un dosage acide-base et on repère le point d'équivalence par pH-métrie ou en utilisant un indicateur coloré convenable de pH.

a) Utilisation de la pH-métrie

La courbe de variation du pH en fonction du volume d'une solution de titre connu permet de déterminer (par la méthode des tangentes parallèles ou la méthode de la courbe dérivée) les coordonnées du point d'équivalence (V_E , pH_E). On calculera par la suite la concentration inconnue à partir de la relation : $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$.

b) Utilisation d'un indicateur coloré de pH

Activité

Dans un bêcher de capacité 100 mL, introduire 20 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration 10^{-2} mol.L⁻¹, ajouter quelques gouttes de BBT et mesurer, à l'aide d'un pH-mètre, le pH du milieu.

Par petites fractions, ajouter au mélange une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5.10^{-2} mol.L⁻¹ et compléter le tableau suivant :

pH	inférieur à : ... environ	de : ... à : ... environ	à partir de : ... environ
Couleur de la solution	Jaune	Verte	Bleue

Interprétation

La couleur de la solution contenant le BBT dépend du pH de la solution dans laquelle il est introduit. Le BBT joue le rôle d'un indicateur coloré de pH.

Un indicateur coloré de pH, utilisé en petite quantité dans les dosages acido-basiques, est constitué d'un acide faible dont la teinte est différente de celle de sa base conjuguée.

Pour le BBT, la forme acide est jaune et la forme basique est bleue. Lorsque les deux formes sont en proportions comparables la teinte de la solution est verte dite **teinte sensible du BBT**, couleur intermédiaire entre le jaune et le bleu. La zone de pH où apparaît la couleur verte est appelée **zone de virage** du BBT.

Pour chaque indicateur coloré correspond une **zone de virage** où la teinte de la solution est intermédiaire entre celle de la forme acide et celle de la forme basique de l'indicateur.

La **teinte sensible** d'un indicateur coloré de pH est la teinte qu'il prend lorsqu'il est introduit dans une solution de pH appartenant à sa zone de virage.

Le tableau ci-dessous donne quelques indicateurs de pH usuels ainsi que leurs zones de virage.

Indicateur coloré	pH de la zone de virage	Couleur de la forme acide	Couleur de la forme basique
Bleu de bromophénol	3,0 à 4,6	jaune	bleu
Rouge Congo	3,0 à 5,0	bleu	rouge
Méthyl orange (Hélianthine)	3,1 à 4,4	rouge	jaune
Rouge d'éthyle	4,0 à 5,8	incolore	rouge
Rouge de méthyle	4,8 à 6,0	rouge	jaune
Rouge de phénol	6,0 à 6,8	jaune	rouge
Bleu de bromothymol	6,0 à 7,6	jaune	bleu
Rouge de Crésol	7,0 à 8,8	jaune	rouge
Phénophthaléïne	8,2 à 10,0	incolore	violet

Un indicateur coloré de pH peut donc servir à apprécier le point d'équivalence; il suffit pour cela que le pH à l'équivalence soit contenu dans sa zone de virage (ou au moins en soit très proche). Le choix de l'indicateur doit tenir compte de sa zone de virage et du pH à l'équivalence.

Un indicateur coloré est dit **convenable** à un dosage acide-base si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

α) Dans le cas du dosage d'un **monoacide fort** par **une monobase forte** ou inversement, le pH à l'équivalence est égal à 7. L'indicateur le plus approprié est celui qui contient cette valeur dans sa zone de virage. On peut utiliser par exemple le bleu de bromothymol qui vire pour des pH compris entre 6,0 et 7,4.

β) Dans le cas du dosage d'un **monoacide faible** par **une monobase forte**, le pH à l'équivalence est supérieur à 7. L'indicateur le plus approprié est celui qui contient cette valeur dans sa zone de virage. On peut utiliser par exemple la phénophthaléïne qui vire pour des pH compris entre 8,2 et 10,0.

γ) Dans le cas du dosage d'une **monobase faible** par **un monoacide fort**, le pH à l'équivalence est inférieur à 7. L'indicateur le plus approprié est celui qui contient cette valeur dans sa zone de virage. On peut utiliser par exemple le rouge de méthyle qui vire pour des pH compris entre 4,8 et 6,0 ou l'hélianthine qui vire pour des pH compris entre 3,2 et 4,4.

Exercice d'entraînement

Enoncé

Le dosage de 20 mL d'une solution aqueuse d'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$ de concentration molaire initiale C_A inconnue avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire initiale C_B égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ a donné les résultats suivants :

V_{Base} (mL)	0,0	2,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0
pH	2,61	3,27	3,84	4,03	4,20	4,36	4,57	4,80	5,15
V_{Base} (mL)	19,0	19,6	19,8	20,2	21,0	22,0	23,0	24,0	25,0
pH	5,48	5,9	6,2	10,7	11,39	11,68	11,84	11,96	12,05

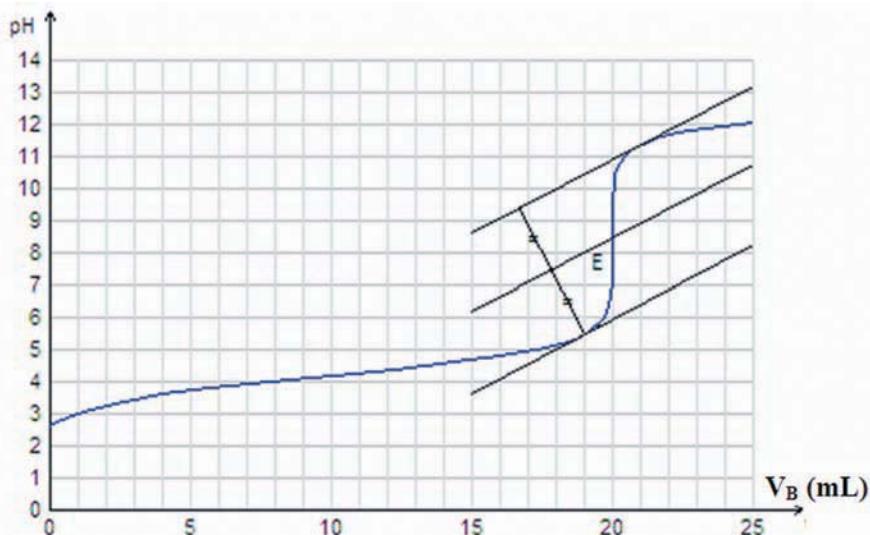
- 1/ Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage.**
- 2/ Tracer la courbe $\{pH = f(V_B)\}$ et en déduire le volume de base ajouté au point d'équivalence.**
- 3/ Calculer la concentration molaire initiale C_A de l'acide benzoïque.**
- 4/ Déterminer la valeur du pK_a du couple $C_6H_5CO_2H / C_6H_5CO_2^-$ et montrer que la réaction de dosage est pratiquement totale.**
- 5/ Expliquer pourquoi le pH à l'équivalence est supérieur à 7.**

Solution

- 1/ L'équation chimique de la réaction de dosage est :**



- 2/ La courbe $pH = f(V_B)$ a l'allure suivante :**



Le volume de base ajouté à l'équivalence est : $V_{B.E} = 20 \text{ mL}$

3/ La concentration molaire initiale C_A de l'acide benzoïque est :

$$C_A = \frac{C_B V_{B.E}}{V_A} = \frac{0,1 \times 20 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}.$$

4/ A la demi-équivalence, on a : $pH = pK_a$; d'où : $pK_a = 4,2$.

La constante de la loi d'action de masse K pour la réaction de dosage est :

$$K = \frac{[C_6H_5COO^-]}{[OH^-][C_6H_5COOH]} = \frac{[C_6H_5COO^-][H_3O^+]}{[OH^-][C_6H_5COOH][H_3O^+]} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{6,31 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} = 6,31 \cdot 10^9.$$

La valeur de K est très grande, donc la réaction directe de titrage est pratiquement totale.

5/ Le pH de la solution obtenue au point d'équivalence est supérieur à 7 à 25°C; la solution est basique. En effet cette solution est la même que si on avait dissous le sel $C_6H_5CO_2Na$ dans l'eau dont la dissociation donne l'ion benzoate $C_6H_5CO_2^-$ qui est une base faible (base conjuguée de l'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$) et l'ion sodium Na^+ qui est un acide inerte (acide conjugué de la base forte $NaOH$).

VI- LES SOLUTIONS TAMPONS

Au cours du dosage d'une solution d'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium nous avons remarqué l'existence sur la courbe $pH = f(V_B)$ (**fig.4**) un point d'inflexion à tangente presque parallèle à l'axe des abscisses appelé point de demi-équivalence. En ce point le volume

de base ajouté V_B égal à $\frac{V_{B.E}}{2}$ et le pH est égal au pK_a du couple $CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$:

$$pH = pK_a (CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-) = 4,75.$$

Nous avons également montré que la solution obtenue à la demi-équivalence contient de l'acide éthanoïque CH_3CO_2H et des ions éthanoate $CH_3CO_2^-$ avec des concentrations molaires égales :

$$[CH_3CO_2H] = [CH_3CO_2^-].$$

En examinant la courbe $pH = f(V_B)$ (**fig.7**), on constate que dans un large domaine contenant le point de demi-équivalence, le pH varie peu quand on ajoute des quantités modérées de la solution de soude. Par exemple, quand on passe de 7 mL à 14 mL de solution de soude ajoutée, le pH augmente de 0,1 unité environ par mL de solution de base ajouté.

De même lorsque nous avons réalisé le dosage d'une solution d'ammoniac par une solution d'acide chlorhydrique nous avons constaté que la courbe $pH = f(V_A)$ (**fig.8**) présente un point d'inflexion à tangente presque parallèle à l'axe des abscisses, pour un volume V_A d'acide ajouté

égal à $\frac{V_{B.E.}}{2}$.

Ce point correspond à la demi-équivalence. En ce point les concentrations molaires de NH_3 et de NH_4^+ sont égales :

$$[NH_3] = [NH_4^+]$$

et le pH est égal au pK_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$:

$$\text{pH} = \text{pK}_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,25.$$

Là aussi, il existe un large domaine contenant le point de demi-équivalence où la pente de la courbe est faible : le pH varie peu quand on ajoute des quantités modérées d'acide fort. Par exemple en passant de 6 à 14 mL de solution d'acide ajoutée, le pH diminue de 0,1 unité environ par mL de solution d'acide ajoutée.

Pour les deux courbes examinées (**fig. 7** et **fig. 8**), la variation de pH est beaucoup plus modérée autour du point de demi-équivalence qu'au début du titrage, ou juste avant ou juste après le point d'équivalence. Toutes ces constatations sont valables pour n'importe quel acide faible et n'importe quelle base faible. Ce type de solution caractérise **les mélanges tampons**.

Un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée dont le pH :

- diminue très faiblement lors de l'addition d'un acide (fort ou faible) en proportion modérée;
 - augmente très légèrement lors de l'addition d'une base (forte ou faible) en proportion modérée ;
 - varie très légèrement suite à une dilution modérée;
- est dit **solution tampon**.

Remarque

Quand les concentrations de l'acide faible et de sa base conjuguée sont assez proches, le pH des solutions tampons est très proche du pK_a du couple Acide_i/Base_i utilisé. Dans le cas particulier où $[\text{Acide}_i]$ est égale à $[\text{Base}_i]$, le pH est égal au pK_a . En effet, nous avons :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Base}_i]}{[\text{Acide}_i]} = \text{pK}_a.$$

Dans les cas les plus simples, une solution tampon est obtenue :

a) soit par le mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée en concentration du même ordre de grandeur;

b) soit par la réaction entre un acide faible et une base forte, en quantités telles que le mélange se situe au voisinage de la demi-équivalence ;

c) soit par la réaction entre une base faible et un acide fort, en quantités telles que le mélange se situe au voisinage de la demi-équivalence.

Préparation d'une solution tampon

Dans un laboratoire nous avons souvent besoin des solutions tampons pour étalonner les pH-mètres avant leur utilisation. Parmi ces solutions nous indiquons les plus utilisées :

a) Solution de pH égal à 4,8 obtenue en mélangeant 50 mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration 0,2 mol.L⁻¹ avec 50 mL d'une solution d'éthanoate de sodium de même concentration.

b) Solution de pH égal à 7,0 obtenue en mélangeant 50 mL d'une solution de dihydrogénophosphate de potassium KH₂PO₄ de concentration 0,1 mol.L⁻¹ avec 29,1 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de même concentration; on ajuste avec de l'eau distillée pour obtenir un volume final de 100 mL.

FICHE EXPERIMENTALE

DETERMINATION DU POURCENTAGE MASSIQUE EN HYDROGENOSULFATE DE SODIUM D'UNE POUDRE UTILISEE POUR L'AJUSTEMENT DU pH

I/ OBJECTIF

Déterminer le pourcentage en masse en hydrogénosulfate de sodium NaHSO_4 d'une poudre utilisée pour l'ajustement du pH de l'eau d'une piscine.

II/ PRINCIPE

Pour obtenir le pourcentage en masse en hydrogénosulfate de sodium NaHSO_4 de la poudre on réalise un dosage pH-métrique en utilisant comme solution titrante une solution d'hydroxyde de sodium.

III/ EXPERIENCE A REALISER

Dissoudre 10 g de la poudre à analyser dans assez d'eau pour obtenir 50 mL d'une solution (S).

- 1/ Etalonner le pH-mètre en utilisant les solutions tampons mises à la disposition.
- 2/ Rincer la burette graduée et la remplir avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 3/ Prélever 20 mL de la solution (S) et les introduire dans un erlenmeyer contenant un barreau aimanté.
- 4/ Mettre en place le dispositif expérimental pour réaliser le dosage pH-métrique et ajouter dans l'rlenmeyer assez d'eau pour que la sonde du pH-mètre soit correctement immergée.
- 5/ Relever la valeur du pH de la solution après chaque addition de la solution d'hydroxyde de sodium et homogénéiser par agitation. Compléter le tableau suivant :

V_B ajouté (mL)											
pH											

IV/ TRAVAIL A EFFECTUER

- 1/ Ecrire l'équation chimique de la réaction de titrage.
- 2/ Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ et déterminer les coordonnées du point d'équivalence.
- 3/ Déterminer la concentration molaire de la solution (S).
- 4/ En déduire la masse d'hydrogénosulfate de sodium NaHSO_4 dissoute par litre de solution.
- 5/ Déterminer le pourcentage en masse en hydrogénosulfate de sodium NaHSO_4 de la poudre analysée.

EXERCICE RESOLU

Enoncé

Pour déterminer la teneur d'un vinaigre commercial en acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, on procède au dosage de 20 mL d'une solution de vinaigre, après l'avoir dilué 100 fois, par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le dosage est suivi par pH-métrie. Les résultats obtenus sont les suivants :

$V_{\text{Ba se}}$ (mL)	0,0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	9,0	10,0	11,0	11,5
pH	3,34	3,75	4,04	4,41	4,69	4,96	5,10	5,27	5,49	5,64
$V_{\text{Ba se}}$ (mL)	12,0	12,4	12,6	12,8	13,0	13,2	13,4	13,6	14,0	15,0
pH	5,83	6,07	6,25	6,56	8,32	10,08	10,38	10,55	10,77	11,06

- 1/ Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_B)$.
- 2/ En déduire le volume $V_{B,E}$ de la solution de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence ainsi que le pH à l'équivalence.
- 3/ Déterminer les coordonnées du point de demi-équivalence et la valeur du pK_a du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$.
- 4/ Justifier la valeur trouvée pour le pH au point d'équivalence.
- 5/ Déterminer la concentration molaire de l'acide éthanoïque dans le vinaigre à partir :
 - a) de la valeur du pH initial ;
 - b) du volume $V_{B,E}$ de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence.
- 6/ Déterminer le degré acétique de la solution de vinaigre avant dilution.

Le **degré acétique** exprime la masse d'acide éthanoïque dans 100 mL de solution de vinaigre.

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION	SOLUTION
<ul style="list-style-type: none"> - Utiliser la méthode des tangentes pour déterminer les coordonnées du point d'équivalence. 	<p>1/ La courbe $\text{pH} = f(V_B)$ a l'allure suivante :</p>  <p>2/ Le volume $V_{B,E}$ de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence est :</p> $V_{B,E} = 13,0 \text{ mL.}$

EXERCICE RESOLU

<ul style="list-style-type: none"> - Une réaction acide-base fait intervenir deux couples acide-base. - Un acide faible est conjugué à une base faible. - Utiliser la relation entre les concentrations et les volumes de l'acide et de la base valable à l'équivalence. - Utiliser la définition du degré acétique. 	<p>Le pH au point d'équivalence est : $pH_E = 8,3$.</p> <p>3/ Les coordonnées du point de demi-équivalence sont :</p> $\frac{V_{B.E.}}{2} = 6,5 \text{ mL et } pH = 4,8.$ <p>Le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ est donc égal à 4,8.</p> <p>4/ La solution est basique au point d'équivalence car son pH est supérieur à 7. En effet l'équation chimique de la réaction de dosage est :</p> $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}.$ <p>L'équation chimique de la réaction acide-base simplifiée est :</p> $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}.$ <p>A l'équivalence on a en solution de l'éthanoate de sodium $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ et le pH doit être supérieur à 7 à 25°C, car CH_3CO_2^- est une base faible et Na^+ est un ion inerte.</p> <p>5/ a) Le pH d'une solution d'acide faible de concentration C est égal à : $pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C)$.</p> <p>Application numérique :</p> $pH = \frac{1}{2} (4,8 - \log C) = 3,34.$ <p>D'où : $\log C = -1,88$; soit : $C = 0,013 \text{ mol.L}^{-1}$.</p> <p>b) A l'équivalence, on a : $C_A V_A = C_B V_B$; d'où : $C_A = \frac{V_{B.E.}}{2}$.</p> <p>Application numérique :</p> $C_A = \frac{0,02 \times 13 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 0,013 \text{ mol.L}^{-1}.$ <p>6/ Calculons la concentration massique C' de la solution :</p> $C' = \frac{\text{masse d'acide dissoute}}{\text{volume de la solution}} = \frac{n \times M}{\text{volume de la solution}}$ <p>où n représente la quantité d'acide éthanoïque et M sa masse molaire. Application numérique : $C' = 0,013 \times 60 = 0,78 \text{ g.L}^{-1}$. La concentration massique de la solution de vinaigre non diluée est : $C_1 = C' \times 100 = 78 \text{ g.L}^{-1}$. La masse d'acide éthanoïque dans 100 mL de solution de vinaigre non diluée est : $m_1 = 7,8 \text{ g}$. Le degré acétique de la solution de vinaigre est donc égal à 7,8 %.</p>
--	---

- Dans le cas du dosage d'un acide fort par une base forte le pH à l'équivalence est égal à 7 à 25°C.
- Dans le cas du dosage d'un acide faible par une base forte :
 - le pH à l'équivalence est supérieur à 7 à 25°C ;
 - le pH est égal au pK_a à la demi-équivalence.
- Dans le cas du dosage d'une base faible par un acide fort :
 - le pH à l'équivalence est inférieur à 7 à 25°C ;
 - le pH est égal au pK_a à la demi-équivalence.
- La teinte sensible d'un indicateur coloré de pH est la teinte qu'il prend lorsqu'il est introduit dans une solution de pH appartenant à sa zone de virage.
- Un indicateur coloré est dit convenable à un dosage acide-base si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.
- Un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée dont le pH :
 - diminue très faiblement lors de l'addition d'un acide (fort ou faible) en proportion modérée;
 - augmente très légèrement lors de l'addition d'une base (forte ou faible) en proportion modérée.
 - varie très légèrement suite à une dilution modérée ;

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

LE CHAULAGE

Le chaulage d'une eau ou d'un sol est un traitement qu'on utilise pour ajuster le pH du sol à une valeur en adéquation avec des attentes prédéfinies.

- Le chaulage des lacs consiste à déverser un produit qui neutralise l'acidité des eaux de surface. Ce produit est généralement de la calcite prédissoute dans l'eau. Un chaulage à la calcite permet de hausser graduellement le pH des eaux à un niveau adéquat pour les organismes aquatiques. D'autres produits ont été ou sont encore utilisés: la chaux, la chaux hydratée, la soude caustique, etc. Toutefois, ces derniers ne sont pas recommandés pour un chaulage en milieu naturel car ils entraînent une hausse trop rapide du pH pour les organismes aquatiques présents dans les eaux de surface.

Le chaulage en continu est aussi possible pour les petits cours d'eau ou les lacs qui se vidangent rapidement.

- Le chaulage des sols a pour effet :

- De corriger un pH trop bas.
- De lutter contre le phénomène d'acidification qui réduit la fertilité du sol.
- D'améliorer les propriétés physiques du sol, notamment son « affinité pour l'eau », avec ses conséquences sur la structure du sol.
- De compenser la perte de calcium due au prélèvement par les récoltes, au lessivage par les eaux de percolation (eau de gravité) et à l'effet des engrains.
- De favoriser l'activité microbienne du sol, qui permet une meilleure mobilisation de l'azote.
- De favoriser l'assimilation des éléments nutritifs, particulièrement les oligo-éléments.

Le pH optimal d'un sol dépend de plusieurs facteurs:

• de l'analyse du sol lui-même : en général on cherche à maintenir le pH un peu en dessous de la neutralité ; vers 6,5.

• des exigences des cultures pratiquées : les besoins des plantes sont assez variables, certaines ayant une tolérance assez grande au regard du pH, d'autres s'accommodant de terres plus ou moins acides. À titre d'exemple, la pomme de terre, le seigle, l'avoine tolèrent des sols légèrement acides ($\text{pH} < 6$), le blé et le maïs préfèrent la neutralité tandis que la betterave, le haricot, la luzerne préfèrent un pH supérieur à 7. Le chaulage fournit seulement une solution provisoire, par conséquent il vaut bien mieux attaquer la source du problème en réduisant les émissions de polluants acides.



Questions

1. Pour quelle(s) raison(s) ajuste-t-on le pH des sols et des lacs?
2. Citer quelques produits utilisés pour le chaulage.
3. Indiquer les valeurs de pH convenables pour la culture des graminées.

LA REGULATION DU pH DU SANG

Le sang humain doit avoir un pH situé entre 7,3 et 7,5 (le sang est donc légèrement basique ou alcalin car à 37°C une solution neutre à un pH = 6,8). Si le pH du sang descend à 7,0 c'est la mort par le coma. Par contre, s'il monte jusqu'à 7,8 c'est la mort par le tétranos.

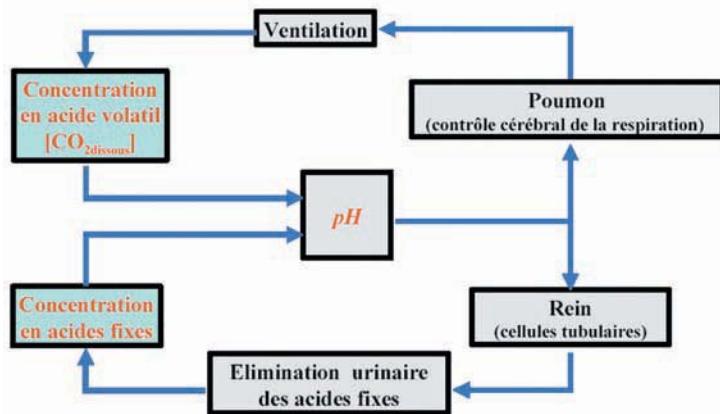
Il y a donc tout un ensemble de réactions complexes à l'équilibre qui viennent réajuster le pH du sang à une valeur constante en neutralisant les excès d'acide et de base : On appelle ce phénomène "l'effet tampon".

Le tampon bicarbonate, comme le nomment les biologistes, intervient dans la régulation du pH sanguin. Il fait intervenir le couple dont le pK_a vaut 6,10 à 37°C (6,35 à 25°C).

La relation :

$$pH = (pK_a + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]_{\text{dissous}}})$$

montre que dans le sang les ions hydrogénocarbonate sont en excès par rapport au dioxyde de carbone dissous.



Un état acido-basique normale correspond à l'ajustement :

- par les poumons de la concentration $[CO_2]_{\text{dissous}}$ en acide volatile à sa valeur normale par un contrôle cérébral de la concentration en dioxyde de carbone soit : $1,2 \pm 0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$
- et par un ajustement par les reins de la concentration en acide fixes à sa valeur normale par un contrôle de la concentration en ions hydrogénocarbonate.

Pour un pH normal ($\text{pH} = 7,40 \pm 0,02$), la concentration en ions hydrogénocarbonate HCO_3^- est égale à : $24 \pm 3 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Questions

1. La dissolution du dioxyde de carbone CO_2 dans l'eau est-elle exothermique ou endothermique?

2. Calculer le quotient :

$$\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]_{\text{dissous}}}$$

à partir duquel la mort par le coma se produit.

3. Répondre à la même question dans le cas d'une mort par le tétranos.

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1/ Dans le cas du dosage d'une base faible par un acide fort, on peut lire à la demi-équivalence :

- a) le pK_a du couple acide-base;
- b) le pK_b du couple acide-base;
- c) la moitié du pH à l'équivalence.

2/ Dans le cas du dosage d'un acide faible par une base forte, à 25°C, le pH à l'équivalence est :

- a) égal à 7;
- b) supérieur à 7;
- c) inférieur à 7.

3/ Une solution tampon est formée par le mélange :

- a) d'un acide faible et de sa base conjuguée;
- b) d'un acide fort et d'une base faible;
- c) d'un acide faible et d'une base forte.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1/ La réaction de dosage d'un acide par une base est lente et totale.

2/ A l'équivalence acido-basique, la quantité d'ions H_3O^+ susceptibles d'être libérés par la solution acide est égale à la quantité d'ions OH^- susceptibles d'être libérés par la solution basique.

3/ L'équivalence acide-base est obtenue lorsque les réactifs sont en proportions stoechiométriques.

4/ Dans le cas du dosage d'un acide faible par une base forte, la solution titrée est l'acide.

5/ Un indicateur coloré convenable à un dosage acide-base est un indicateur dont la zone de virage contient le pH à l'équivalence.

6/ Après l'équivalence, le pH de la solution est imposé par la solution titrée versée.

7/ Pour préparer une solution tampon, on peut se placer à la demi-équivalence du dosage d'un acide fort par une base faible.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

A 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 50 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.

2) Calculer sa constante d'équilibre. La réaction est-elle limitée ?.

3) L'équivalence acido-basique est-elle atteinte dans ces conditions ? Préciser le caractère acide, neutre ou basique du mélange.

Exercice n°2

Le pK_a du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ est égal à 9,2.

On considère une solution d'acide nitrique de concentration $C_A = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Calculer son pH.

2) On prélève 10 mL de cette solution et on y ajoute 10 mL d'une solution d'ammoniac de concentration $C_B = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Préciser la nature du mélange et déduire son pH.

Exercice n°3

On donne les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : H = 1, O = 16 et Na = 23.

On prépare une solution (S) par dissolution de 4 g d'hydroxyde de sodium NaOH dans assez d'eau pour obtenir 500 cm³ de solution.

1) Déterminer le volume à prélever de la solution (S) qu'il faut ajouter à 20 mL d'une solution décimolaire de chlorure d'ammonium NH_4Cl pour atteindre l'équivalence .

2) Ecrire l'équation chimique qui symbolise la réaction qui s'est produite.

3) Parmi les indicateurs donnés ci-dessous, quels sont ceux qui sont les plus adaptés pour détecter l'équivalence ?

Indicateurs colorés	Zone de virage
Héliantheine	3,1 - 4,4
Rouge de phénol	6,4 - 8,2
Phénophthaléine	8,2 - 10,0

Exercice n°4

La neutralisation de 5 mL d'une solution (S) d'hydroxyde de sodium nécessite 15 mL d'une solution d'acide nitrique 0,1 M.

1/ Calculer la concentration molaire de la solution de base (S).

2/ On prélève 5 mL de la solution (S) qu'on dilue 10 fois avant de la doser avec la solution d'acide nitrique 0,1 M. Donner, sans faire de calcul, le volume de la solution d'acide nitrique versé à l'équivalence.

Exercice n°5

Dans le but de doser une solution d'acide méthanoïque, on suit le pH du mélange obtenu en versant dans 20 mL d'acide, des volumes V_B d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire égale à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant:

V_B mL	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0	8,0	8,5	9,0	10,0	11,0	12,0	15,0
pH	2,95	3,18	3,39	3,59	3,79	4,00	4,61	7,76	10,55	10,84	11,12	11,30	11,40	11,60

1/ Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_B)$.

2/ Calculer la concentration de la solution d'acide méthanoïque.

Indicateurs colorés	Zone de virage
Héliantheine	3,1 - 4,4

3/ Déterminer la constante d'acidité de l'acide méthanoïque.

Héliantheine	3,1 - 4,4
Rouge congo	3,0 - 5,0

4/ Les indicateurs ci-contre conviennent-ils pour effectuer ce dosage?

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHESE

Exercice n°6

Le pK_a du couple $C_2H_5CO_2H / C_2H_5CO_2^-$ est égal à 4,75.

On mélange 20 mL d'une solution d'acide propanoïque $CH_3CH_2CO_2H$ de concentration C_A égale à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 10 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de même concentration. Le pH du mélange est égal à 4,75.

- 1/ Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
- 2/ Déterminer la valeur de son avancement maximal x_{\max} .
- 3/ Calculer la concentration des ions hydroxyde et en déduire la valeur de l'avancement final x_f .
- 4/ Evaluer le taux d'avancement final de la réaction.
- 5/ La réaction mise en jeu est-elle totale ? Peut-elle être utilisée pour un dosage acide-base ?
- 6/ Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction.

Exercice n°7

1/ On considère une solution (S) d'acide faible AH de concentration molaire C_A .

Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de cet acide dans l'eau pure.

2/ Un volume $V_A = 25 \text{ mL}$ de la solution (S) est dosé par une solution d'hydroxyde de sodium ($NaOH$), de concentration molaire $C_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

On porte dans le tableau suivant les résultats des mesures relatifs à deux points I et J de la courbe donnant les variations du pH du mélange réactionnel en fonction du volume V_B de la solution basique ajoutée :

Point	V_B	pH
I	$V_{B,I}$	4,20
J	$V_{B,J}$	8,41

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage de l'acide AH par la soude.

b) L'un des deux points I et J est le point d'équivalence et l'autre est le point de demi-équivalence. Indiquer lequel des deux points I et J correspond au point d'équivalence. Déduire la valeur du pK_a du couple AH/A⁻.

c) Sachant que : $V_{B,I} = 10 \text{ mL}$, déduire la valeur de C_A .

3/ Pour permettre une bonne immersion de l'électrode combinée du pH-mètre dans le mélange, on ajoute environ 50 mL d'eau pure au volume V_A de la solution (S) à doser, et on refait les mesures au cours de ce dosage.

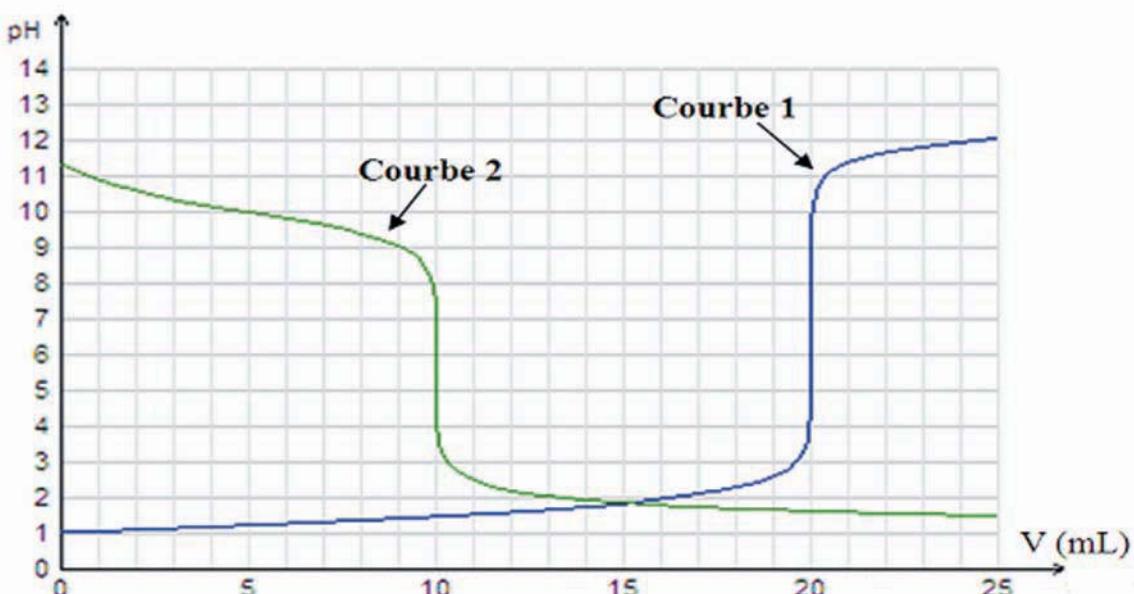
Préciser, en le justifiant, si à la suite de cette dilution les grandeurs suivantes restent inchangées ou subissent une augmentation ou une diminution :

- a) le volume $V_{B,J}$;
- b) le pH à la demi-équivalence;
- c) le pH à l'équivalence.

Exercice n°8

On dispose au laboratoire d'une solution aqueuse (S_1) de perchlorate d'hydrogène HClO_4 de concentration C_1 , d'une solution aqueuse (S_2) de phénate de sodium $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ de concentration C_2 et d'une solution aqueuse (S_3) d'hydroxyde de potassium KOH de concentration C_3 .

On dose 20 mL de la solution (S_1) par la solution (S_3) (courbe 1) ; puis on dose 20 mL de la solution (S_2) par la solution (S_1) (courbe 2).



1/ a) En utilisant la méthode des tangentes parallèles, déterminer les coordonnées du point d'équivalence pour chaque dosage.

b) Déduire si les solutions précédentes sont des solutions d'acides ou de bases, faibles ou fortes.

2/ a) Calculer la valeur de la concentration C_1 . à partir du pH initial.

b) Déduire les valeurs des concentrations C_2 et C_3 .

3/ Déterminer graphiquement la valeur du pK_a de l'acide ou de la base faible puis retrouver cette valeur par le calcul.

Exercice n°9

L'aspirine commerciale contient comme principe actif l'acide acétylsalicylique (qui est un acide faible). On dissout un comprimé d'aspirine de masse m égale à 1,3 g dans assez d'eau pour obtenir une solution (S_1) de volume 200 mL. Le dosage d'un volume V_1 égal à 10 mL de cette solution par une solution (S_2) d'hydroxyde de sodium 0,005 M , en présence d'un indicateur convenablement choisi, nécessite un volume de base égal à 18 mL.

La masse molaire de l'acide acétylsalicylique est égale à 180 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1/ a) Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage.

b) Calculer la concentration molaire de l'acide acétylsalicylique dans la solution (S_1).

c) En déduire la masse d'acide acétylsalicylique contenue dans un comprimé d'aspirine commercial.

2/ a) Définir un indicateur coloré.

b) Que veut-on dire par "indicateur coloré convenable" ?

c) On propose trois domaines de pH : $D_1 = 4,3 - 6,2$; $D_2 = 7,2 - 8,8$ et $D_3 = 5,6 - 7,0$.

Indiquer celui qui correspond au domaine de virage de cet indicateur.

3/ Soit n_1 la quantité d'acide acétylsalicylique et n_2 celle de sa base conjuguée présentes dans la solution (S_1) après ajout d'une certaine quantité de la solution basique.

a) Montrer que le pH de la solution vérifie la relation : $pH = pK_a + \log(n_2/n_1)$.

b) Qu'appelle-t-on la solution (S) obtenue lorsque : $n_1 = n_2$? Donner ses propriétés.

c) Déduire le volume de la solution (S_2) à verser, à 10 mL de la solution d'acide acétylsalicylique, pour obtenir une telle solution.

Exercice n°10

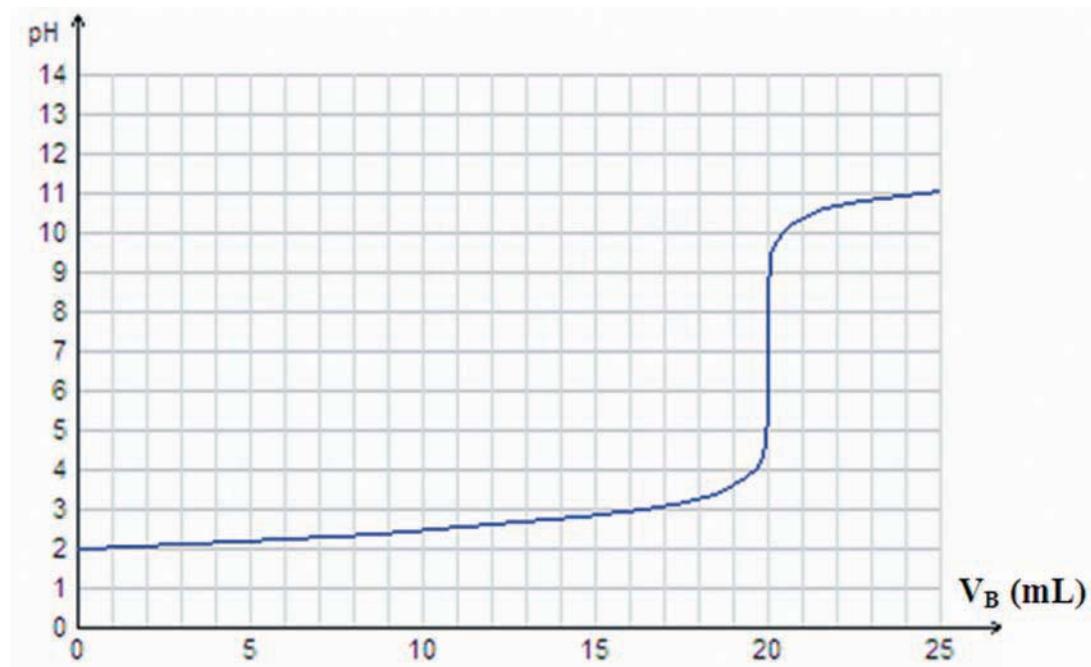
Dans un bêcher contenant 20 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentration molaire C_A , on verse progressivement une solution d'hydroxyde de potassium de concentration molaire $C_B = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. On mesure le pH de la solution à diverses étapes de la manipulation. L'équivalence est obtenue pour $V_{BE} = 20 \text{ mL}$. La variation du pH en fonction du volume V_B de la solution d'hydroxyde de potassium versé est donnée par la courbe ci-dessous :

1/ a) Faire un schéma annoté du dispositif utilisé pour le dosage.

b) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage. Préciser ses caractères.

c) Donner la valeur du pH à l'équivalence. Ce résultat est-il prévisible ?

d) Calculer, de deux manières différentes, la valeur de C_A .



2/ Au cours du dosage précédent, on a utilisé un indicateur coloré. On a constaté que sa couleur vire du rouge à l'orange pour $V_B = 16 \text{ mL}$; puis de l'orange au jaune pour $V_B = 19,5 \text{ mL}$.

a) Déterminer la zone de virage de cet indicateur .

b) Cet indicateur convient-il à ce dosage ?

c) Donner la teinte prise par cet indicateur à l'équivalence.

3/ On refait l'expérience précédente mais en diluant n fois la solution basique et $(n+1)$ fois la solution acide. Pour un volume $V_A = 20 \text{ mL}$, on trouve $V_{B,E} = 13,3 \text{ mL}$. Déterminer la valeur de n .

Exercice n°11

On dose 20 mL d'une solution de diéthylamine de formule $(C_2H_5)_2NH$ par une solution de chlorure d'hydrogène 0,1 M. Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau suivant:

$V_{Acide}/ (\text{mL})$	0	1	3	5	7	9	11	13	15	16	16,5
pH	11,9	11,6	11,1	10,9	10,7	10,6	10,5	10,4	10,1	9,7	9,4
$V_{Acide}/ (\text{mL})$	16,8	17	17,1	17,2	17,5	17,7	18	18,5	19	20	22
pH	9,1	8,8	8,3	7,5	3,6	3,2	2,8	2,6	2,4	2,2	2

1/ Ecrire l'équation chimique de la réaction de titrage et préciser la formule de l'acide conjuguée de la diéthylamine.

2/ Tracer la courbe $pH = f(V_A)$ et en déduire le volume d'acide ajouté pour atteindre l'équivalence.

3/ Calculer la concentration molaire de la solution de base.

4/ Monter que la base est faible.

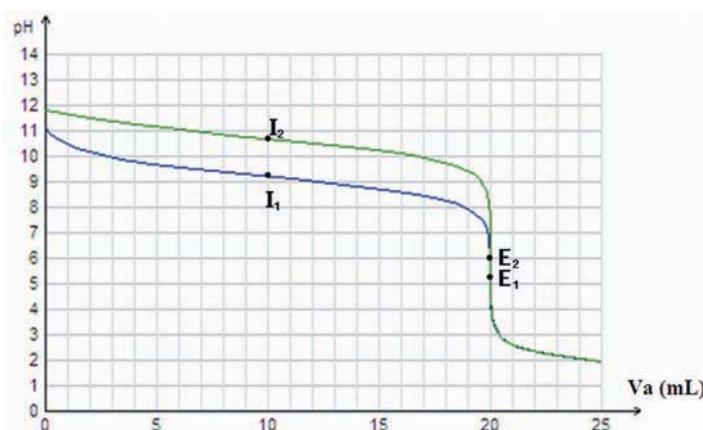
5/ Déterminer la constante d'acidité du couple acide/base $(C_2H_5)_2NH_2^+/(C_2H_5)_2NH$. En déduire sa constante de basicité.

6/ Peut-on réaliser ce dosage en présence de phénophthaléine dont la zone de virage correspond à des pH compris entre 8,2 et 10 ?

7/ D'après la courbe tracée, le pH à l'équivalence est situé entre 3 et 6 environ. Donner une justification qualitative de ce résultat.

Exercice n°12

Dans une séance de travaux pratiques, on se propose de suivre la variation du pH par ajout d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl de concentration $C_A = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, à un volume $V_B = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniac NH_3 de concentration $C_1 = C_A$; puis à un même volume d'une solution d'éthylamine $C_2 = C_A$. On obtient le graphe suivant:



I_1 et E_1 sont deux points de la courbe de dosage de NH_3 et I_2 et E_2 sont deux points de la courbe de dosage de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

On désigne par B l'une des deux bases. L'équation de la réaction de dosage supposée totale est :



Le pH du mélange à l'équivalence peut être donné par : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_E)$, où C_E est la concentration molaire de l'ion BH^+ à l'équivalence.

1/ Comparer la force des deux bases en utilisant la valeur :

- a) des pH des deux solutions basiques avant l'ajout de la solution acide.
- b) des pH à la demi-équivalence.
- c) des pH à l'équivalence.

2/ On refait le dosage d'un volume $V_B = 20\text{mL}$ de la solution d'éthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ en lui ajoutant un volume V_e d'eau pure, par la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl. On constate que la valeur du pH à l'équivalence diffère de 0,2 unité de pH de la valeur obtenue au cours du premier dosage.

- a) La quantité de la base dosée change-t-elle par ajout d'eau ?
- b) Indiquer si cette variation de pH est une augmentation ou une diminution. Déterminer la valeur de V_e .
- c) Calculer la valeur du pH de la solution d'éthylamine de volume $(V_B + V_e)$.

Exercice n°13

On dispose de trois bases (B_1) , (B_2) et (B_3) . En dissolvant chacune de trois bases (B_1) , (B_2) et (B_3) dans l'eau pure, on prépare respectivement trois solutions basiques (S_1) , (S_2) et (S_3) de concentrations initiales C_1 , C_2 et C_3 respectivement. Pour déterminer ces concentrations initiales, on réalise les expériences suivantes :

On mesure le pH des trois solutions (S_1) , (S_2) et (S_3) et on porte les résultats obtenus dans le tableau ci-contre :

Solution	(S_1)	(S_2)	(S_3)
pH	12,3	11,3	11,3

On dose $V_B = 20\text{ mL}$ de chaque solution basique par la même solution de chlorure d'hydrogène de concentration molaire C_A . A l'équivalence les volumes versés d'acide sont donnés dans le tableau ci-contre :

Solution	(S_1)	(S_2)	(S_3)
$V_{AE}(\text{mL})$	4	4	20

On dilue dix fois chacune des trois solutions (S_1) , (S_2) et (S_3) , on obtient des solutions (S'_1) , (S'_2) et (S'_3) . On mesure le pH de ces dernières et on porte les résultats obtenus dans le tableau ci-contre :

Solution	(S'_1)	(S'_2)	(S'_3)
pH	11,30	10,8	10,8

1/ Déterminer les concentrations des trois solutions (S_1) , (S_2) et (S_3) en fonction de C_A .

2/ a) Comparer la force des bases (B_1) et (B_2) ; puis celle de (B_2) et (B_3) .

b) Montrer que (B_1) est une base forte.

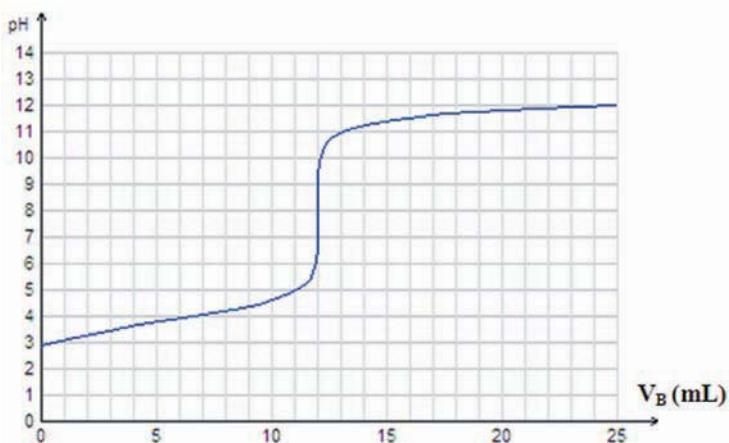
3/ Déterminer les valeurs de C_1 , C_A , C_2 et C_3

Exercice n°14

Sous l'action des fermentations lactiques, le lactose contenu dans le lait se transforme en acide lactique. L'acide lactique, noté AH et de masse molaire $M = 90 \text{ g.mol}^{-1}$.

A 20°C , si la teneur en acide lactique dépasse 5 g.L^{-1} , le lait caille (la caséine coagule, le lait se sépare en caillé et sérum) et l'acide lactique se trouve dans le sérum. La détermination de l'acidité du lait permet d'apprécier son état de conservation.

On dose l'acide lactique présent dans un volume $V_A = 30 \text{ mL}$ de lait naturel à l'aide d'une solution d'hydroxyde de potassium KOH de concentration $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$. La courbe de dosage a l'allure suivante:



Soient C_A la concentration du lait en acide lactique, V_A le volume de lait utilisé et V_B le volume de la solution basique ajouté à l'équivalence.

1/ Déduire de la courbe:

- a) les coordonnées du point d'équivalence ;
- b) le pKa du couple acide lactique/ion lactate ;
- c) la concentration en acide lactique du lait dosé.

2/ a) Déduire la masse de l'acide lactique contenue dans 1 L de lait.

- b) Ce lait est-il frais ?

Thème N° IV

PILES ELECTROCHIMIQUES





JOHN FREDERIC DANIELL (1790 - 1845)
Chimiste et Physicien Britannique

Il est nommé en 1831 professeur au King's College de Londres. Il est l'inventeur d'un hygromètre à condensation dit «à point de rosée» en 1820, d'un pyromètre en 1830 et surtout d'une pile impolarisable à deux liquides en 1836. En 1839 Daniell alluma un arc électrique en connectant 70 piles en série. L'assistance et lui-même furent les victimes du premier coup de soleil (pour la peau) et du premier coup d'arc (ophtalmie pour les yeux) artificiel.

NAVIGUER SUR L'INTERNET

- <http://montblancsciences.free.fr/terms/terms0.htm>
- <http://www.chimix.com/term.htm>
- <http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/elektro/clanky1/daniell.html>
- <http://www.up.univ-mrs.fr/wfcup/site2/IMG/pdf/CHycCC3.pdf>
- http://www.ualberta.ca/~eblackbu/chim101/F_4.html
- http://www.unige.ch/cabe/chimie_anal/Potentiometrie.pdf

PILES DU TYPE PILE DANIELL

OBJECTIFS

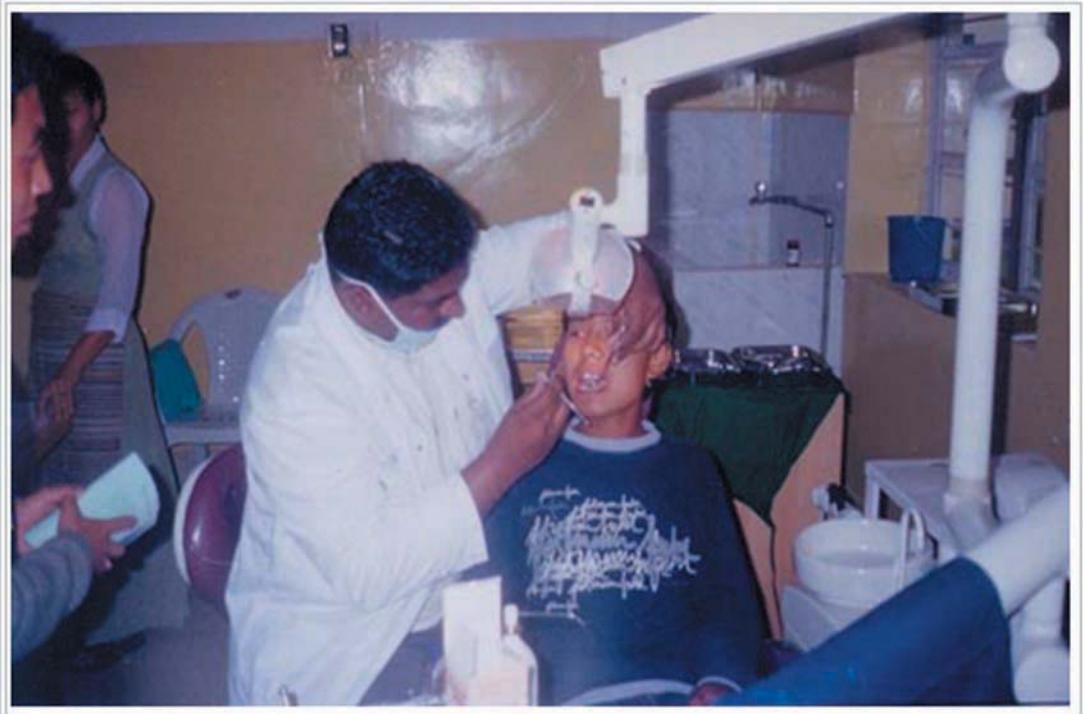
- 1/ Expliquer le principe de fonctionnement de la pile Daniell.
- 2/ Reconnaître, à partir du sens du courant, le sens d'évolution spontanée d'un système siège d'une réaction d'oxydoréduction par transfert spontané indirect d'électrons.
- 3/ Généraliser le principe de la pile Daniell à d'autres piles du même type.
- 4/ Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système siège d'une réaction redox d'après le signe de la f.e.m. de la pile qui lui est associée.

PRÉREQUIS

- * Oxydation, réduction, oxydant, réducteur et réaction d'oxydoréduction.
- * Couple redox et symbole associé : forme oxydée/forme réduite.
- * Equations formelles d'une oxydation et d'une réduction.
- * Equation bilan d'une réaction d'oxydoréduction.

PLAN

- I- Transfert direct d'électrons entre un oxydant et un réducteur
- II- Transfert indirect d'électrons entre un oxydant et un réducteur
- III- Etude de la pile Daniell
- IV- Etude des piles du type pile Daniell



Le patient, ayant couvert une dent en or, est passé quelques jours plus tard chez son dentiste, car il a senti de petites électrocutions dans la bouche chaque fois qu'il utilise une cuillère en acier.

Quelles explications, le dentiste, lui donne-t-il ?

Quelles suggestions lui propose-t-il ?

I- TRANSFERT DIRECT D'ELECTRONS D'UN REDUCTEUR A UN OXYDANT

Considérons un système renfermant des ions cuivre (II) Cu^{2+} et des ions argent (I) Ag^+ en milieu aqueux, du cuivre métallique et de l'argent métallique.

L'expérience montre qu'on obtient un dépôt d'argent sur la lame de cuivre, que cette dernière est attaquée et que la solution aqueuse, initialement incolore devient bleuâtre.

La réaction symbolisée par l'équation (1)



se produit :

- le cuivre **Cu perd** des électrons, jouant ainsi le rôle de **réducteur** (Red_1) ;
- l'ion Ag^+ **gagne** des électrons ; il se comporte en oxydant (Ox_2).

Le cuivre métallique Cu réduit les ions argent Ag^+ en argent métallique. Au cours de cette transformation l'argent est passé de l'état d'oxydation + I à l'état d'oxydation 0 : le cuivre a réagi en tant que réducteur.

Dans le système envisagé le transfert d'électrons entre le réducteur Cu et l'oxydant Ag^+ a lieu directement car ces réactifs sont en contact direct.

Un **réducteur** est une entité chimique qui peut **perdre** des électrons.

Un **oxydant** est une entité chimique qui peut **gagner** des électrons.

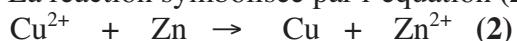
Une réaction **d'oxydoréduction**, appelée couramment réaction redox, est une réaction au cours de laquelle se produit un transfert **d'électrons**. Elle est symbolisée par une équation du type :



Considérons un système renfermant des ions cuivre (II) Cu^{2+} et des ions zinc (II) Zn^{2+} en milieu aqueux, du cuivre métallique et du zinc métallique.

L'expérience montre qu'on obtient un dépôt du cuivre sur la lame de zinc, que cette dernière est attaquée et que la teinte bleue de la solution aqueuse s'atténue.

La réaction symbolisée par l'équation (2) :

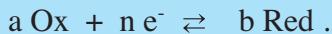


se produit.

Ainsi nous pouvons remarquer que selon les conditions expérimentales le cuivre Cu peut être oxydé en ions cuivre (II) Cu^{2+} et les ions Cu^{2+} peuvent être réduits en cuivre. Les entités Cu^{2+} et Cu forment un **couple d'oxydoréduction** qu'on représente par Cu^{2+}/Cu .

On convient d'associer à chaque couple redox une **équation formelle** :

- pour les couples redox simples, cette équation est de la forme:



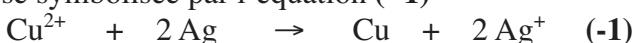
- pour les couples redox complexes, cette équation est de la forme :



Remarques

1/ Un couple redox est toujours symbolisé par **Ox/Red** (forme Oxydée/ forme Réduite).

2/ Si la réaction inverse symbolisée par l'équation (- 1)



se produit :

- l'argent Ag perd des électrons ; il joue le rôle de réducteur (Red_2) ;
- l'ion Cu^{2+} gagne des électrons ; il se comporte en oxydant (Ox_1).

II- TRANSFERT INDIRECT D'ELECTRONS D'UN OXYDANT A UN REDUCTEUR

II-1/ Activité

Dans un citron, enfoncer une lame en cuivre et une autre en zinc.

Relier les deux lames à un milliampèremètre (**fig.1**).

Interpréter le passage du courant électrique à travers l'ampèremètre.

II-2/ Interprétation

L'ampèremètre indique le passage d'un courant électrique qui correspond à un déplacement ordonné d'électrons.

Comme le cuivre est moins réducteur que le dihydrogène H_2 , la réaction spontanée d'oxydoréduction symbolisée par l'équation chimique :



qui se produit est à l'origine de la circulation du courant électrique dans le circuit extérieur.

Le courant mis en évidence est dû à un transfert indirect d'électrons du zinc Zn aux ions hydronium H_3O^+ à travers la portion de circuit extérieur (fils de connexion, milliampèremètre). Dans le circuit extérieur, formé de conducteurs métalliques (dits "**conducteurs électroniques**"), le courant électrique qui passe de la lame de cuivre Cu vers la lame de zinc Zn est donc dû à un déplacement d'électrons.

Dans les conducteurs liquides non métalliques (dits "**conducteurs ioniques**"), le courant n'est pas dû à un déplacement d'électrons mais à un déplacement d'ions.

Un dispositif qui permet d'obtenir du courant électrique grâce à une réaction chimique **spontanée** est une "**pile électrochimique**".

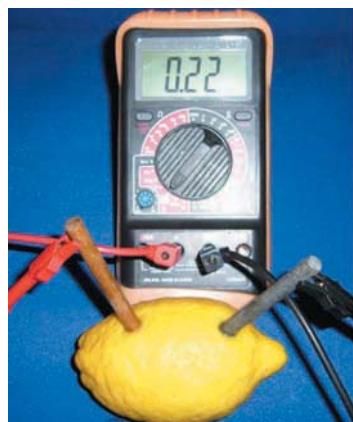


Figure 1. Pile au citron

Dans le dispositif précédent, la lame de zinc se trouve en contact direct avec les ions hydronium présents dans la solution d'acide citrique. Pour être sûr que le transfert d'électrons du zinc Zn aux ions hydronium H_3O^+ a lieu de manière indirecte, il faut envisager un dispositif où on sépare le zinc Zn des ions H_3O^+ et les ions de zinc Zn^{2+} de dihydrogène H_2 . Pour cela on met chaque couple redox dans un compartiment séparé : Zn^{2+}/Zn dans un compartiment et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ dans l'autre. On réalise alors une pile électrochimique par la jonction des deux compartiments ou demi-piles.

Une demi-pile correspond à un couple redox. Elle est formée d'un conducteur électronique (métal, alliage métallique ou graphite) en contact avec un conducteur ionique (solution d'électrolyte).

III- ETUDE DE LA PILE DANIELL

III-1/ activité

Dans un premier bécher, introduire une lame de cuivre Cu bien **décapée** et une solution de sulfate de cuivre (II) (CuSO_4) de concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans un deuxième bécher, introduire une lame de zinc également bien décapée et une solution de sulfate de zinc (ZnSO_4) de concentration $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Relier les deux solutions électrolytiques par **un pont salin**. Brancher un milliampèremètre en série avec un résistor (R) et un interrupteur (K) entre les deux plaques métalliques (**fig.2**).

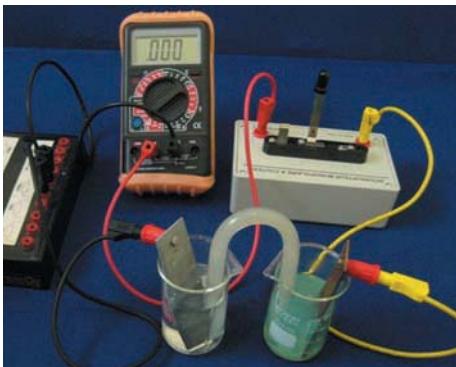


Figure 2. Etude de la pile Daniell

1/ Qu'observe-t-on dès la fermeture de l'interrupteur ?

2/ Quels sont les changements subis par les constituants de la pile après une certaine durée ?

3/ Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément quand la pile débite.

Le **pont salin** est obtenu :

a) soit en imbibant un papier filtre, replié en éventail, d'une solution de chlorure de potassium par exemple ;

b) soit en introduisant la solution de chlorure de potassium additionnée de gélose dans un tube à travailler en forme de U.

Pour cela on dissout 5 g de chlorure de potassium dans 50 mL d'eau. A cette solution on ajoute 1g environ de gélose (agar-agar) et on chauffe le mélange pendant quelques minutes. On remplit tout de suite le tube en U à l'aide d'une seringue avec la solution chaude. On laisse le tube refroidir avant de l'utiliser.

Pour **décaper** la lame de zinc il suffit de la plonger pendant quelques secondes dans une solution d'acide chlorhydrique 3 M. La lame de cuivre doit être décapée selon la même procédure mais en utilisant une solution d'acide nitrique 3 M. Les électrodes sont ensuite lavées à l'eau distillée.

On peut aussi décaper les électrodes préalablement séchées en les frottant au papier abrasif.



Remarque

Pour la conception de la pile Daniell, on peut éventuellement remplacer le pont salin par un vase poreux.

III-2/ Interprétation

Dès la fermeture de l'interrupteur, l'ampèremètre indique le passage d'un courant de la borne correspondant au cuivre (b_{Cu}) vers la borne correspondant au zinc (b_{Zn}). Un tel système est une pile dont b_{Cu} est la borne positive et b_{Zn} est la borne négative

Le système chimique constitué de deux compartiments contenant, l'un le métal cuivre en contact avec un sel de cuivre (II) et l'autre le métal zinc en contact avec un sel de zinc (II) et d'une jonction électrique (un pont salin ou une paroi poreuse) est connu sous le nom de **pile Daniell**.

L'apparition d'un dépôt de cuivre sur l'électrode de cuivre et la diminution progressive de la masse de l'électrode de zinc témoigne d'une réaction chimique qui se déroule dans la pile.

Les électrons qui circulent à travers le circuit extérieur sont libérés, au niveau de l'électrode de la **demi-pile** renfermant le couple redox Zn^{2+}/Zn , par les atomes de zinc qui s'**oxydent** en ions zinc (II) Zn^{2+} et sont captés par les ions cuivre (II) Cu^{2+} qui se **réduisent** en Cu atomique au niveau de l'électrode de la demi-pile renfermant le couple redox Cu^{2+}/Cu .

Les transformations qui se produisent effectivement dans chaque demi-pile sont :

- **au niveau de la lame de cuivre :** $Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$ (réduction) ;
- **au niveau de la lame de zinc :** $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$ (oxydation).

La réaction spontanée qui se produit quand la pile débite du courant est représentée par l'équation :



L'électrode siège d'une **oxydation** est appelée **anode** et l'électrode siège d'une **réduction** est appelée **cathode**.

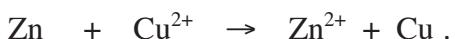
Une pile électrochimique débite un courant parce qu'elle est le siège d'une réaction d'oxydoréduction spontanée.

Remarques

1/ Les bornes d'une pile sont ses deux extrémités qui doivent être connectées aux conducteurs extérieurs. Ces extrémités ne sont pas électriquement identiques. Pour cette raison la pile est un dipôle dissymétrique.

2/ Si on ouvre le circuit à l'extérieur de la pile (en ouvrant l'interrupteur par exemple), le courant ne passe plus et la réaction s'arrête également.

3/ Lorsque la pile Daniell débite du courant il se produit **spontanément** la réaction d'oxydoréduction :



En conséquence, la molarité des ions métalliques diminue dans l'un des deux compartiments et augmente dans l'autre.

Le pont salin assure donc la neutralité électrique des deux solutions grâce au déplacement des ions dispersés dans la gélose ; les ions chlorure Cl^- neutralisent les ions Zn^{2+} qui se forment dans le compartiment anodique et les ions K^+ remplacent les ions Cu^{2+} réduits dans le compartiment cathodique. Si on enlève le pont salin il est normal que le courant ne passe plus dans le circuit extérieur puisque le circuit est ouvert. Le rôle du pont salin est donc d'assurer la continuité électrique du circuit entre les deux compartiments de la pile sans introduire de nouveaux couples redox et d'empêcher le mélange des solutions se trouvant dans les deux compartiments.

III-3/ Représentation de la pile Daniell et équation chimique associée

III-3/a) Représentation de la pile Daniell

La pile que nous venons d'étudier peut être représentée :

- soit par un schéma dans lequel il est indispensable de préciser la nature des électrodes et des électrolytes (**fig.3**) ;
- soit par le symbole suivant :



Dans cette représentation, le trait vertical symbolise une séparation entre deux phases et le double trait symbolise la jonction (le pont salin ou la paroi poreuse) entre les deux demi-piles. De chaque côté du pont salin se trouve une demi-pile correspondant à un couple redox. Dans le symbole de la pile, on indiquera les concentrations des entités chimiques ioniques lorsqu'elles sont connues.

Par exemple :



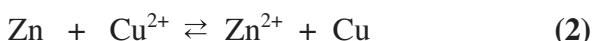
Remarque

Les traits de séparation entre phases ne doivent pas être confondus avec le trait incliné utilisé dans le symbole d'un couple redox Ox/Red.

III-3/b) Equation chimique associée à une pile

A toute représentation (schématique ou symbolique) d'une pile, on associe une équation chimique écrite **conventionnellement** de la façon suivante: chaque **réducteur doit être placé du même côté** (droite ou gauche) **dans l'équation chimique et dans la représentation de la pile**.

L'équation chimique associée à la pile Daniell représentée ci-dessus (**fig.3**) est :



Si on avait commencé par écrire l'équation chimique, il faudrait alors représenter la pile en conformité avec cette écriture.

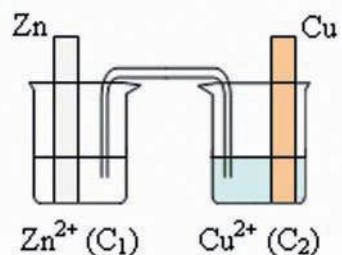


Figure 3. Représentation schématique de la pile formée par les couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn .

Les piles objets de l'étude abordée dans ce chapitre sont conventionnellement représentées :

- soit par un schéma comportant les indications sur la nature des électrodes et des solutions électrolytiques utilisées ;
- soit par le symbole **Red₁ | Ox₁ || Ox₂ | Red₂** (Ox₂ et Ox₁ sont à l'état ionique et Red₁ et Red₂ sont à l'état métallique).

L'équation chimique associée à ce type de pile est de la forme:



Exercice d'entraînement

Enoncé

1/ Représenter par un schéma, la pile Daniell en plaçant l'électrode de cuivre à gauche dans le cas où on a :

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{Zn}^{2+}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$$

2/ Donner le symbole correspondant à ce schéma de pile.

3/ Ecrire l'équation chimique associée.

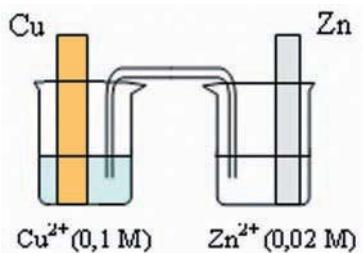
Réponse

1/ La pile Daniell est formée à partir des deux couples Cu²⁺/Cu et Zn²⁺/Zn.

En plaçant l'électrode Cu à gauche, son schéma est :

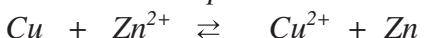
2/ Le réducteur Cu, placé dans le compartiment de gauche de la pile, doit se trouver à gauche dans le symbole. Le réducteur Zn, placé dans le compartiment de droite de la pile, doit se trouver à droite dans le symbole

Le symbole correspondant à ce schéma de pile est :



3/ Le réducteur Cu, placé dans le compartiment de gauche de la pile, doit être écrit à gauche de l'équation chimique. Le réducteur Zn, placé dans le compartiment de droite de la pile doit être écrit à droite de l'équation chimique.

L'équation chimique associée à ce schéma de pile est :



III-4/ Force électromotrice de la pile Daniell

En électrochimie, la force électromotrice E d'une pile (abréviation f.e.m.) est la différence de potentiel électrique, en circuit ouvert, entre la borne de droite de pile et sa borne de gauche. Soit :

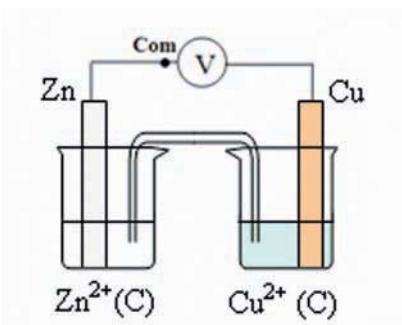
$$\mathbf{E = V_{b,D} - V_{b,G}} \text{ , en circuit ouvert.}$$

V_{bG} et V_{bD} représentent respectivement le potentiel électrique de la borne de gauche et le potentiel électrique de la borne de droite. Il découle de cette définition que la f.e.m. est une grandeur algébrique.

III-4/a) Activité

Réaliser la pile Daniell décrite par la figure-3- et mesurer sa f.e.m. E_1 lorsque :

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = C.$$



Pour lire la différence de potentiel $V_A - V_B$ entre deux points A et B d'un circuit électrique on doit brancher la borne **Com** du voltmètre au point B

- 1/ Exprimer E_1 en fonction du potentiel électrique de chacune des bornes de la pile.
- 2/ Faire débiter la pile dans un circuit extérieur et indiquer le sens de circulation du courant obtenu.
- 3/ Déduire la réaction redox qui se produit quand la pile débite.

III-4/b) Interprétation

Appliquons la définition de la force électromotrice E à la pile Daniell réalisée dans le cas où $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}]$:

$$E_1 = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,Cu} - V_{b,Zn} = 1,1 \text{ V}; \text{ la f.e.m. } E_1 \text{ est positive.}$$

En conséquence : $V_{b,Cu} > V_{b,Zn}$.

La borne de droite (borne cuivre) est la borne positive.

Lorsque la pile débite du courant dans le circuit extérieur, les électrons circulent de la "borne zinc" vers la "borne cuivre".

Les ions Cu^{2+} en contact avec la lame de cuivre captent ces électrons et se réduisent en cuivre atomique qui se dépose sur l'électrode. Simultanément, le zinc Zn s'oxyde en ions Zn^{2+} en libérant des électrons.

Comme l'équation chimique associée à la pile est :



On en déduit que c'est la réaction **directe (+2)** qui se produit spontanément quand la pile débite du courant. Cette réaction correspond à l'oxydation du zinc et à la réduction de Cu^{2+} :



Remarque

Pour la pile Daniell symbolisée par :



l'équation chimique qui lui est associée est :



et le schéma correspondant est représenté par la figure 4 :

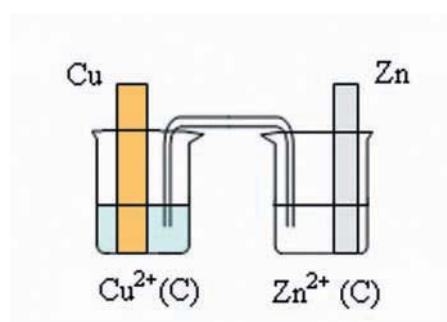


Figure 4. Représentation schématique de la pile correspondant à l'équation chimique (3).

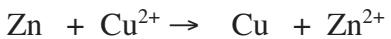
En changeant le schéma d'une pile on ne change pas les polarités de ses bornes : la borne positive est toujours la borne cuivre. Donc $V_{b,Cu} > V_{b,Zn}$. En conséquence :

$$E_2 = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,Zn} - V_{b,Cu} = -1,1 \text{ V} < 0$$

La force électromotrice E_2 est négative.

A partir du sens de circulation du courant on déduit le sens de circulation des électrons. On conclut que **la réaction (-3)** a lieu spontanément dans la pile :

Cette réaction correspond à l'**oxydation du zinc et à la réduction de Cu²⁺**.



Or la réaction inverse (-3) est la même que la réaction directe (+2). En changeant le schéma d'une pile, on ne change pas la réaction qui s'y produit spontanément.

Il est évident que le choix arbitraire fait par l'expérimentateur pour la représentation de la pile qu'il est en train d'étudier ne modifie ni la polarité de ses bornes, ni la réaction qui s'y produit.

A partir des définitions et des conventions internationales que nous avons adoptées il est possible de dégager les conclusions essentielles suivantes :

a/ Si la **borne positive** est à **droite** de la pile, la f.e.m. **E est positive** et la **réaction directe** de l'équation chimique associée est possible spontanément. Les électrons circulent de gauche à droite dans le circuit extérieur de la pile.

b/ Si la **borne positive** est à **gauche**, la f.é.m. **E est négative** et la **réaction inverse** de l'équation chimique associée est possible spontanément. Les électrons circulent de droite à gauche dans le circuit extérieur.

c/ Pour une pile donnée, le signe de **E** est étroitement lié à sa représentation.

Ces conclusions sont tout à fait générales pour toutes les piles.

IV- ETUDE DES PILES DU TYPE PILE DANIELL

Parmi plusieurs piles pouvant être réalisées, nous nous intéresserons uniquement aux piles formées avec des métaux et des solutions aqueuses de leurs sels, comme la pile Daniell.

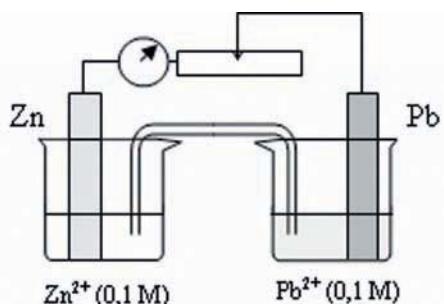
Les couples redox mis en jeu dans ce type de pile sont du type M_1^{n+}/M_1 et M_2^{m+}/M_2 .

On se limitera au cas où les ions métalliques sont dans le même état d'oxydation, soit : $n = m$.

IV-1/ Etude de la pile Zinc-Plomb

IV-1/a) Activité

Réaliser la pile zinc-plomb décrite dans la fiche expérimentale et effectuer le travail demandé.



IV-1/b) Interprétation

Un milliampèremètre, en série avec un résistor, branché aux électrodes nous permet de constater que dans le circuit extérieur le courant circule du plomb vers le zinc. Une mesure, avec un voltmètre, de la d.d.p aux bornes de la pile donne 0,64 volt environ.

On a donc :

$$E = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,Pb} - V_{b,Zn} \approx + 0,64 \text{ V.}$$

Le symbole conventionnel de cette pile est :



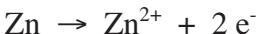
L'équation chimique associée est :



Quand la pile débite du courant, on observe un dépôt de plomb sur la lame de plomb et une diminution de la masse de la lame de zinc.

La f.e.m. est positive, la borne Pb qui se trouve à droite du montage constitue donc la borne positive et celle de Zn la borne négative. Quand la pile débite du courant il se produit les transformations suivantes :

- Le zinc Zn est oxydé, l'électrode de zinc cède des électrons :



Ces électrons arrivent à travers le circuit extérieur jusqu'à l'électrode de plomb et sont captés par les ions Pb^{2+} qui se réduisent à son contact.

- Les ions Pb^{2+} présents dans la solution sont réduits et se déposent sur la plaque de plomb :



On conclut que la réaction directe (+ 4) se produit spontanément dans la pile.

A l'extérieur de la pile, le courant (dû au déplacement d'électrons) circule du plomb vers le zinc; à l'intérieur de la pile le courant (dû au déplacement d'ions positifs et d'ions négatifs) va du zinc au plomb.

IV-2/ Etude de la pile Plomb- Cuivre

IV-2/a) Activité

Réaliser la pile plomb-cuivre décrite dans la fiche expérimentale et effectuer le travail demandé.

IV-2/b) Interprétation

Le milliampermètre (en série avec un résistor) branché aux électrodes nous permet de constater que le courant circule de la borne cuivre Cu vers la borne Pb. Une mesure de la d.d.p aux bornes de la pile au moyen d'un voltmètre donne environ : - 0,47 V.

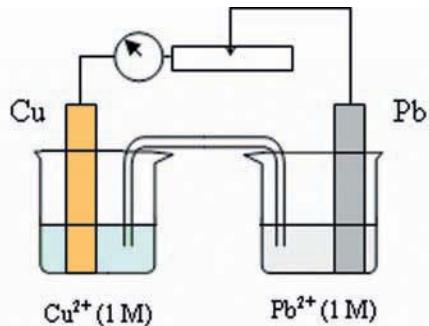
On a donc :

$$E = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,Pb} - V_{b,Cu} \approx -0,47 \text{ V}$$

Le symbole de cette pile est :



L'équation chimique associée est :



Quand on relie les électrodes on observe un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre et une diminution de la masse de la lame de plomb.

Comme la f.e.m. est négative, la borne Pb qui se trouve à droite dans la représentation de la pile est la borne négative et celle de Cu est la borne positive.

Quand la pile débite du courant il se produit spontanément la réaction inverse (-5).

Cette réaction correspond à l'oxydation du plomb et à la réduction de Cu^{2+} .

IV-3/ Etude de la pile Fer-Zinc

IV-3/a) Activité (voir fiche TP)

Réaliser la pile fer-zinc décrite dans la fiche expérimentale et effectuer le travail demandé.

IV-3/b) Interprétation

Un milliampèremètre (en série avec un résistor) branché aux électrodes nous permet de constater que dans le circuit extérieur, le courant circule de la borne fer vers la borne zinc.

Une mesure de la d.d.p. aux bornes de la pile nous donne - 0,35 V.

On a donc :

$$E = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,Zn} - V_{b,Fe} = -0,35 \text{ V.}$$

L'équation chimique associée à cette pile est :

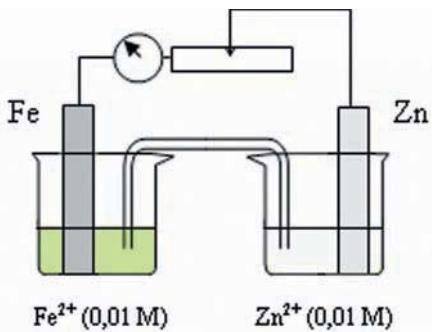


Quand on relie les électrodes on observe une diminution progressive de la masse de la lame de zinc et un dépôt de fer sur la lame de fer.

Comme la f.e.m. est négative, la borne Zn qui se trouve à droite dans la représentation de la pile est la borne négative et celle de Fe est la borne positive.

Quand la pile débite du courant il se produit spontanément la réaction inverse (**-6**).

Cette réaction correspond à l'oxydation du zinc et à la réduction de Fe^{2+} .



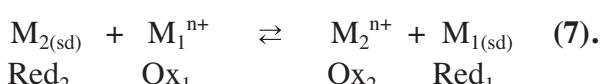
IV-4/ Généralisation

Les piles précédentes sont formées par des électrodes métalliques attaquables et des solutions aqueuses de leurs sels. Les couples redox mis en jeu sont donc du type M_1^{n+} / M_1 et M_2^{n+} / M_2 (M_1 et M_2 représentent des métaux, M_1^{n+} et M_2^{n+} leurs ions en solution).

Supposons qu'on place le réducteur M_1 dans le compartiment de droite, on symbolise la pile par :



et on écrit l'équation chimique associée sous la forme :



La force électromotrice E est définie par :

$$E = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,M1} - V_{b,M2} \text{ à courant nul.}$$

a/ Quand $E > 0$ la réaction directe (+7) est possible spontanément; c'est elle qui se produit quand la pile débite du courant électrique.

b/ Quand $E < 0$ la réaction inverse (-7) est possible spontanément; c'est elle qui se produit quand la pile débite du courant électrique.

c/ Si $E = 0$ il n'y a pas de réaction possible spontanément (le contenu de la pile est en équilibre dynamique pour l'équation chimique (7)). La pile ne peut pas débiter du courant électrique.

Un raisonnement analogue sera tenu si M_1 est placé dans le compartiment de gauche pour la pile symbolisée par $M_1|M_1^{n+} \parallel M_2^{n+}|M_2$. On aura alors :

$$E = V_{b,M2} - V_{b,M1} \text{ à courant nul.}$$

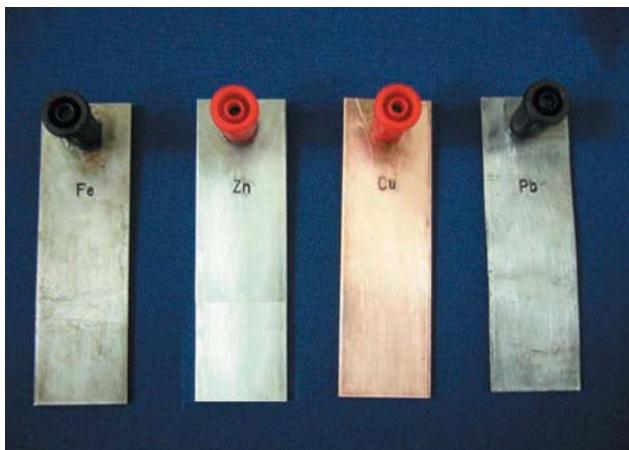
FICHE EXPERIMENTALE

I/ OBJECTIFS

Réaliser des piles de type pile Daniell.

Mesurer la force électromotrice de chaque pile et déduire le sens d'évolution spontanée de la réaction redox qui s'y déroule.

II/ EXPERIENCE A REALISER



Réaliser les piles suivantes :

- (**P₁**) : Préparer deux bêchers l'un contenant une solution de sulfate de zinc (II) 0,1 M et l'autre une solution de nitrate de plomb (II) 0,1 M. Introduire dans le premier une lame de zinc et dans le second une tige de plomb, toutes les deux bien décapées. Relier les deux demi-piles par un pont salin.

- (**P₂**) : Préparer deux autres bêchers l'un contenant une solution de sulfate de cuivre (II) 1 M et l'autre une solution de nitrate de plomb (II) 1 M. Introduire dans le premier une lame de cuivre et dans le second une tige de plomb toutes les deux bien décapées. Relier les deux demi-piles par un pont salin.

- (**P₃**) : Préparer encore deux autres bêchers l'un contenant une solution de sulfate de zinc (II) 0,01 M et l'autre une solution de chlorure de fer (II) 0,01 M. Introduire dans le premier une lame de zinc et dans le second une tige de fer toutes les deux bien décapées. Relier les deux demi-piles par un pont salin.

III/ TRAVAIL A EFFECTUER

Pour chacune des trois piles précédentes :

- mesurer la f.e.m. et préciser le pôle positif de la pile ;
- relier ensuite les bornes des électrodes à une portion de circuit comportant en série un résistor et un milliampermètre et repérer le sens du courant dans le circuit extérieur ;
- déduire le sens d'évolution spontanée de la réaction redox qui se produit.

Généraliser les résultats obtenus.

EXERCICE RESOLU

Enoncé

1/ Schématiser, avec toutes les indications utiles, la pile associée à l'équation chimique :



2/ Donner le symbole de la pile étudiée.

3/ a) On réalise la pile avec $[\text{Fe}^{2+}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. La mesure de la f.e.m. donne $E = -0,27 \text{ V}$. Préciser la polarité des bornes et le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur.

b) Quelle est la transformation chimique qui se produit quand la pile débite du courant ?

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION

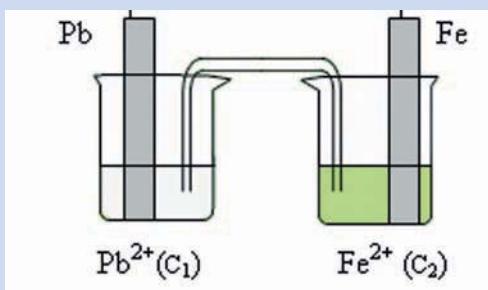
- Les indications utiles qui sont à préciser dans le schéma d'une pile sont : la nature des électrodes, la nature des ions métalliques mis en jeu au cours du fonctionnement de la pile (avec leur concentrations si elles sont données) sans oublier le pont salin.

- Utiliser des traits verticaux pour indiquer la séparation entre les deux phases (métal solide et ions en solution aqueuse) et un double trait vertical pour indiquer la séparation entre les deux demi-piles.

- La f.e.m. mesure la d.d.p aux bornes de la pile en circuit ouvert.
 - Une f.e.m. positive indique que la borne positive de la pile est à droite du schéma adopté.

SOLUTION

1/ Les réducteurs sont Pb et Fe. La demi-pile de droite est formée d'une lame de fer plongeant dans une solution contenant Fe^{2+} . La demi-pile de gauche est constituée d'une tige de plomb plongeant dans une solution contenant Pb^{2+} .



2/ La pile est symbolisée par :



3/ a) La force électromotrice est définie par :

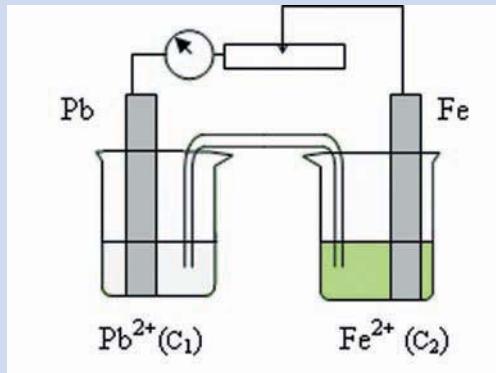
$$E = V_{b,D} - V_{b,G} \text{ en circuit ouvert.}$$

La borne de droite est la borne fer donc:

$$E = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,\text{Fe}} - V_{b,\text{Pb}}$$

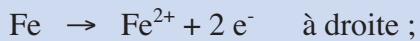
or la f.e.m. E est négative; en conséquence $V_{b,\text{Fe}} < V_{b,\text{Pb}}$: la borne de gauche (borne plomb) est la borne positive et le courant circule dans le circuit extérieur du plomb vers le fer.

- La polarité des bornes de la pile est liée à la réaction spontanée qui s'y déroule :
 si $V_{b,D} - V_{b,G} < 0$ cela veut dire que la réaction inverse de l'équation associée à la pile se produit spontanément.



b) Les électrons circulent dans le circuit extérieur en sens inverse du courant, c'est à dire du fer vers le plomb.
 Les transformations qui se produisent dans chaque compartiment sont :

- l'oxydation du fer en ions Fe^{2+} symbolisée par :



- la réduction de Pb^{2+} en plomb symbolisée par :



La transformation qui se produit quand la pile débite est donc la réaction inverse (-3).

L'ESSENTIEL DU COURS

- Tout dispositif qui permet d'obtenir du courant électrique grâce à une réaction chimique spontanée est une "pile électrochimique".
- Une **demi-pile** est formée d'un conducteur électronique (métal, alliage métallique ou graphite) en contact avec un conducteur ionique (électrolyte).
- La pile Daniell est un système chimique constituée de deux compartiments contenant l'un le métal cuivre en contact avec une solution aqueuse d'un sel de cuivre (II) et l'autre le métal zinc en contact avec une solution aqueuse d'un sel de zinc (II) communiquant à l'aide d'un pont salin (ou une paroi poreuse).
- Une pile électrochimique débite un courant parce qu'elle est le siège d'une réaction d'oxydoréduction spontanée.
- Les piles objets de l'étude abordée dans ce chapitre sont conventionnellement représentées :
 - soit par un schéma comportant les indications sur la nature des électrodes et des solutions électrolytiques utilisées ;
 - soit par le symbole **Red₁|Ox₁ || Ox₂|Red₂** (Ox₂ et Ox₁ sont à l'état ionique et Red₁ et Red₂ sont à l'état métallique).

L'équation chimique associée à ce type de pile est de la forme :



- En électrochimie, la force électromotrice E d'une pile (abréviation f.é.m.) est :

$$E = V_{b,D} - V_{b,G} \text{ ,en circuit ouvert.}$$

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

LES MICROPILES

La corrosion d'un métal est la conséquence de son oxydation par suite d'une réaction avec un agent oxydant, présent dans le milieu environnant tel que le dioxygène.

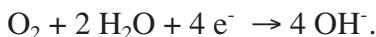
Parmi les différents types rencontrés, la corrosion électrochimique du fer dans l'eau salée (eau de mer). Elle se traduit par une dissolution du métal à la suite de la formation de micropiles à la surface et selon le processus suivant :

La corrosion du fer s'accompagne de la formation, en des endroits différents, d'ions Fe^{2+} et d'ions OH^- .

Les ions fer (II) proviennent de l'oxydation du fer :



et les ions hydroxyde proviennent de la réduction du dioxygène dissous dans l'eau :



Il s'est constitué une micropile : la zone du fer où a lieu l'oxydation en est l'anode (ou pôle négatif) et la zone où a lieu la réduction en est la cathode (ou pôle négatif). L'eau salée est l'électrolyte de la pile.

La micropile est en court-circuit, puisque anode et cathode sont deux parties du même métal (le fer).

La corrosion se produit préférentiellement aux endroits où la surface du métal présente des irrégularités, des rayures, là où le métal subit des contraintes.

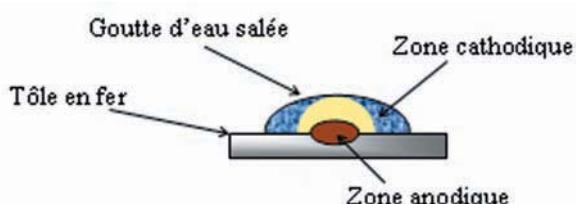
Dans le cas d'une goutte d'eau salée, l'anode est située en son centre et la cathode à sa périphérie puisqu'elle offre à l'atmosphère une surface de contact plus grande que sa région centrale (le dioxygène se dissout plus facilement).



Epave de Titanic

Questions

- 1/ Définir la corrosion.
- 2/ Expliquer le principe de fonctionnement de la micropile qui corrode le fer.
- 3/ Indiquer les couples redox mis en jeu lors de la corrosion du fer.
- 4/ Ecrire l'équation chimique de la réaction de corrosion du fer.
- 5/ Expliquer comment le zinc se corrode pour protéger le fer des coques de navires.



La corrosion étant provoquée par le contact du métal avec l'air humide ou avec l'eau, on évite ce contact en revêtant la surface métallique d'une couche :

- non métallique : peinture, vernis, film de matière plastique etc. ;
- métallique qui résiste mieux à la corrosion : chrome, nickel, argent etc.

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1/ Pour déterminer le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur d'une pile, il faut connaître :

- a) le signe de la f.é.m. de la pile ;
- b) le symbole de la pile ;
- c) l'équation chimique associée à la pile.

2/ La f.é.m. d'une pile est par définition égale à :

- a) $E = V_{b,G} - V_{b,D}$ en circuit ouvert ;
- b) $E = V_{b,D} - V_{b,G}$ en circuit ouvert ;
- c) $E = V_{b,D} - V_{b,G}$ en circuit fermé.

3/ L'équation chimique associée à une pile permet de déterminer :

- a) le schéma ou le symbole de la pile ;
- b) la polarité des bornes de la pile ;
- c) le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur de la pile.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1/ Dans la pile Daniell les concentrations de toutes les entités chimiques sont égales.

2/ La f.é.m. d'une pile est toujours positive.

3/ Le pont salin permet de faire circuler les ions afin d'assurer la neutralité électrique des solutions dans les deux compartiments de la pile.

4/ Pour la pile symbolisée par $\text{Red}_1 \mid \text{Ox}_1 \parallel \text{Ox}_2 \mid \text{Red}_2$, on peut mettre Red_1 et Ox_2 dans un même compartiment de la pile.

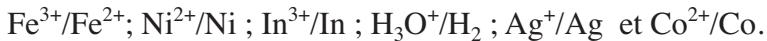
5/ Pour mesurer la f.é.m. d'une pile, il faut que la pile débite un courant.

6/ En changeant le schéma d'une pile, on change les polarités de ses bornes.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

Donner toutes les piles du type pile Daniell qu'on peut former à partir des couples redox suivants :



Exercice n°2

1/ Représenter par un schéma clair la pile formée par les couples redox Fe^{2+}/Fe et Pb^{2+}/Pb dont l'électrode en plomb est placée à droite.

2/ Donner le symbole correspondant à ce schéma de pile.

3/ Ecrire l'équation chimique associée à la pile.

Exercice n°3

1/ a) Schématiser la pile associée à l'équation chimique :



b) Donner le symbole de la pile étudiée.

2/ Une mesure de la f.e.m. de cette pile donne $E = + 0,63 \text{ V}$ lorsque $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}]$.

a) Préciser la polarité des bornes et le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur.

b) Quelles sont les transformations qui ont lieu dans chaque compartiment ?

c) Ecrire l'équation de la réaction chimique qui se produit quand la pile débite du courant ?

Exercice n°4

On considère la pile symbolisée par : $\text{Sn} | \text{Sn}^{2+} (0,1 \text{ mol.L}^{-1}) \parallel \text{Co}^{2+} (0,01 \text{ mol.L}^{-1}) | \text{Co}$.

1/ a) Représenter avec toutes les indications utiles cette pile par un schéma.

b) Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.

2/ Une mesure de la f.e.m. nous permet de déduire que la borne positive est la borne de gauche.

a) Préciser le signe de la f.e.m.

b) Déterminer le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur quand la pile débite du courant.

c) Déduire l'équation chimique qui symbolise la réaction qui se produit spontanément quand la pile débite du courant.

Exercice n°5

On réalise la pile $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (0,1 \text{ M}) \parallel \text{Pb}^{2+} (0,1 \text{ M}) | \text{Pb}$. Sa f.e.m. est $E = 0,63 \text{ V}$.

1/ Dans quel sens circule le courant à l'intérieur du pont salin ?

2/ Peut-on dire que les électrons circulent dans le pont salin en sens inverse du courant ?

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHESE

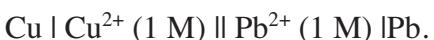
Exercice n°6

1/ Si on plonge un fil de cuivre dans une solution d'acide chlorhydrique, on n'observe pas de réaction. Dans les mêmes conditions un fil de Plomb donne lieu à un dégagement de dihydrogène.

a) Ecrire l'équation de la réaction qui s'est produite.

b) Classer les corps simples Pb, Cu et H₂ par pouvoir réducteur croissant.

2/ a) Déduire de la classification précédente, quel sera le pôle positif de la pile suivante :



b) Ecrire l'équation de la réaction redox spontanée qui se produit quand la pile débite du courant et schématiser la pile en indiquant le sens du courant et des électrons.

c) Ecrire l'équation de la réaction associée à cette pile. Déduire le signe de la f.e.m. de cette pile.

Exercice n°7

On réalise une pile avec les deux couples Fe²⁺/Fe placé à gauche et Zn²⁺/Zn placé à droite. On observe une décoloration de la solution verdâtre quand la pile débite un courant.

1/ Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.

2/ Déduire les réactions chimiques qui ont lieu au niveau des électrodes et la réaction redox qui a lieu quand la pile débite.

3/ Préciser le signe de E.

Exercice n°8

On considère la pile : Pb|Pb²⁺ (0,1 M) || Sn²⁺ (0,1 M) | Sn , de f.e.m. E = - 0,01 V.

1/ a) Faire le schéma de la pile en indiquant la polarité de ses électrodes.

b) Que se passerait-t-il quand on relie les deux électrodes par un résistor?

c) Ecrire l'équation de la réaction redox spontanée qui se produit dans la pile quand elle débite du courant.

2/ Lorsque la pile ne débite plus de courant, on ajoute une faible quantité d'iodure de potassium KI solide dans le compartiment contenant les ions Pb²⁺. Il se forme un précipité jaune.

Que peut-on dire du signe de E ?

Chapitre 11

POTENTIEL STANDARD D'UN COUPLE REDOX ET POUVOIR OXYDANT DE SA FORME OXYDEE

OBJECTIFS

- 1/ Exprimer la force électromotrice d'une pile électrochimique de type pile Daniell en fonction des concentrations des ions mis en jeu au cours de son fonctionnement.
- 2/ Comparer les pouvoirs oxydants de deux couples redox à partir de la f.e.m. standard de la pile correspondante.
- 3/ Classer les couples redox entre eux à partir de leurs potentiels standards d'électrode.

PRÉREQUIS

- * Loi d'action de masse et conditions d'évolution d'un système chimique.
- * Relation entre le sens de déplacement des électrons dans un circuit extérieur et la polarité des bornes d'une pile.
- * Equation d'une réaction redox.

PLAN

- I- Etude de l'influence des concentrations sur la f.e.m. de la pile Daniell
- II- Comparaison des forces de deux couples redox d'après la valeur de la force électromotrice standard E° de la pile correspondante
- III- Choix d'une référence pour les couples redox
- IV- Comparaison d'un couple Ox_i/Red_i au couple $H_3O^+/H_{2(g)}$
- V- Détermination de la f.e.m. standard d'une pile
- VI- Classement électrochimique des couples redox



Il existe sur le marché plusieurs types de piles électrochimiques de force électromotrice égale à 1,5 V mais de prix différents.

Qu'est ce qui fait la différence entre ces piles ?

Avec deux couples redox peut-on constituer, dans tous les cas, une pile de f.e.m égale à 1,5 V ?

I- ETUDE DE L'INFLUENCE DES CONCENTRATIONS SUR LA F.E.M DE LA PILE DANIELL

I.1/ Activité

Réaliser les expériences décrites dans la fiche expérimentale.

I.2/ Interprétation

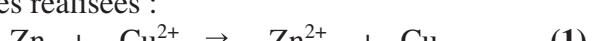
Les mesures des f.é.m. des piles constituées permettent d'obtenir le tableau de valeur suivant :

Pile	(P ₁)	(P ₂)	(P ₃)	(P ₄)	(P ₅)	(P ₆)
C ₁ = [Zn ²⁺] (mol.L ⁻¹)	1	0,1	0,01	0,0005	0,001	0,5
C ₂ = [Cu ²⁺] (mol.L ⁻¹)	0,05	0,002	0,001	0,5	1	0,01
f.é.m. (V)	1,06	1,05	1,07	1,19	1,19	1,05

Les valeurs consignées dans le tableau montrent que les concentrations des ions Zn²⁺ et Cu²⁺ ont une influence sur la valeur de la f.é.m. E de la pile.

Pour des valeurs différentes de concentrations des ions Cu²⁺ et Zn²⁺, les piles (P₂) et (P₆) d'une part ou (P₄) et (P₅) d'autre part ont la même f.é.m. Chacune des paires de ces piles correspond à une même valeur du rapport $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$.

Le rapport $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ intervient dans la fonction des concentrations relative à l'équation chimique associée à l'une des piles réalisées :



La fonction des concentrations associée à la réaction symbolisée par l'équation (1) est :

$$\Pi = \frac{[Zn^{2+}][Cu]}{[Cu^{2+}][Zn]}.$$

Comme la concentration de chacun des deux métaux reste inchangée au cours des réactions aux électrodes, on définit une fonction usuelle des concentrations notée toujours Π telle que :

$$\Pi = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}.$$

La représentation des variations de E en fonction du logarithme décimal de Π donne la courbe de la figure 1.

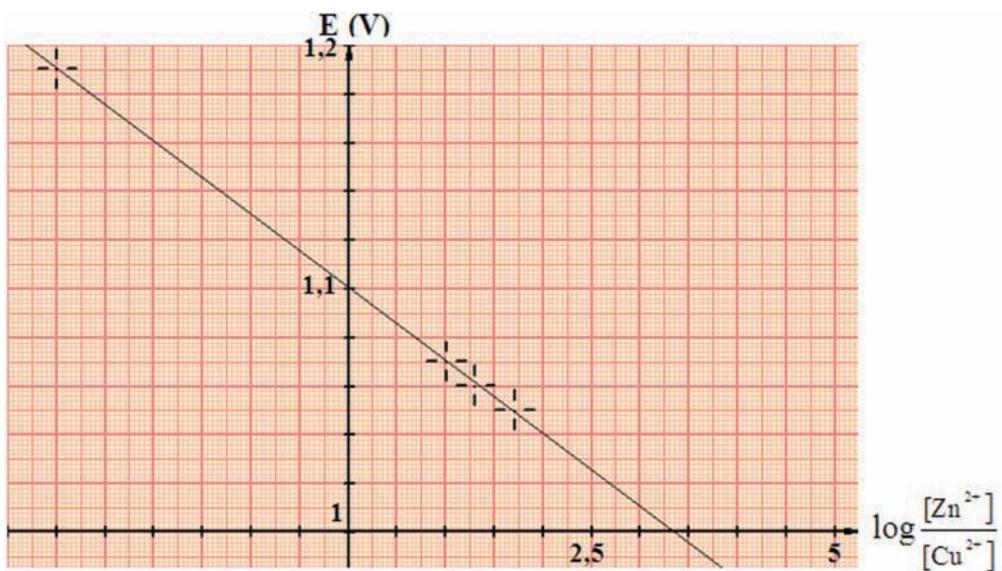


Figure 1. Courbe de variation de la f.é.m. de la pile Daniell avec le logarithme décimal de la fonction des concentrations Π

La courbe ainsi obtenue montre, qu'à température constante, la f.é.m. E de la pile dépend des concentrations réalisées dans les deux compartiments et qu'elle est une fonction affine du logarithme décimal de la fonction des concentrations Π de l'équation chimique associée :

$$E = a \log \Pi + b$$

où b est la valeur de E lorsque $\Pi = 1$ dite "f.é.m. standard" (ou normale) de la pile notée conventionnellement par E° et a est une constante qui dépend de la température et qui vaut -0,03 V à 25°C.

E peut donc s'écrire sous la forme :

$$E = E^\circ - 0,03 \log \Pi = E^\circ - 0,03 \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}.$$

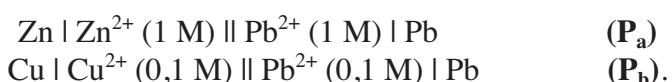
Il s'agit là d'une relation empirique valable à 25°C que la théorie a confirmé par la suite.

Toutes les valeurs de la f.é.m. portées dans le tableau sont positives. Donc, quand la pile débite du courant, il se produit spontanément la réaction directe (+1). A mesure qu'elle évolue, la molarité de Zn^{2+} augmente et celle de Cu^{2+} diminue ce qui entraîne la diminution de la f.é.m. de la pile au cours de son utilisation.

I.3/ Généralisation

I.3/a) Activité

Réaliser les deux piles représentées par les symboles :



1) Mesurer la f.e.m. de chacune des deux piles. Justifier que les valeurs obtenues sont celles des f.e.m. standards des piles réalisées.

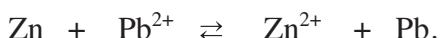
2) Diluer 100 fois le contenu du compartiment de droite de la pile (P_a) et lire la nouvelle valeur de la f.e.m.

Diluer 100 fois le contenu du compartiment de gauche de la pile (P_b) et lire la nouvelle valeur de la f.e.m.

3) Vérifier que les mesures sont en accord avec l'expression empirique qui permet de calculer la force électromotrice de la pile.

I.3/b) Interprétation

- Pour la pile (P_a), l'équation chimique associée est :



a) Mesure de la f.e.m. de la pile (P_a) avant dilution



b) Mesure de la f.e.m. de la pile (P_a) après dilution

Avant dilution, un voltmètre branché aux bornes de la pile indique $V_{\text{Pb}} - V_{\text{Zn}} = 0,64 \text{ V}$.

La fonction des concentrations Π étant égale à $\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$ = 1, donc la tension mesurée n'est autre que la f.e.m. standard E_a° de la pile (P_a).

Après dilution le voltmètre indique une tension de 0,70 V. Cette valeur est en accord avec celle calculée d'après l'équation empirique :

$$E_a = E_a^{\circ} - 0,03 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = 0,64 - 0,03 \log \frac{10^{-2}}{1} = 0,70 \text{ V.}$$

- Pour la pile (Pb) l'équation chimique associée est :





a) Mesure de la f.e.m. de la pile (\mathbf{P}_b) avant dilution



b) Mesure de la f.e.m. de la pile (\mathbf{P}_b) après dilution

Avant dilution, un voltmètre branché aux bornes de la pile indique $V_{\mathbf{P}_b} - V_{\mathbf{Cu}} = -0,47 \text{ V}$.

La fonction des concentrations Π étant égale à $\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{0,1}{0,1} = 1$, donc la tension mesurée n'est autre que la f.e.m. standard E_b° de la pile (\mathbf{P}_b).

Après dilution le voltmètre indique une tension de -0,41 V. Cette valeur est en accord avec celle calculée d'après l'équation empirique:

$$E_b = -0,47 - 0,03 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = -0,47 - 0,03 \log \frac{10^{-2}}{1} = -0,41 \text{ V.}$$

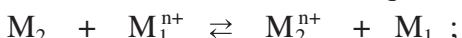
A une température donnée, pour toute pile formée par les couples redox M_1^{n+}/M_1 et M_2^{n+}/M_2 , la f.e.m. est une fonction affine du logarithme décimal de la fonction des concentrations Π .

A 25°C : $E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi$.

Dans la relation $E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi$:

- E° est la force électromotrice standard ;

- $\Pi = \frac{[M_2^{n+}]}{[M_1^{n+}]}$ est la fonction des concentrations relative à l'équation chimique associée à la pile :



- n représente le nombre d'électrons qui apparaît dans les équations formelles permettant d'écrire l'équation chimique associée à la pile.

Remarques

a) Pour certains couples redox, des phénomènes secondaires faussent les mesures et on ne trouve pas les valeurs théoriques E° ou n .

b) Certaines réactions redox sont possibles spontanément mais ne se produisent pratiquement pas car leurs vitesses sont nulles ou extrêmement faibles.

Exercice d'entraînement

Enoncé :

1/ La pile formée, à 25°C, par une électrode de cuivre plongeant dans une solution aqueuse d'un sel de cuivre de concentration molaire $C_1 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une électrode d'argent plongeant dans une solution d'un sel d'argent de concentration $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a une f.e.m E_1 égale à -0,28 V lorsque le métal argent est placé à gauche.

Que représente, pour la pile constituée, la f.e.m E_1 ?

2/ Avec les deux couples redox utilisés dans l'expérience précédente, on constitue la pile symbolisée par : $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{n+} (10^{-4} \text{ M}) \parallel \text{Ag}^{n+} (10^{-2} \text{ M}) \mid \text{Ag}$.

a- Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.

b- La f.e.m E_2 de la pile, mesurée à 25°C, vaut 0,40 V. Déterminer le degré d'oxydation n de chacun des ions cuivre et argent qui entrent dans la constitution des sels utilisés.

Réponse :

1/

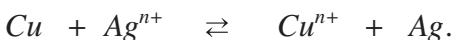
D'après la relation entre la f.e.m d'une pile et les concentrations des formes oxydées des couples redox mis en jeu, on a :

$$E_1 = E_1^o - \frac{0,06}{n} \log \Pi \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

Comme $\Pi = 1$, on a : $E_1 = E_1^o$; E_1 représente la f.e.m standard de la pile réalisée.

2/

a- L'équation chimique associée à la pile symbolisée par $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{n+} (10^{-4} \text{ M}) \parallel \text{Ag}^{n+} (10^{-2} \text{ M}) \mid \text{Ag}$ est :



b- $E_2 = E_2^o - \frac{0,06}{n} \log \Pi \text{ à } 25^\circ\text{C}.$

Comme le métal cuivre est placé à gauche,

$$E_2^o - E_1^o = 0,28 \text{ V} \text{ et } \Pi = \frac{[\text{Cu}^{n+}]}{[\text{Ag}^{n+}]} = 10^{-2}.$$

$$\text{Et, par suite : } n = \frac{0,06 \cdot \log 10^{-2}}{E_2^o - E_1^o} = \frac{-0,12}{0,28 - 0,40} = 1.$$

II. COMPARAISON DES FORCES DE DEUX COUPLES REDOX D'APRES LA VALEUR DE LA FORCE ELECTROMOTRICE STANDARD E° DE LA PILE CORRESPONDANTE

Au cours de l'évolution spontanée de la pile $M_2 | M_2^{n+} \parallel M_1^{n+} | M_1$, les concentrations de M_1^{n+} et de M_2^{n+} varient de manière à rapprocher la valeur de la fonction des concentrations Π à celle de la constante d'équilibre K .

Quand la réaction qui se produit dans la pile s'arrête, aucun transfert d'électrons entre les réactifs ne se produit et le courant électrique s'annule. La f.e.m. s'annule également : la pile est alors usée. Le système atteint un état d'équilibre chimique.

A l'équilibre chimique $\Pi = K$ et la f.e.m. de la pile est nulle ($E = 0$). On en déduit que :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log K = 0.$$

Soit :

$$E^\circ = \frac{0,06}{n} \log K.$$

D'où :

$$K = 10^{\frac{nE^\circ}{0,06}}$$

Par exemple, la f.e.m. standard de la pile $Cu | Cu^{2+} \parallel Sn^{2+} | Sn$ est égale à - 0,48 V.

L'équation chimique associée à cette pile est :



Elle est la somme des deux équations formelles:



et



Le nombre d'électrons mis en jeu dans l'équation chimique est donc égal à 2.

$$D'où : K = 10^{\frac{-0,48}{0,03}} = 10^{-16}.$$

La valeur de K est très inférieure à 1, en conséquence:

- Sn^{2+} est un oxydant beaucoup plus faible que Cu^{2+} ;
- Sn est un réducteur beaucoup plus fort que Cu.

Pour les deux couples M_1^{n+}/M_1 et M_2^{n+}/M_2 , la relation entre E° et K permet donc de comparer M_1^{n+} à M_2^{n+} et M_1 à M_2 .

En effet, pour l'équation chimique associée à la pile constituée avec ces deux couples:



la constante de la loi d'action de masse est : $K = \frac{[M_2^{n+}]}{[M_1^{n+}]}$:

- Si $E^\circ > 0$ ($K > 1$) alors M_1^{n+} est un oxydant plus fort que M_2^{n+} et M_2 est un réducteur plus fort que M_1 .
- Si $E^\circ < 0$ ($K < 1$) alors M_1^{n+} est un oxydant plus faible que M_2^{n+} et M_2 est un réducteur plus faible que M_1 .

Pour la pile symbolisée par $M_2 | M_2^{n+} \parallel M_1^{n+} | M_1$, l'oxydant M_1^{n+} est plus fort que M_2^{n+} si la f.e.m. standard E° de la pile est positive.

III. CHOIX D'UNE REFERENCE POUR LES COUPLES REDOX

Le potentiel standard d'électrode est un outil qui permet de comparer deux à deux les couples redox. Pour classer les couples redox entre eux il est plus commode de les comparer à un même couple de référence.

Conventionnellement le couple $H_3O^+/H_2(g)$, est choisi comme couple de référence.

III.1/ LA DEMI-PILE A HYDROGENE

III.1/ a) La demi-pile à hydrogène

Au couple redox de référence $H_3O^+/H_{2(g)}$ correspond une demi-pile qu'on appelle "demi-pile à hydrogène" ou "**électrode à hydrogène**". Une demi-pile à hydrogène est constituée par une plaque de platine platiné plongeant dans une solution aqueuse contenant des ions hydronium H_3O^+ . Du dihydrogène gazeux est envoyé dans la solution de manière à être en contact direct avec la lame de platine (**fig. 4**).

Le réducteur H_2 étant un gaz et non un solide conducteur, il ne peut pas servir à former l'électrode de la demi-pile. C'est pourquoi on se sert d'un métal qui ne réagit pas (inattaquable): le platine.

La partie de l'électrode qui plonge dans la solution aqueuse est une plaque de platine recouverte d'une couche de platine poreuse (c'est le platine platiné) servant à fixer le dihydrogène gaz pour favoriser le transfert d'électrons entre l'électrode et les entités formant le couple H_3O^+/H_2 .

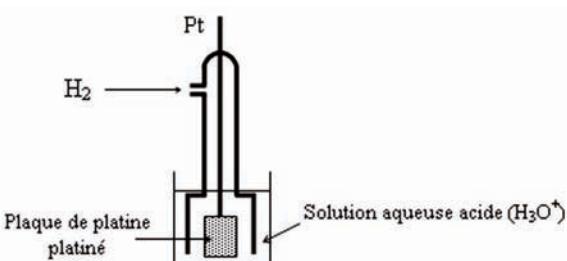


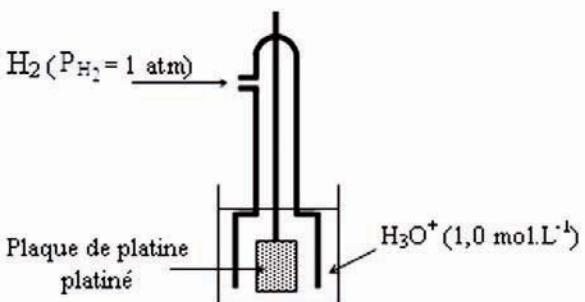
Figure 4. Représentation de la demi-pile à hydrogène.

III.1/ b) L'électrode normale à hydrogène

Le potentiel électrique de la demi-pile de référence, qui dépend de la valeur choisie pour la pression de H_2 (g) et de la molarité des ions hydronium H_3O^+ dans la solution aqueuse, doit être parfaitement défini. On **convient** de fixer :

- la molarité des ions hydronium à une mole par litre;
- la pression du dihydrogène gaz à $1,013 \cdot 10^5$ Pa (1 atm ou 760 mmHg).

Dans ces conditions particulières, dites **conditions standards**, la demi-pile est dite "électrode normale à hydrogène" (E.N.H.). Cette demi-pile est schématisée par :



L'électrode normale à hydrogène E.N.H est une demi-pile constituée du couple H_3O^+ / H_2 (g) telle que la pression du gaz H_2 est égale à 1 atmosphère et la concentration des ions hydronium est égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Remarque

Le mot "électrode" désigne le conducteur électronique (métal, alliage métallique ou carbone graphite) qui plonge dans le conducteur ionique. Cependant il arrive qu'une **demi-pile** soit nommée "électrode" par abus de langage.

III.2/ DEFINITION DU POTENTIEL STANDARD D'ELECTRODE D'UN COUPLE REDOX

III.2/ a) Potentiel d'électrode

Le **potentiel d'électrode** (ou potentiel redox) d'un couple Ox_i / Red_i symbolisé par $E_{Oxi / Redi}$ est par définition la f.e.m. de la pile formée par l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.) placée à gauche et la demi-pile constituée du couple Ox_i / Red_i placée à droite.

III.2/ a)1- Activité

1) Schématiser la pile représentée par :

$Pt | H_2 (P = 1 \text{ atm}) | H_3O^+ (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || Zn^{2+} (0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | Zn$ et écrire l'équation chimique qui lui est associée.

2) Donner l'expression reliant la f.e.m. aux potentiels électriques des électrodes ainsi que l'expression du potentiel d'électrode du couple Zn^{2+}/Zn .

III.2/ a) 2- Interprétation

Pour déterminer le potentiel d'électrode du couple Zn^{2+}/Zn , on réalise la pile schématisée par la figure 3 où l'électrode de droite est une lame zinc plongeant dans une solution aqueuse d'un sel de zinc (II) de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et la demi-pile de gauche est l'électrode normale à hydrogène.

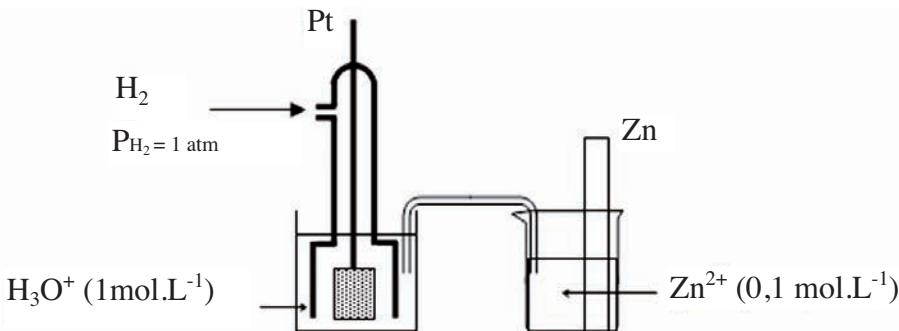


Figure 3. Pile permettant de mesurer le potentiel d'électrode du couple Zn^{2+}/Zn

L'équation chimique associée à cette pile est :



Sa f.e.m. $E = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,D} - V_{b,ENH}$ à courant nul représente le potentiel d'électrode $E_{Zn^{2+}/Zn}$ du couple Zn^{2+}/Zn .

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi$$

III.2/ b) Le Potentiel standard d'électrode

Le potentiel standard d'électrode d'un couple Ox_i / Red_i représenté par $E^\circ_{Ox_i/Red_i}$ ou E°_i est par définition la f.e.m. standard de la pile qui sert à mesurer le potentiel d'électrode de ce couple. C'est donc la f.e.m. de cette pile quand la fonction des concentrations Π est égale à 1.

Pour le couple redox $M^{n+}/M_{(sd)}$, le potentiel standard d'électrode $E^\circ_{M^{n+}/M}$ est la valeur du potentiel d'électrode dans le cas où la fonction des concentrations Π est égale à 1.

$$E = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,D} - V_{ENH} = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log 1 = E^\circ.$$

III.2/ b) α) Le Potentiel standard d'électrode du couple Zn²⁺/Zn

Activité

La mesure de la f.e.m de la pile Pt | H₂ (P = 1 atm) | H₃O⁺ (1 mol.L⁻¹) || Zn²⁺ (1 mol.L⁻¹) | Zn donne : E = - 0,76 V.

Déduire le potentiel standard d'électrode du couple Zn²⁺/Zn.

Réponse

Le potentiel standard d'électrode du couple Zn²⁺/Zn est la f.e.m. de la pile qui sert à mesurer le potentiel d'électrode de ce couple dans le cas où la fonction des concentrations Π est égale à 1. En effet, pour cette pile on a :

$$E = V_{b.D} - V_{ENH} = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log 1 = E^\circ. \text{ Par conséquent, le potentiel}$$

standard d'électrode E[°] de ce couple est :

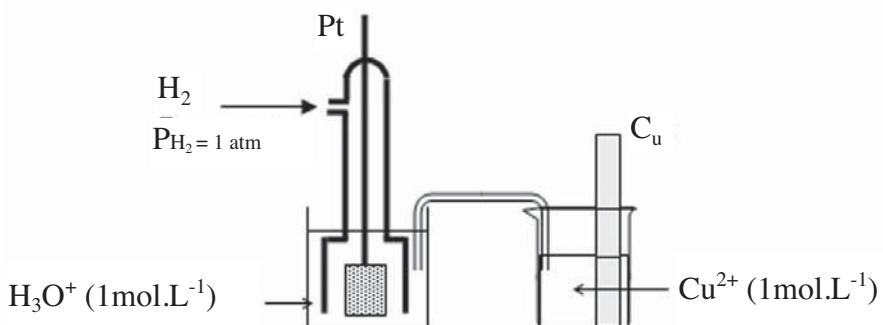
$$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = - 0,76 \text{ V.}$$

III.2/ b) β) Le Potentiel standard d'électrode du couple Cu²⁺/Cu

Activité

La f.e.m. de la pile représentée ci-dessous est égale à + 0,34 V.

Déduire le potentiel standard d'électrode du couple Cu²⁺/Cu.



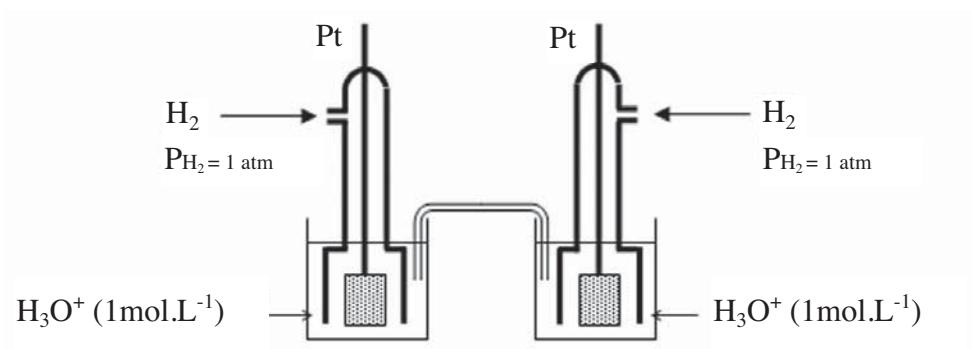
Réponse

La f.e.m. de la pile proposée est égale au potentiel standard d'électrode du couple Cu²⁺/Cu car cette pile est formée de l'électrode standard à hydrogène placée à gauche et de la demi-pile constituée du couple Cu²⁺/Cu avec [Cu²⁺] = 1 mol.L⁻¹.

$E = V_{b,D} - V_{ENH} = E^\circ - 0,03 \log \Pi = E^\circ - 0,03 \log 1 = E^\circ$. Par conséquent le potentiel standard d'électrode E° de ce couple est :

$$E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = + 0,34 \text{ V.}$$

III.2/ b) $\gamma)$ Le Potentiel standard d'électrode du couple $H_3O^+ / H_2(g)$



Pour cette pile, on a :

$$E = V_{b,D} - V_{ENH} = E^\circ_{H_3O^+/H_2(g)}.$$

Cette pile étant parfaitement symétrique (même couple redox avec les mêmes concentrations), alors $V_{b,D} = V_{ENH}$ et la f.e.m. est nulle : $E = 0 \text{ V.}$

En conséquence :

$$E^\circ_{H_3O^+/H_2(g)} = 0 \text{ V à toute température.}$$

Il ne s'agit pas là d'une convention mais d'une conséquence de la définition que nous avons adoptée.

IV. COMPARAISON D'UN COUPLE Ox/Red, AU COUPLE $H_3O^+/H_2(g)$

IV.1/ Première activité

La mesure de la f.e.m. de la pile : Pt| H_2 ($P = 1 \text{ atm}$)|| $H_3O^+(1 \text{ mol.L}^{-1})$ || $Cu^{2+}(1 \text{ mol.L}^{-1})$ | Cu donne $E = 0,34 \text{ V.}$

Comparer le pouvoir réducteur du métal Cu à celui du dihydrogène H_2 et le pouvoir oxydant de Cu^{2+} à celui des ions hydronium H_3O^+ .

Développement

L'équation chimique associée à la pile est :



Elle est la somme des équations formelles :



Le nombre d'électrons mis en jeu est égal à 2 ; d'où :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log \Pi$$

Comme on a réalisé la pile dans les conditions standards ($\Pi = 1$), alors la f.e.m mesurée n'est autre que la f.e.m. standard E° . Donc :

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V.}$$

Or, $E^\circ = \frac{0,06}{n} \log K$, d'où :

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \frac{0,06}{2} \log K = 0,03 \log K.$$

$$\text{D'où : } \log K = \frac{0,34}{0,03} = 11,33 \text{ et } K \approx 2 \cdot 10^{11}.$$

Comme $K > 1$, on peut conclure que :

- Cu^{2+} est un oxydant plus fort que H_3O^+ ;
- $\text{H}_{2(g)}$ est un réducteur plus fort que Cu.

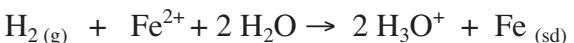
IV.2/ Deuxième activité

La f.e.m. de la pile $\text{Pt}|\text{H}_2 (\text{P} = 1 \text{ atm})||\text{H}_3\text{O}^+ (1 \text{ mol.L}^{-1})||\text{Fe}^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1})||\text{Fe}$ vaut - 0,41 V.

Comparer le pouvoir réducteur du fer à celui du dihydrogène H_2 et le pouvoir oxydant de Fe^{2+} à celui des ions hydronium H_3O^+ .

Développement

L'équation de la réaction associée à la pile est :



Le nombre d'électrons mis en jeu est égal à 2 ; d'où :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log \Pi.$$

Comme on a réalisé la pile dans les conditions standards ($\Pi = 1$), alors la f.e.m. mesurée n'est autre que la f.e.m. standard E° . Donc :

$$E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,41 \text{ V.}$$

D'où :

$$E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = \frac{0,06}{2} \log K = 0,03 \log K.$$

$$\log K = \frac{-0,41}{0,03} = -13,67 \text{ et } K = 2 \cdot 10^{-14}.$$

Comme $K < 1$ on peut conclure que:

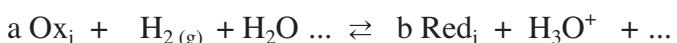
- H_3O^+ est un oxydant plus fort que Fe^{2+} ;
- Fe est un réducteur plus fort que $\text{H}_2(\text{g})$.

IV.3/ Généralisation

Soit à comparer le couple $\text{Ox}_i / \text{Red}_i$ au couple de référence $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_{2(\text{g})}$. L'équation de la réaction d'oxydo-réduction associée à la pile représentée par :



est:



Soit K_i la constante d'équilibre de la réaction précédente. Entre $E^\circ_{\text{Ox}_i/\text{Red}_i}$ et K_i , on a la relation :

$$E^\circ_{\text{Ox}_i/\text{Red}_i} = \frac{0,06}{n} \log K_i$$

En conséquence et quelle que soit la valeur de n qui est un nombre positif :

a) Si $E^\circ_{\text{Ox}_i/\text{Red}_i} > 0$ ($K_i > 1$) alors :

- Ox_i est un oxydant plus fort que H_3O^+ ;
- Red_i est un réducteur plus faible que $\text{H}_2(\text{g})$.

b) Si $E^\circ_{\text{Ox}_i/\text{Red}_i} < 0$ ($K_i < 1$) alors:

- Ox_i est un oxydant plus faible que H_3O^+ ;
- Red_i est un réducteur plus fort que $\text{H}_2(\text{g})$.

Pour un couple redox Ox/Red , la f.e.m. standard E° de la pile qu'il constitue avec l'électrode normale à hydrogène (placée à gauche) est positive si l'oxydant Ox est plus fort que l'ion H_3O^+ .

V. DETERMINATION DE LA f.e.m. STANDARD D'UNE PILE

La f.e.m. standard d'une pile formée de deux couples redox quelconques peut se calculer à partir des potentiels standards d'électrode des deux couples mis en jeu.

Exemple : Pile symbolisée par $\text{M}_2 | \text{M}_2^{n+} \parallel \text{M}_1^{n+} | \text{M}_1$, M_1 et M_2 sont des métaux.

La f.e.m. de cette pile est par définition égale à $E = V_{\text{b.D}} - V_{\text{b.G}} = V_{\text{b.M}_1} - V_{\text{b.M}_2}$ en circuit ouvert.

On a :

$$E = V_{\text{b.D}} - V_{\text{b.G}} + V_{\text{ENH}} - V_{\text{ENH}} = (V_{\text{b.D}} - V_{\text{ENH}}) - (V_{\text{b.G}} - V_{\text{ENH}})$$

Soit :

$$E = E_{\text{M}_1^{n+}/\text{M}_1} - E_{\text{M}_2^{n+}/\text{M}_2}$$

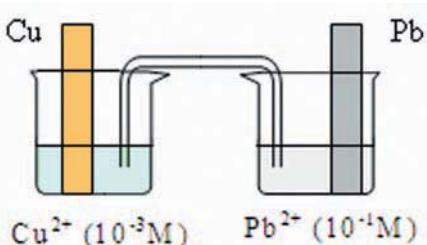
$E_{\text{M}_1^{n+}/\text{M}_1}$ et $E_{\text{M}_2^{n+}/\text{M}_2}$ sont respectivement les potentiels d'électrode des couples $\text{M}_1^{n+}/\text{M}_1$ et $\text{M}_2^{n+}/\text{M}_2$, à ne pas confondre avec les potentiels électriques des bornes $V_{\text{b.D}}$ et $V_{\text{b.G}}$.

Quand toutes les fonctions des concentrations Π sont égales à 1, chaque f.e.m. prend sa valeur normale ; la relation précédente devient :

$$E^\circ = E^\circ_{M_1^{n+}/M_1} - E^\circ_{M_2^{m+}/M_2} = E^\circ_D - E^\circ_G.$$

La relation : $E^\circ = E^\circ_D - E^\circ_G$ est générale.

Pour la pile représentée par la figure ci-dessous :



La f.e.m. standard de cette pile est égale à :

$$E^\circ = E^\circ_D - E^\circ_G = E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} - E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = -0,13 - 0,34 = -0,47 \text{ V.}$$

Nota

La f.e.m. de cette pile n'est pas égale à sa f.e.m. standard car la fonction des concentrations Π n'est pas égale à 1.

VI. CLASSEMENT ELECTROCHIMIQUE DES COUPLES REDOX

Un oxydant Ox_i est plus fort qu'un oxydant Ox_j si la f.e.m normale E° de la pile qui met en jeu les couples redox Ox_i / Red_i et Ox_j / Red_j est positive, lorsque Ox_i / Red_i est placé à droite.

Comme $E^\circ = E^\circ_D - E^\circ_G$, E° est positive signifie que : $E^\circ_D = E^\circ_{Ox_i/Red_i} > E^\circ_G = E^\circ_{Ox_j/Red_j}$.

Donc l'oxydant Ox_i est plus fort que l'oxydant Ox_j si $E^\circ_{Ox_i/Red_i} > E^\circ_{Ox_j/Red_j}$.

La connaissance des potentiels standards des couples redox permet de classer leurs formes oxydées (ou leur formes réduites) selon le pouvoir oxydant (ou le pouvoir réducteur) croissant.

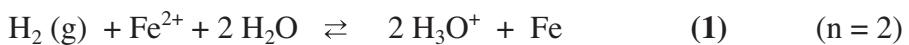
Couples redox	Potentiel standard (V)	Couples redox	Potentiel standard (V)
Na^+/Na	- 2,71	$H_3O^+/H_2(g)$	0,00
Mg^{2+}/Mg	- 2,37	Cu^{2+}/Cu	+0,34
Al^{3+}/Al	- 1,66	Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,77
Zn^{2+}/Zn	- 0,76	Ag^+/Ag	+0,80
Fe^{2+}/Fe	- 0,44	NO_3^-/HNO_2	+0,93
Co^{2+}/Co	- 0,28	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	+1,33
Ni^{2+}/Ni	- 0,26	$Cl_2(g)/Cl^-$	+1,36
Sn^{2+}/Sn	- 0,14	MnO_4^-/Mn^{2+}	+1,51
Pb^{2+}/Pb	- 0,13	MnO_4^-/Mn_2	+1,68
$H_3O^+/H_2(g)$	0,00	$F_2(g)/F^-$	+2,87

Tableau 1. Valeurs des potentiels standards redox de quelques couples redox à 25°C

Remarque

La classification électrochimique des couples redox d'après la valeur des potentiels standards redox $E^\circ_{\text{Ox}_i/\text{Red}_i}$, présente l'avantage de ne pas dépendre du nombre d'électrons mis en jeu dans l'équation chimique.

En effet, pour les couples Fe^{2+}/Fe et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})$, on a :



$$E^\circ_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})_1} = \frac{0,06}{n} \log K_1.$$

Si on avait considéré l'équation chimique :



On aurait :

$$E^\circ_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})_2} = \frac{0,06}{4} \log K_2$$

avec $K_2 = K_1^2$.

D'où :

$$E^\circ_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})_2} = \frac{0,06}{4} \log K_1^2 = \frac{0,06}{2} \log K_1 = E^\circ_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})_1}.$$

Nota

Les réactions d'oxydoréduction sont souvent lentes. Il peut arriver que la vitesse d'une réaction possible spontanément soit nulle : elle ne se produit pas. On dira que le système est en équilibre métastable. Dans le cas d'un équilibre métastable la réaction prévue n'est pas observée.

FICHE EXPERIMENTALE

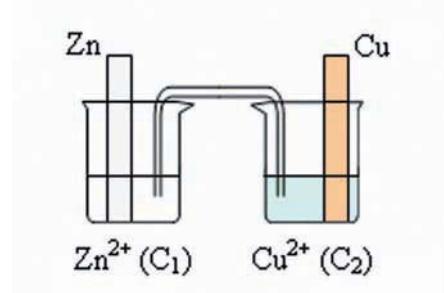
I/ OBJECTIFS

Réaliser des piles de type pile Daniell.

Déduire à partir de la mesure des f.e.m. le sens d'évolution spontanée de la réaction redox qui se déroule dans chaque pile.

II/ EXPERIENCE A REALISER

Réaliser les piles Daniell symbolisées par :



Faire varier les concentrations C_1 et C_2 comme indiqué dans le tableau ci-dessous, mesurer à chaque fois la f.é.m. de la pile réalisée et consigner les valeurs lues dans le tableau :

Pile	(P ₁)	(P ₂)	(P ₃)	(P ₄)	(P ₅)	(P ₆)
$\text{C}_1 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	1	0,1	0,01	0,0005	0,001	0,5
$\text{C}_2 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,05	0,002	0,001	0,5	1	0,01
f.é.m. (V)						

III/ TRAVAIL A EFFECTUER

1/ Ecrire l'équation de la réaction associée aux piles réalisées.

2/ Comparer les f.é.m des deux piles(P₂) et (P₆) ainsi que celles des deux piles(P₄) et (P₅). Conclure.

3/ Tracer la courbe de variation de E en fonction de $\log \Pi$ où Π est la fonction des concentrations de l'équation chimique associée à la pile $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} (\text{C}_1) \parallel \text{Cu}^{2+} (\text{C}_2) \mid \text{Cu}$.

4/ Déduire la relation entre E et $\log \Pi$ et préciser les valeurs des constantes apparues dans l'expression trouvée.

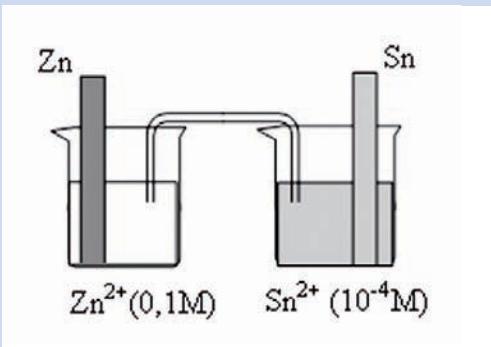
EXERCICE RESOLU

Enoncé

La f.e.m. E de la pile symbolisée par $Zn | Zn^{2+} (10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}) \parallel Sn^{2+} (10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}) | Sn$ est égale à 0,53 V.

- 1/ Schématiser cette pile et écrire l'équation chimique associée.
- 2/ Donner les polarités des bornes et le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur.
- 3/ Calculer la valeur de la f.e.m. normale de la pile.
- 4/ Déduire la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à la pile.
- 5/ Préciser, de deux manières, la réaction qui se produit quand la pile débite du courant.

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION	SOLUTION
<ul style="list-style-type: none"> - Dans le schéma, le réducteur dans la pile doit être placé du même côté que dans le symbole. - Les réducteurs doivent être d'un même coté (gauche ou droite) dans le schéma de la pile et dans l'équation chimique. - Le courant sort toujours par la borne positive de la pile. - Utiliser l'expression de définition de la f.e.m. standard. - Utiliser la relation entre la f.e.m. standard d'une pile et la constante d'équilibre. 	<p>1/</p>  <p>L'équation chimique associée est :</p> $Zn + Sn^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Sn.$ <p>2/ $E = V_{b,D} - V_{b,G} = 0,53 \text{ V} \quad E > 0:$</p> <p>le potentiel électrique de la borne de droite est supérieur à celui de la borne de gauche: la borne de droite est la borne positive. Donc le courant circule dans le circuit extérieur de la borne de droite vers la borne de gauche de la pile.</p> <p>3/ $E^\circ = E_D^\circ - E_G^\circ = E_{Sn^{2+}/Sn}^\circ - E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ.$</p> <p>Les valeurs des potentiels normaux d'électrode sont données dans le tableau 1 :</p> $E_{Sn^{2+}/Sn}^\circ = - 0,14 \text{ V} ; E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ = - 0,76 \text{ V}.$ $E^\circ = - 0,14 - (- 0,76) = - 0,14 + 0,76 = 0,62 \text{ V}.$

4/ Comme on a : $E^\circ = \frac{0,06}{n} \log K$ on en déduit la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation associée à la pile :

$$K = 10^{nE^\circ/0,06} \text{ (avec } n = 2).$$

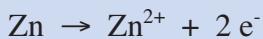
Soit :

$$K = 10^{1,24/0,06} = 4,64 \cdot 10^{20}.$$

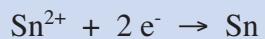
5/ - Premier raisonnement

D'après le signe de E , les électrons circulent dans le circuit extérieur de la borne de gauche vers la borne de droite de la pile.

Dans le compartiment de gauche de la pile, il se produit la transformation qui correspond à une oxydation symbolisée par la demi-équation :



Dans le compartiment de droite de la pile, il se produit la transformation qui correspond à une réduction symbolisée par la demi-équation :



La réaction qui a lieu est donc :



C'est la réaction directe qui se produit spontanément.

- Deuxième raisonnement :

On compare Π à K .

$$\Pi = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = \frac{10^{-1}}{10^{-4}} = 10^3; \quad K = 4,64 \cdot 10^{20}$$

$\Pi < K$: on peut déduire que la réaction directe est possible spontanément.

- Exploiter les conditions d'évolution en comparant la valeur de Π à celle de K .

- A une température donnée, pour toute pile formée par les couples redox M_1^{n+}/M_1 et M_2^{n+}/M_2 , la f.e.m. est une fonction affine du logarithme décimal de la fonction des concentrations Π .

$$\text{A } 25^\circ\text{C : } E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi.$$

- Pour la pile symbolisée par $\text{Red}_2 \mid \text{Ox}_2 \parallel \text{Ox}_1 \mid \text{Red}_1$, l'oxydant Ox_1 est plus fort que Ox_2 si la f.e.m. standard E° de la pile est positive.
- **L'électrode normale à hydrogène E.N.H** est une demi-pile constituée du couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{g})$ telle que la pression du gaz H_2 est égale à 1 atmosphère et la concentration des ions hydronium est égale à 1 mol.L^{-1} .
- **Le potentiel d'électrode standard** d'un couple M^{n+}/M symbolisé par $E^\circ_{M^{n+}/M}$ est, par définition, la f.e.m. de la pile formée par l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.) placée à gauche et la demi-pile constituée par le couple M^{n+}/M placée à droite lorsque la concentration molaire des ions $[M^{n+}]$ est égale à 1 mol.L^{-1} .
- Pour un couple redox Ox/Red, la f.e.m. standard E° de la pile qu'il constitue avec l'électrode normale à hydrogène (placée à gauche) est positive si l'oxydant Ox est plus fort que l'ion H_3O^+ .
- Plus le potentiel standard d'un couple redox est élevé plus le pouvoir oxydant de sa forme oxydée est grande.

L'ELECTRODE COMBINEE

L'électrode combinée est constituée de deux électrodes :

- une électrode de référence dont le potentiel est constant et connu ;
- et une électrode en verre à potentiel variable (fonction du pH).

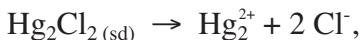
L'électrode de référence est l'électrode au calomel. Elle est constituée d'une gaine de verre remplie d'un mélange intime du mercure métallique Hg et du dichlorure de dimercure (II) Hg_2Cl_2 et saturée en chlorure de potassium. Un fil de platine parcourt l'électrode. Un orifice de remplissage est installé en tête de l'électrode de façon à en assurer un remplissage convenable en chlorure de potassium. Le fonctionnement de l'électrode au calomel saturée en KCl "E.C.S" repose sur le couple redox $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$. Le potentiel d'électrode E_{ECS} pris par cette électrode de référence est :



électrode combinée

$$E_{\text{ECS}} = E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}} + 0,06 \log [\text{Hg}_2^{2+}] \text{ avec } E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}} = 0,79 \text{ V à } 25^\circ\text{C}.$$

L'équilibre chimique étant établi pour l'équation chimique :



on a : $K_s = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1,00 \cdot 10^{-18}$ à 25°C . On en déduit :

$$E_{\text{ECS}} = 0,79 + 0,03 \log K_s - 0,06 \log [\text{Cl}^-] = 0,24 \text{ V.}$$

L'électrode en verre est constituée d'un tube de verre, terminé à son extrémité par une boule sensible, d'épaisseur très ténue de l'ordre de 0,1 mm (fragile et chère). L'intérieur est rempli d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à 0,1 mol.L⁻¹, dans lequel plonge une électrode intérieure, constituée en général d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent. Le potentiel E' pris par cette électrode, vu que le potentiel standard du couple redox Ag^+/Ag est égal à 0,80 V à 25°C , a la forme : $E' = 0,80 + 0,06 \log K_s - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$.

Le produit de solubilité K_s du chlorure d'argent vaut $2,15 \cdot 10^{-11}$ à 25°C et comme $[\text{Cl}^-]$ est constant et égal ici à 3,0 mol.L⁻¹, E' sera égal ici à 0,22 V.

Dans la membrane de verre il y a un échange entre les ions sodium Na⁺ appartenant à la membrane de verre et les ions hydronium provenant de la solution dont on veut mesurer le pH (Il est capital que l'électrode de verre ne trempe pas dans une solution de soude concentrée, sinon tous les sites seraient rendus inaptes à l'échange entre les ions hydronium et les ions sodium) ; il s'instaure alors une différence de potentiel entre la face interne de la membrane de verre et la solution à étudier, qui vaut à 25°C : $\Delta e = 0,06 (\text{pH}_{\text{interne}} - \text{pH}_{\text{externe}})$.

Le pH interne étant bien entendu constant, le potentiel E_{verre} pris par l'électrode de verre sera alors égal à :

$$E_{\text{verre}} = E' + 0,06 \text{pHi} - 0,06 \text{pHe} = \text{Constante} - 0,06 \text{pHe}.$$

E_{verre} sera une fonction affine du pH externe, c'est à dire du pH de la solution à étudier.

La différence de potentiel globale entre l'électrode au calomel et l'électrode de verre sera de la forme :

$$\Delta E = E_{\text{ECS}} - E_{\text{verre}} = \text{Constante} + 0,06 \text{ pH.}$$

Le millivoltmètre permettra donc, moyennant une adaptation de la graduation de donner, soit une différence de potentiel, soit, ce qui revient en fait au même, une valeur de pH.

Il conviendra d'étalonner le pH-mètre avec des solutions étalons, de pH connu, avant d'effectuer la moindre mesure. La valeur 0,06 est valable à 25°C, il est donc nécessaire de contrôler la température pendant la mesure.

Questions

1/ Pourquoi doit-on manipuler l'électrode combinée avec beaucoup de soin ?

2/ Etablir l'expression :
 $E' = 0,80 + 0,06 \log K_s - 0,06 \log [Cl^-]$.

3/ Pourquoi la solution de KCl utilisée pour le remplissage de l'électrode E.C.S est de concentration 3 mol.L⁻¹

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la réponse correcte.

1/ L'expression: $E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi$ est valable à :

- a) 0°C;
- b) 25°C;
- c) 37°C.

2/ La constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à la pile électrochimique de symbole $M_1 | M_1^{n+} \parallel M_2^{n+} | M_2$ est liée à sa f.e.m. standard E° par la relation :

- a) $K = 10^{nE^\circ/0,06}$;
- b) $K = 10^{-nE^\circ/0,06}$;
- c) $K = 10^{nE^\circ/0,03}$.

3/ Pour les couples redox Mg^{2+}/Mg et Co^{2+}/Co , les potentiels standards d'électrode sont respectivement égaux à - 2,37 V et - 0,28 V, on en déduit que :

- a) Mg^{2+} est un oxydant plus fort que Co^{2+} ;
- b) Co^{2+} est un oxydant plus fort que Mg^{2+} ;
- c) Co^{2+} est un oxydant aussi fort que Mg^{2+} .

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1/ La valeur de la f.e.m. d'une pile ne dépend pas de la température.

2/ Dans les conditions standards, la f.e.m. de la pile est égale à sa force électromotrice standard.

3/ La f.e.m. d'une pile complètement usée est égale à sa f.e.m. standard.

4/ Le potentiel d'électrode standard d'un couple Ox_i / Red_i symbolisé par E_{Ox_i / Red_i} est par définition la f.e.m. de la pile formée par une électrode à hydrogène placée à gauche et la demi-pile constituée par le couple Ox_i/Red_i placée à droite.

5/ La f.e.m. standard d'une pile permet de classer les couples redox mis en jeu et de déterminer la constante d'équilibre relative à l'équation chimique associée à cette pile.

6/ Le potentiel standard d'électrode du couple H_3O^+ / H_2 est égale à 0 V par définition.

7/ Lorsque la molarité de la forme oxydée d'un couple redox M^{n+}/M est égale à 1 mol.L^{-1} , le potentiel d'électrode de ce couple est dit standard et est noté $E^\circ_{M^{n+}/M}$.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

1/ a) Schématiser la pile formée par les couples redox $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ (placé à droite) et $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ (placé à gauche).

b) Donner le symbole de cette pile et écrire l'équation chimique associée.

2/ La f.e.m. normale de la pile étudiée est égale à 0,50 V.

a) Calculer la constante d'équilibre relative à l'équation associée à cette pile.

b) Comparer le pouvoir oxydant des couples redox mis en jeu.

Exercice n°2

On donne $E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = 0,85 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ V}$.

On considère l'équation chimique :



1/ a) Comparer le pouvoir oxydant des couples redox mis en jeu.

b) Calculer la f.e.m. standard de la pile associée à cette équation chimique.

2/ a) On réalise un mélange contenant Hg^{2+} , Pb^{2+} à la concentration de 1 mol.L^{-1} , du mercure liquide et du plomb en poudre, indiquer le sens d'évolution du système chimique ainsi constitué.

b) Même question avec $[\text{Hg}^{2+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Pb}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°3

On mesure la f.e.m. des piles symbolisées par $\text{Co} | \text{Co}^{2+} \parallel \text{Cd}^{2+} | \text{Cd}$ pour différentes valeurs des concentrations des ions cobalt Co^{2+} et des ions cadmium Cd^{2+} . On obtient le tableau suivant :

Pile	$[\text{Co}^{2+}] (\text{mol.L}^{-1})$	$[\text{Cd}^{2+}] (\text{mol.L}^{-1})$	$E (\text{V})$
1	10^{-1}	10^{-1}	-0,12
2	10^{-5}	1	0,03
3	10^{-2}	10^{-1}	-0,09

1/ Ecrire l'équation chimique associée à ces piles.

2/ a) Donner, à 25°C , l'expression de la f.e.m. de l'une de ces piles.

b) Calculer sa f.e.m. standard.

c) Déduire la valeur de la constante d'équilibre de l'équation chimique associée et comparer la force des oxydants relatifs à chacun des couples redox mis en jeu.

3/ a) Quelle réaction se produit dans chaque pile ?

b) L'oxydant le plus fort réagit-il toujours avec le réducteur le plus fort?

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHESE

Exercice n°4

1/ On réalise une pile A en associant la demi-pile normale à hydrogène avec la demi-pile constituée par le couple Fe^{2+}/Fe dans les conditions standards. L'électrode normale à hydrogène est placée à droite et la mesure de la f.e.m. de cette pile donne $E_A = 0,44 \text{ V}$.

a) Faire le schéma de la pile A avec toutes les indications nécessaires.

b) Préciser le sens du courant dans le circuit extérieur à la pile et écrire l'équation bilan de la réaction spontanée lorsque la pile débite du courant.

c) Déterminer le potentiel standard du couple Fe^{2+}/Fe

2/ On réalise une pile B en associant les deux demi-piles formées par les deux couples Fe^{2+}/Fe et Pb^{2+}/Pb avec $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Pb}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'électrode de plomb joue le rôle du pôle positif de la pile et la mesure de la f.e.m. donne : $E_B = -0,28 \text{ V}$.

a) Donner le symbole de la pile B et écrire l'équation de la réaction spontanée lorsque la pile débite du courant.

b) Déterminer le potentiel standard du couple Pb^{2+}/Pb et comparer les pouvoirs oxydant et réducteur des deux couples.

Exercice n°5

1/ On réalise, dans les conditions standards, une pile électrochimique (P), formée à droite par le couple Pb^{n+}/Pb et à gauche par le couple Sn^{n+}/Sn , de potentiel standard d'électrode :

$$E^\circ_{\text{Sn}^{n+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ V}$$

1/ a) Définir le potentiel standard d'électrode $E^\circ_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$ du couple M^{n+}/M .

b) Ecrire l'équation chimique associée à la pile (P).

2/ On mesure la f.e.m. E de la pile (P) pour différentes valeurs de la fonction des concentrations Π jusqu'à atteindre l'équilibre dynamique. On donne ci-contre la courbe représentative de E en fonction de $\log \Pi$.

En exploitant la courbe :

a) déterminer la valeur de $E^\circ_{\text{Pb}^{n+}/\text{Pb}}$.

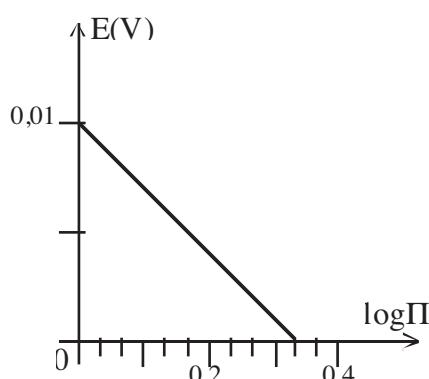
b) comparer le pouvoir oxydant de Pb^{n+} et de Sn^{n+} .

c) déduire la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à la pile (P).

3/ Rappeler l'expression de la f.e.m. E de la pile, à 25°C , en fonction de E° , n et Π .

Déduire de la courbe la valeur de n.

4/ Calculer la concentration des ions Pb^{n+} et Sn^{n+} à l'équilibre chimique, sachant que les deux solutions contenant ces ions ont le même volume et qu'à l'état initial les concentrations de Pb^{n+} et Sn^{n+} sont égales à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



Exercice n°6

1/ Sachant qu'une lame de zinc est attaquée par une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl alors qu'une lame de cuivre ne l'est pas, classer les couples Cu^{2+}/Cu , Zn^{2+}/Zn et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ par ordre de pouvoir oxydant croissant.

2/ a) Définir le potentiel standard d'électrode d'un couple redox et donner le schéma de la pile qui traduit cette définition.

b) Classer les potentiels standards des couples précédents à ordre croissant.

3/ On réalise, dans les conditions standards, une pile électrochimique (P), formée par les couples : Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn . La mesure de la f.e.m. de cette pile donne $E = -1,10 \text{ V}$.

a) Montrer que la demi-pile formée par le couple Zn^{2+}/Zn est placée à droite.

b) Ecrire, en justifiant, l'équation de la réaction spontanée qui se produit quand la pile débite un courant.

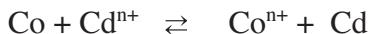
c) Sachant que le potentiel standard d'électrode du couple Cu^{2+}/Cu est : $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$ à 25°C , déduire celui du couple Zn^{2+}/Zn .

4/ Calculer, à 25°C , la f.e.m. de la pile symbolisée par :



Exercice n°7

L'équation chimique associée à une pile électrochimique (P) est :



Pour cette pile on a : $[\text{Cd}^{n+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Co}^{n+}] = x \text{ mol.L}^{-1}$.

1/ a) Donner le symbole de la pile (P).

b) Montrer que la f.e.m. E de la pile (P) a pour expression :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log x \text{ à } 25^\circ\text{C}, \text{ où } E^\circ \text{ est la f.e.m. standard de la pile.}$$

2/ Pour différentes valeurs de x, on mesure E. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

x	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
E(V)	-0,09	-0,06	-0,03	0,00	0,03	0,06

a) Pour quelles valeurs de x, Co^{n+} oxyde spontanément Cd? Justifier.

b) Tracer la courbe représentative de E en fonction de $\log x$.

On prendra pour échelle: - 2 cm pour 1 unité en abscisses;

- 1 cm pour 10 mV en ordonnées.

c) Déduire de la courbe la valeur de E° et de n.

Exercice n°8

1/ On mesure la f.e.m. des piles suivantes dont les molarités des différentes solutions sont égales à 0,01 mol.L⁻¹ : Pile 1 : Sn | Sn²⁺ || Fe²⁺ | Fe , E₁ = - 0,30 V ;

Pile 2 : Fe | Fe²⁺ || Pb²⁺ | Pb , E₂ = 0,31 V .

a) Que représentent les valeurs des f.e.m. mesurées ?

b) Déterminer la f.e.m. E₃ de la pile 3 : Pb | Pb²⁺(0,2 M) || Sn²⁺(0,04 M) | Sn.

c) Déterminer la valeur de E°_{Sn²⁺/Sn} et E°_{Fe²⁺/Fe}.

d) Que se passe-t-il lorsqu'on plonge :

- une lame de Fer dans une solution de nitrate de plomb ?

- une lame de Plomb dans une solution de chlorure d'étain ?

2/ On considère la pile suivante : Sn | Sn²⁺(0,1 M) || Pb²⁺(x M) | Pb.

a) Exprimer la f.e.m. de cette pile en fonction de x.

b) Pour quelle valeur de x la pile est en équilibre dynamique.

c) Pour quelles valeurs de x le plomb Pb réduit-il spontanément les ions Sn²⁺?

d) A l'équilibre dynamique, on dilue le compartiment contenant les ions Sn²⁺.

Que se passe-t-il ? Justifier la réponse et préciser le signe de E.

On donne : E°_{Pb²⁺/Pb} = - 0,13 V.

Exercice n°9

On associe l'électrode normale à hydrogène avec la demi-pile standard formée par le couple Al³⁺/ Al.

La f.e.m. standard de cette pile vaut 1,66 V et l'électrode platinée est le pôle positif.

1/ a) Donner le symbole de cette pile et la schématiser.

b) Donner le bilan des transformations qui ont eu lieu dans la pile.

c) Déterminer le potentiel standard redox du couple Al³⁺/ Al.

2/ On remplace l'électrode à hydrogène par la demi-pile constituée par le couple Au³⁺/ Au avec [Au³⁺] = 1 mol.L⁻¹.

a) Sachant que E°_{Au³⁺/Au} = 1,40 V, indiquer le pôle positif de cette nouvelle pile.

b) Cette pile consomme-t-elle de l'or ou de l'aluminium.

c) Sachant que la masse d'aluminium a varié de 1 g, déterminer la variation de la masse d'or.

3/ On considère la pile suivante : Au | Au³⁺(10⁻² M) || Al³⁺(1 M) | Al.

a) Ecrire l'équation chimique associée à cette pile et déterminer sa constante d'équilibre.

Conclure

b) Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui se produit quand la pile débite.

c) Déterminer les concentrations en Au³⁺ et Al³⁺ à l'équilibre dynamique.

Les deux solutions de ces ions ont le même volume.

On donne : M(Al) = 27,0 g.mol⁻¹ et M(Au) = 197,0 g.mol⁻¹.

chapitre 12

PILES ALCALINES

OBJECTIFS

- 1/ Décrire une pile alcaline.
- 2/ Expliquer le fonctionnement d'une pile alcaline.

PRÉREQUIS

- * Calcul du degré d'oxydation d'un élément dans un édifice moléculaire ou ionique.
- * Réaction de précipitation des cations métalliques par les ions hydroxydes

PLAN

- I-** Description et fonctionnement de la pile alcaline à oxyde de manganèse
- II-** Description et fonctionnement de la pile alcaline à oxyde d'argent
- III-** Description et fonctionnement de la pile alcaline à oxyde de mercure



Les piles alcalines sont souvent utilisées dans les appareils photo, les montres, les baladeurs CD, etc.

*Quelles sont les couples redox qui constituent de telles piles ?
Comment fonctionnent-elles ?*

Les piles de type "Daniell" utilisent des solutions aqueuses salines comme solution électrolytique. Ces piles ne sont pas commodes pour un usage courant dans les appareils d'usage domestique tels que, les montres, les baladeurs CD, etc. car elles ont une capacité électrique faible (voir activité documentaire) et elles ne sont pas adaptées aux positions aléatoires de ces appareils. Pour ces raisons les piles sèches telles que les piles alcalines ont été développées.

Dans ce type de pile, l'électrolyte est de l'hydroxyde de potassium KOH (potasse). La solution d'électrolyte est gélifiée afin d'éviter son écoulement et de permettre une utilisation de la pile dans n'importe quelle position : la pile est dite sèche. L'un des constituants de l'hydroxyde de potassium KOH (l'élément potassium K) est un alcalin ; d'où le nom de pile alcaline.

Il existe plusieurs types de piles alcalines qui diffèrent l'une de l'autre par la nature des couples redox mis en jeu.

Certaines piles alcalines sont cylindriques, d'autres sont plates (parallélépipédiques) et d'autres encore sont de forme cylindrique plate connue sous le nom de piles "boutons".

Un métal alcalin est constitué d'un élément chimique de la première colonne du tableau périodique (Le lithium Li, le sodium Na, le potassium K, le césium Cs, etc.).

I- DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DE LA PILE ALCALINE A OXYDE DE MANGANESE

I-1/ Description

Une pile alcaline à oxyde de manganèse (**fig.1**) possède une f.e.m. nominale de 1,5 V.

L'anode est constituée par du zinc amalgamé. Le métal est divisé sous forme de poudre répartie autour du collecteur qui est un clou en acier dont la tête se trouve en contact avec la borne négative de la pile.

La cathode, limitée par un boîtier en acier, est constituée du dioxyde de manganèse MnO_2 et du graphite en poudre. Le graphite permet, entre autre, de diminuer la résistance de la pile.

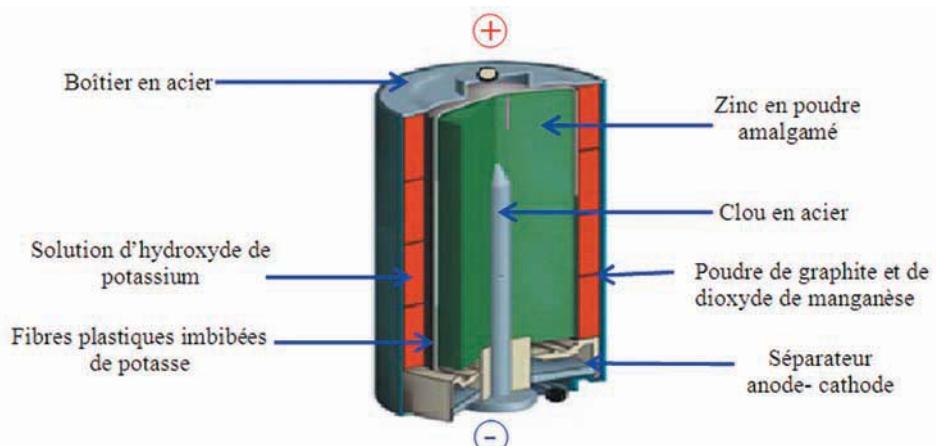


figure 1. Coupe de la pile alcaline à oxyde de manganèse

Les deux compartiments anodique et cathodique de la pile sont séparés par une feuille en fibres plastiques imbibée d'hydroxyde de potassium.

La fibre plastique imbibée de la solution d'hydroxyde de potassium joue le rôle de jonction électrique. Elle permet un échange ionique entre les compartiments anodique et cathodique sans que les couples redox mis en jeu dans le fonctionnement de la pile ne se mélangent.

I-2/ Fonctionnement

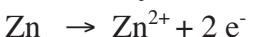
Les couples redox mis en jeu dans cette pile sont $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}$ et $\text{MnO}_2/\text{MnOOH}$.

La pile à oxyde de manganèse peut être symbolisée par :

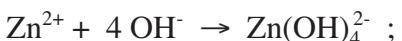


Le clou en acier qui plonge dans le zinc en poudre est le pôle négatif de la pile.

Le compartiment anodique est le siège d'une oxydation du zinc métallique :



Comme le milieu est fortement basique, l'ion zinc(II) est transformé en tétrahydroxyde de zinc(II) $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ selon l'équation :

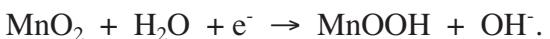


Soit en définitive :



Le boîtier en acier qui délimite le dioxyde de manganèse est le pôle positif de la pile.

Le compartiment cathodique est le siège d'une réduction du dioxyde de manganèse MnO_2 en hydroxyoxyde de manganèse (III) MnOOH (appelé couramment magnanite):



La réaction d'oxydoréduction qui se produit quand la pile débite un courant est alors:



II- DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DE LA PILE ALCALINE A OXYDE D'ARGENT

II-1/ Description

La pile à oxyde d'argent (**fig.2**) se présente sous la forme d'une pile bouton et possède une f.e.m. nominale de 1,55 V. Elle est constituée de deux compartiments.

a) Dans le premier compartiment on dispose d'une plaque de zinc Zn en contact direct avec un électrolyte constitué d'hydroxyde de potassium à 40% en masse gélifiée.

Cet électrolyte joue le rôle de pont conducteur entre les deux compartiments de la pile. L'électrode de zinc constitue le **pôle négatif**;

b) Dans le deuxième compartiment on a une tige en argent Ag en contact direct avec de l'oxyde d'argent Ag_2O et du graphite en poudre. L'électrode d'argent Ag constitue le **pôle positif**.

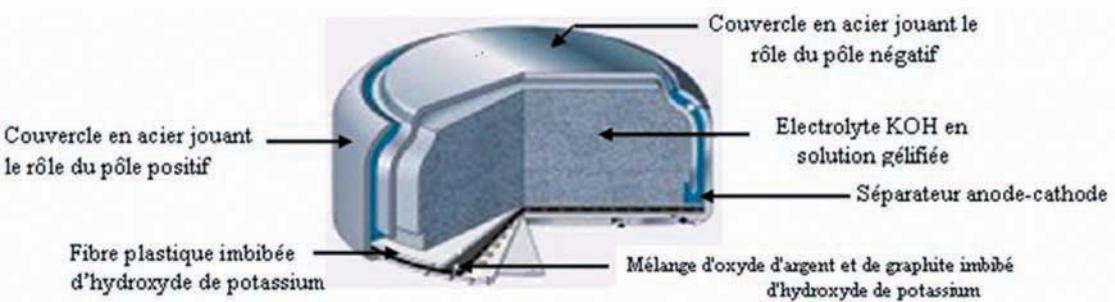


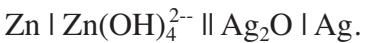
Figure 2. Schéma d'une coupe de la pile à oxyde d'argent.

II-2/ Fonctionnement

Les deux couples redox mis en jeu dans la pile à oxyde d'argent sont :



La pile à oxyde d'argent peut être symbolisée par:



Quand la pile débite du courant dans un circuit extérieur le courant sort par l'électrode d'argent qui est la borne positive. Les électrons circulent donc de l'électrode de zinc vers l'électrode d'argent. En conséquence on a :

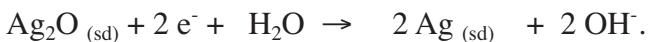
- à l'anode:

Le zinc est oxydé en ions Zn^{2+} qui réagit avec les ions hydroxyde de l'électrolyte pour former le complexe Zn(OH)_4^{2-} selon la demi équation :

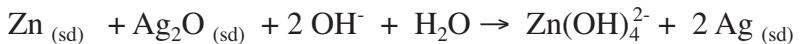


- à la cathode:

L'oxyde d'argent Ag_2O est réduit selon la demi équation :



La réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite un courant est représentée par l'équation chimique:



III- DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DE LA PILE ALCALINE A OXYDE DE MERCURE

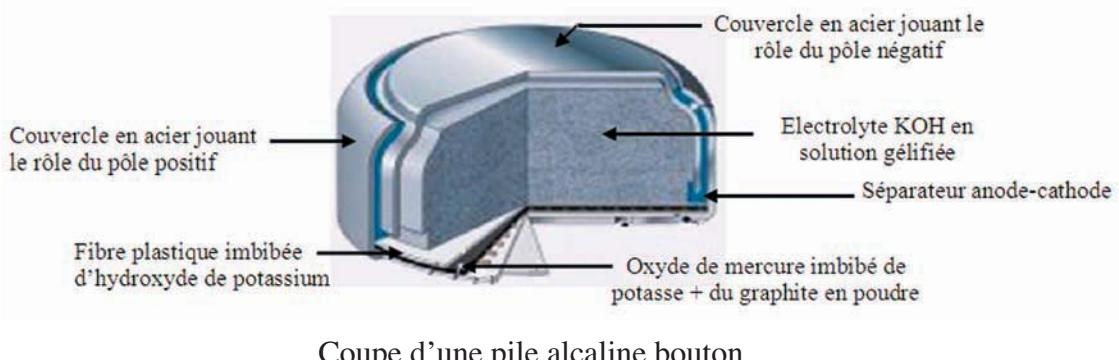
III-1/ Description

La pile à oxyde de mercure (**fig.3**) est aussi une pile bouton, elle possède une f.e.m. nominale de 1,35 V. Elle est constituée de deux compartiments.

a) Dans le premier compartiment on dispose d'une plaque de zinc Zn en contact direct avec un électrolyte constitué d'hydroxyde de potassium à 40% en masse gélifiée.

Cet électrolyte joue le rôle de pont conducteur entre les deux compartiments de la pile. L'électrode de zinc constitue le **pôle négatif**;

b) Dans le deuxième compartiment on a de l'oxyde de mercure HgO et du graphite en poudre imbibés d'hydroxyde de potassium. L'électrode de graphite constitue le **pôle positif**.

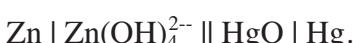


III-2/ Fonctionnement

Les deux couples redox mis en jeu dans la pile à oxyde de mercure sont :



La pile à oxyde de mercure peut être symbolisée par:



Quand la pile débite du courant dans un circuit extérieur le courant sort par l'électrode de graphite qui est la borne positive. Les électrons circulent donc de l'électrode de zinc vers l'électrode de graphite. En conséquence on a :

- à l'anode:

Le zinc est oxydé en ions Zn^{2+} qui réagit avec les ions hydroxyde de l'électrolyte pour former le complexe Zn(OH)_4^{2-} selon la demi-équation :

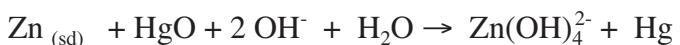


- à la cathode:

L'oxyde de mercure HgO est réduit selon la demi équation :



La réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite un courant est représentée par l'équation chimique est :



Remarques

- a) Les piles alcalines ne doivent pas être jetées car elles contiennent généralement des produits dangereux et polluants. Il existe des endroits qui leurs sont réservés pour les récupérer et les recycler.
- b) La pile alcaline à oxyde de mercure n'est pratiquement plus commercialisée en raison de la toxicité du mercure.
- c) Pour certaines piles alcalines on utilise des collecteurs de courant en acier inoxydable qui jouent aussi le rôle d'une enveloppe de la pile.

EXERCICE RESOLU

Enoncé

Dans les piles boutons à oxyde de manganèse MnO_2 qu'on désigne par (P_1) et à oxyde de mercure HgO qu'on désigne par (P_2), les couples redox mis en jeu sont $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} / \text{Zn}$ et $\text{MnO}_2 / \text{MnOOH}$ dans (P_1) et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} / \text{Zn}$ et HgO / Hg dans (P_2).

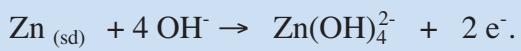
- 1/ Sachant qu'au cours du fonctionnement des piles le zinc en poudre s'oxyde, préciser les constituants du compartiment anodique et ceux du compartiment cathodique de la pile (P_1).
- 2/ Lequel des deux électrolytes, NH_4Cl ou KOH , est utilisé dans une pile bouton alcaline pour assurer la jonction entre le compartiment anodique et le compartiment cathodique ?
- 3/ Donner une représentation symbolique de la pile (P_2).
- 4/ Ecrire les équations des réactions redox qui se produisent dans chacune des piles au cours de leur fonctionnement.

Solution

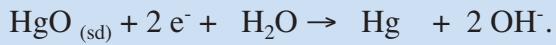
Méthode et Conseils de résolution	Solution
- Le compartiment anodique est là où se produit une oxydation au cours du fonctionnement de la pile.	<p>1/ Les constituants du compartiment anodique de la pile (P_1). sont : Le zinc (Zn) en poudre et le tétrahydroxy de zinc (II) ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$). Les constituants du compartiment cathodique sont : Mélange d'oxyde de manganèse MnO_2 et de carbone graphite tous les deux en poudre et la magnanite MnOOH.</p> <p>2/ Dans les piles alcalines on utilise la potasse KOH comme électrolyte.</p> <p>3/ La pile (P_2) peut être symbolisée par:</p> $\text{Zn} \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \text{HgO} \text{Hg}.$ <p>4/ Les équations des réactions redox qui se produisent dans chacune des piles au cours de leur fonctionnement sont :</p> <p>Pour la pile (P_1) :</p> <p>A l'anode :</p> $\text{Zn} + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2 \text{e}^-$ <p>A la cathode :</p> $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{MnOOH} + \text{OH}^-.$ <p>La réaction d'oxydoréduction qui se produit quand la pile débite un courant est :</p> $\text{Zn} + 2 \text{OH}^- + 2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2 \text{MnOOH}.$

Pour la pile (P₂) :

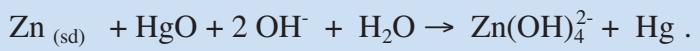
A l'anode :



A la cathode :



La réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite un courant est représentée par l'équation chimique est :



L'ESSENTIEL DU COURS

- L'électrolyte utilisé dans les piles alcalines est une solution d'hydroxyde de potassium gélifiée.
- La pile alcaline à oxyde de manganèse possède une f.é.m. nominale de 1,5 V. Elle est constituée des couples redox $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}$ et $\text{MnO}_2/\text{MnOOH}$.
- La pile à oxyde d'argent possède une f.é.m. nominale de 1,55 V. Elle est constituée des couples redox $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}$ et $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$.
- La pile à oxyde de mercure possède une f.é.m. nominale de 1,35 V. Elle est constituée des couples redox $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}$ et HgO/Hg .

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

CARACTERISTIQUES DES PILES

La capacité électrique Q d'une pile est la charge maximale que peut faire circuler cette pile. Comme toute charge électrique, elle s'exprime en coulomb C , mais usuellement elle s'exprime en ampère-heure $A.h$ qui est la charge transportée par un courant d'intensité égale à un ampère pendant une durée d'une heure :

$$1 \text{ A.h} = 3600 \text{ C.}$$

Pour l'utilisateur, la masse m et le volume V d'une pile, sont des caractéristiques importantes, c'est pour cela qu'on définit, pour une pile, l'énergie massique W_m et l'énergie volumique W_v .

Si W est l'énergie totale que peut fournir une pile, on a :

$$W = \frac{W_m}{m} \quad \text{et} \quad W = \frac{W_v}{V}.$$

Usuellement W_m s'exprime en Wh.kg^{-1} et W_v en Wh.cm^{-3} .

Le tableau ci-dessous donne certaines caractéristiques de quelques piles :

Pile	Saline	Alcaline		
Anode	Zn	Zn		
Electrolyte	$\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$	KOH		
Cathode	MnO_2	MnO_2	HgO	Ag_2O
f.e.m (V)	1,50	1,50	1,35	1,55
Energie massique (Wh.kg^{-1})	84	100	123	136
Energie volumique (Wh.cm^{-3})	0,15	0,24	0,39	0,55

Le remplacement, comme oxydant à l'anode, du dioxyde de manganèse MnO_2 par l'oxyde d'argent Ag_2O ou l'oxyde de mercure HgO ne change pratiquement pas la f.e.m des piles alcalines. En revanche, elle augmente considérablement leur énergie volumique et massique. Cette forte énergie volumique ou massique permet la réalisation de piles de très faible encombrement comme les piles boutons.



Piles de différentes tailles

Questions

1. Donner les symboles des couples redox mis en jeu au cours du fonctionnement des piles alcalines.
2. Calculer la durée théorique d'utilisation de la pile bouton à oxyde d'argent (P_1) dont les caractéristiques sont consignées dans le tableau ci-dessous, lorsqu'elle débite un courant d'intensité constante $I = 0,4 \text{ A}$

Pile 1	Pile 2
Type : Oxyde d'argent Tension : 1,55V Capacité : 34mAh Dimensions : 7.9 x 3.1mm	Type : Oxyde d'argent Tension : 1,55V Capacité : ... Dimensions : 7.9 x 1.4mm

3. Calculer, en coulomb, la capacité électrique de la pile (P_2).
4. Calculer de deux manières la durée d'utilisation de la pile (P_2).

DOCUMENTAIRE

RECYCLAGE DES PILES

Danger des métaux lourds contenus dans les piles usagées pour la santé de l'homme et de l'environnement

Éléments	Toxicité
Cadmium	Cancérogène (prostate et poumons). Troubles respiratoires.
Mercure	Troubles digestifs et rénaux. Effets mutagènes.
Nickel	Cancérogène. Troubles digestifs. Effet allergènes.
Zinc	Le chlorure de zinc provoque des irritations de la muqueuse. Troubles respiratoires et gastro-intestinaux.
Manganèse	Troubles nerveux et respiratoires.

Compte tenu des dangers que présentent les constituants des piles usagées un recyclage de ces dernières s'impose. Le schéma général du recyclage des piles est décrit ci-dessous.

1/ PREMIER TRAITEMENT THERMIQUE

Le premier traitement thermique est en fait une pyrolyse (décomposition chimique obtenue par chauffage sans catalyseur). Ce traitement consiste à passer les piles dans un four à 700°C sous atmosphère d'azote afin d'en éliminer l'eau et les produits organiques. L'azote qui est un gaz inerte et porteur entraîne hors du four quelques chlorures et métaux volatilisés. Les gaz issus de la pyrolyse sont refroidis à 30°C. Cette condensation (changement d'état gazeux en liquide) permet de récupérer un liquide qui est à son tour traité. Les vapeurs non condensables sont lavées et évacuées vers un système de traitement des gaz. Il s'agit de composés organiques volatils (C.O.V).

2/ BROYAGE, TAMISAGE ET SEPARATION

Le résidu des piles provenant de la première pyrolyse est envoyé vers l'unité de broyage. Ce broyage s'effectue en deux étapes : un broyage grossier et un broyage fin. Le résidu des piles pyrolysées forme un nouveau produit. Celui-ci est constitué de deux fractions granulométriques très différentes : la poudre et les fractions grossières. La poudre et les déchets grossiers sont ensuite séparés, par le tamisage. La poudre est récupérée dans un silo. Les déchets grossiers sont évacués vers la machine de séparation des ferreux, non ferreux et inertes. Cette séparation se fera par un tri magnétique et inductif. En effet, les scraps sont constitués par une fraction dite inerte, elle contient des tiges de charbon ou de graphite. Les métaux ferreux sont séparés magnétiquement. Les déchets grossiers et les métaux non ferreux sont récupérés par courant induit. Ils seront revalorisés. Des scraps, il ne reste que la fraction inerte qui est mélangée avec la poudre pour une deuxième pyrolyse.

3/ SECOND TRAITEMENT THERMIQUE

Le deuxième traitement thermique est une seconde pyrolyse. Celle-ci consiste à une élimination complète du mercure s'il y a lieu. Cette deuxième pyrolyse traite la poudre résultant de la

séparation des fractions des piles broyées. La poudre sortant du four est refroidie dans un transporteur à vis, puis évacuée vers un silo de stockage transitoire. La concentration résiduelle de mercure est alors inférieure à 20 p.p.m. Le principe de fonctionnement de la condensation est le même que la condensation de la pyrolyse des piles. La fraction de produits liquides condensés est cependant très faible.

4/ LAVAGE DE LA POUDRE

Le lavage de la poudre est l'élimination des sels solubles se trouvant dans la poudre d'oxyde de zinc. Il s'agit essentiellement de sels de potassium ayant pour fonction de transporter les charges électriques au sein des piles.

L'élimination des sels solubles est souhaitable pour faciliter ensuite la valorisation de la poudre dans un four. En effet, la poudre est lavée en cuve agitée avec de l'eau ; ce lavage à pH contrôlé a pour but de solubiliser les sels présents. La poudre est ensuite séparée de la solution saline par égouttage. On obtient alors un minerai contenant de l'oxyde de zinc revalorisé dans un four.



Piles collectées dans une usine de recyclage

REPONSES AUX EXERCICES

CHAPITRE 1 VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ b 2/ a

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ V. 2/ F. 3/ F. 4/ V. 5/ V. 6/ F. 7/ F. 8/ V.

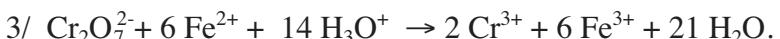
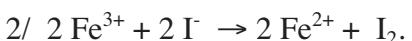
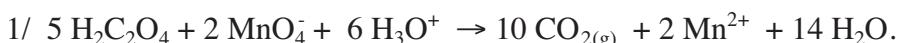
UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

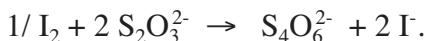
Les transformations suivantes sont des transformations chimiques :

3/ Précipitation des ions fer (II) par les ions hydroxyde. 5/ Synthèse de l'eau. 6/ Corrosion du fer.

Exercice n°2



Exercice n°3



Equation chimique		$\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	$6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	0	0
intermédiaire	x	$6 \cdot 10^{-4} - x$	$8 \cdot 10^{-4} - 2x$	x	$2x$

Le réactif limitant de la transformation est l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

3/ A l'état final la solution est brune puisque I_2 est en excès.

Exercice n°4

1/ Les couples redox mis en jeu sont $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et I_2/I^- .

2/ $x_1 = 10^{-5}$ mol.

Exercice n°5

1/ L'équivalence est signalée par la décoloration de la solution.

2/ $C = 1,5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

3/ $x = 1,5 \cdot 10^{-4}$ mol.

UTILISATION DES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°6

- 1/ a) Courbe.
 b) $C = 0,48 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2/ a) Non, car cette transformation est instantanée.
 b) $x_f = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ (OH^- est le réactif limitant).

Exercice n°7

- 1/ Dispositif annoté.
 2/ $V_A = 25 \text{ mL}$.
 3/ a) $x = C_o V_o - C_a V$:

t (min)	4	9	15	24	37	53	83	143
x (mol)	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,62 \cdot 10^{-4}$	$2,22 \cdot 10^{-4}$	$2,71 \cdot 10^{-4}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$3,64 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$

- b) Courbe.
 c) $t_{1/2} = 32 \text{ min}$.

Exercice n°8

- 1/ a) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ et I_2/I^- .
 b) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$
 c) Il s'agit d'une transformation lente.
- 2/ a) $n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_0 = 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{I}^-)_0 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Or $\frac{n(\text{I}^-)_0}{n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_0} = 9 > 2$, donc I^- est le réactif en excès.
 b) $[\text{I}_2] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. $x_f = 10^{-3} \text{ mol}$. $t_{1/2} = 35 \text{ min}$.
 c) $[\text{I}^-] = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°9

- 1/a) $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ et $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.
 b) $\text{Zn} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

- 2/a) $PV = nRT$.
 b) $V = 24,0 \text{ L.mol}^{-1}$.

3/ a)

t(min)	0	1	2	3	4	5	6	7
x mol	0	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$11,1 \cdot 10^{-4}$	$12,9 \cdot 10^{-4}$

Courbe.

b) $n(\text{H}_3\text{O}^+)_0 = 4,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

CHAPITRE 2 VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ a 2/ a

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ V. 2/ F. 3/ F. 4/ V. 5/ V. 6/ F. 7/ V.

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

La réaction d'oxydoréduction est plus rapide dans S_2 .

Exercice n°2

1/ Courbe.

2/ a) La vitesse à un instant t d'une réaction est la limite vers laquelle tend la vitesse moyenne de la réaction entre deux instants t_1 et t_2 encadrant t lorsque t_2 tend vers t_1 .

b) $v(t_1) = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ et $v(t_2) = 0,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$.

$v(t_2) < v(t_1)$: La vitesse diminue au cours du temps.

Exercice n°3

1/ $n(S_2O_8^{2-}) = 0 \text{ mol}$; $n(I^-) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $n(I_2) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ et $n(SO_4^{2-}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

2/ $v_{\text{moy}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$.

Exercice n°4

Equation de la réaction		Quantités de matière (mol)				
Etat du système	Avancement (mol)	H_2O_2	$+ 2 I^- + 2 H_3O^+ \rightarrow 4 H_2O + I_2$			
initial	0	n_0	$2n_0$	-	-	0
intermédiaire	x	$n_0 - x$	$2n_0 - 2x$	-	-	x

$n_0 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Exercice n°5

1/ Il s'agit d'une réaction amorcée.

2/ $v_0 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$.

UTILISATION DES ACQUIS POUR UNE SYNTHESE

Exercice n°6

- 1/ a) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$.
- b) $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$.
- c) L'équivalence est détectée par décoloration de la solution.
- 2/ a) $v_{\text{moy}} = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$.
- b) $t_o = 5 \text{ min} ; t_o < \frac{t_1 + t_2}{2} = 6 \text{ min}$.
- c) $V = 50 \text{ mL}$.

Exercice n°7

1/ a) $n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{disparue}} = \frac{V_{\text{O}_2}}{12} \text{ mol}$.

b) $C = (6 \cdot 10^{-2} - \frac{V_{\text{O}_2}}{12}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c)

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	60
C (mol.L ⁻¹)	0,06	0,047	0,037	0,03	0,023	0,018	0,015	0,011	0,009	0,003

Courbe.

- 2/ a) La vitesse volumique de la réaction $v_v(t)$ diminue au cours du temps.

b) $v_v(t_1) = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Exercice n°8

- 1/ a)

Equation de la réaction		Quantité de matière (mol)			
Etat du système	Avancement (mol)	$\text{3 HNO}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_{(g)} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$			
initial	0	n_0	0	0	0
intermédiaire	x	$n_0 - 3x$	$2x$	x	x

$[\text{HNO}_2] = 0,6 - \frac{3x}{V}$ et $[\text{NO}_3^-] = \frac{x}{V}$.

b) $v_v(t) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{HNO}_2]}{dt}$.

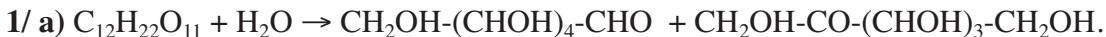
Pour obtenir la vitesse volumique instantanée de la réaction à partir de chacune des deux courbes précédentes il suffit de calculer la pente de la tangente à chacune des deux courbes au point d'abscisse t.

c) A $t = 0$, la vitesse est maximale. $v_0 = 0,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

- 2/ $[\text{HNO}_2] = [\text{NO}_3^-]$ à $t_o = 34 \text{ min}$.

$[\text{HNO}_2] = [\text{NO}_3^-]$ si $x = \frac{0,6V}{4}$. $x(t_o) > \frac{x_f}{2} = \frac{0,6V}{6}$; donc : $t_o > t_{1/2}$.

Exercice n°9



b)

Equation de la réaction		$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ glucose + fructose			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
initial	0	a	b	0	0
intermédiaire	x	a - x	b - x	x	x

c)

t (min)	0	100	300	500	700	900	1100
x (mol)	0	$5 \cdot 10^{-2}$	$12,5 \cdot 10^{-2}$	$16,25 \cdot 10^{-2}$	$18,15 \cdot 10^{-2}$	$19,05 \cdot 10^{-2}$	$19,54 \cdot 10^{-2}$

Courbe.

2/ a) La vitesse de la réaction diminue au cours du temps.

b) $t_o = 300$ min.

c) Lorsque t tend vers l'infini, la vitesse de la réaction tend vers zéro. Cette valeur est prévisible car au bout d'un temps infini la concentration du saccharose tend vers zéro.

CHAPITRE 3 VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ b 2/ a

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ F. 2/ V. 3/ V. 4/ V. 5/ F. 6/ V. 7/ V.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

1/ Le citron agit en tant que catalyseur.

2/ Le système S_2 atteint l'état final en premier car sa température est plus élevée que celle de S_1 .

Exercice n°2

$t_1 < t_3 < t_2$ car la vitesse de la réaction est d'autant plus grande que la concentration des réactifs est importante.

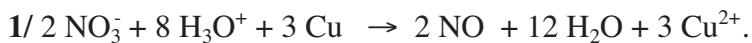
Exercice n°3

En couplant par exemple les expériences n° 1 et n°2, on constate que la vitesse volumique initiale de la réaction augmente quand on augmente la concentration initiale de CH_3Cl .

En couplant les expériences n° 3 et n°4, on constate que la vitesse volumique initiale de la réaction augmente quand on augmente la concentration initiale de Br^- .

La vitesse volumique initiale de la réaction dépend donc des concentrations des réactifs.

Exercice n°4

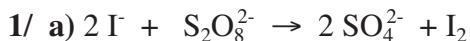


2/ Non, les ions H_3O^+ jouent le rôle de réactif.

Exercice n°5

$v_{02} > v_{01}$ car les concentrations initiales des ions peroxydisulfate dans les deux mélanges sont égales , alors que la concentration des ions iodure est plus grande dans le deuxième mélange que dans le premier mélange.

Exercice n°6



b) Description des deux expériences.

2/ a) Pour les systèmes S_1 , S_2 et S_3 les concentrations des réactifs sont les mêmes.

En passant de S_1 à S_2 le facteur cinétique mis en évidence est la température.

En passant de S_2 à S_3 le facteur cinétique mis en évidence est le catalyseur.

b) Pour bloquer la réaction.

3/ a) Le tableau descriptif d'évolution est le même pour les trois systèmes :

b)

Equation de la réaction		$2 \text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$			
Etat du système	Avancement volumique (mol.L^{-1})	Concentration (mol.L^{-1})			
initial	0	1,6.10 ⁻²	10 ⁻²		0
final	y _f	1,6.10 ⁻² - 2y _f	10 ⁻² - y _f	2y _f	y _f

$$[\text{I}_2]_1 = [\text{I}_2]_2 = [\text{I}_2]_3 = 8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$\text{b) } V_{\text{vol,moy1}} = 2,0.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}; V_{\text{vol,moy2}} = 2,5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}; V_{\text{vol,moy3}} = 4,0.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}.$$

La réaction dans le système S_3 est plus rapide que dans les systèmes S_2 et S_1 .

Exercice n°7

1/ a) Les ions H_3O^+ jouent le rôle de réactif.

b) $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ est le réactif en excès. $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}] = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$.

c) $n(\text{CO}_2)_f = 4.10^{-2} \text{ mol}$.

2/ a) Les ions Co^{2+} jouent le rôle de catalyseur.

b) Courbes.

Exercice n°8

1/ Les courbes (1) et (2) montrent que la concentration des réactifs est un facteur cinétique.

Les courbes (2) et (3) montrent que la température est un facteur cinétique.

2/ a) $v(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dn_a}{dt}$.

$$v_1(0) = 0,16 \text{ mmol.min}^{-1}; v_2(0) = 0,42 \text{ mmol.min}^{-1} \text{ et } v_3(0) = 0,85 \text{ mmol.min}^{-1}.$$

$$v_1(0) < v_2(0) < v_3(0).$$

Oui, cette comparaison est prévisible.

b) $t_{1/2} = 17 \text{ min.}$

Exercice n°9

1/ a) $v_v(t) = \frac{dy}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt}$.

b) $v_{v1}(0) = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}.\text{semaine}^{-1}$ et $v_{v2}(0) = 0,46 \text{ mol.L}^{-1}.\text{semaine}^{-1}$.

c) Oui.

2/ Car la transformation de ClO^- en Cl^- et O_2 est très lente à la température ambiante.

3/ Au contact d'un acide, l'eau de Javel donne lieu à la formation du dichlore qui est un gaz toxique.

4/ Car le rayonnement U.V provoque des réactions qui transforment les ions hypochlorite.

CHAPITRE 4 VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ a 2/ a 3/ b

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ F. 2/ F. 3/ F. 4/ V. 5/ V.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

A partir de l'instant $t = 10 \text{ min}$, la quantité d'eau oxygénée restante dans le système est égale à 6.10^{-3} mol et elle reste constante.

Equation chimique		H_2O_2	+	2I^-	+	$2 \text{H}_3\text{O}^+$	\rightarrow	I_2	+	$4 \text{H}_2\text{O}$
Etat	Avancement	Quantités de matière (mol)								
initial	0	18.10^{-3}		24.10^{-3}		-		0		-
intermédiaire	x	$18.10^{-3} - x$		$24.10^{-3} - 2x$		-		x		-
final	x_f	$18.10^{-3} - x_f$		$24.10^{-3} - x_f$		-		x_f		-

D'après la courbe : $18.10^{-3} - x_f = 6.10^{-3}$

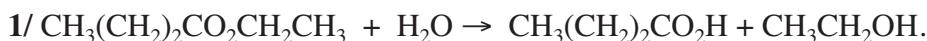
D'où : $x_f = 12.10^{-3} \text{ mol}$. Comme $x_f = 12.10^{-3} \text{ mol}$, en conséquence la quantité de I^- restante est égale à zéro : la réaction qui s'est produite est totale.

Exercice n°2

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} ; \text{ d'où : } x_f = x_{\max} \tau_f = 0,76 \times 0,02 = 1,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Soit : $n_{\text{HF}} = n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $n_{\text{F}^-} = n_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = 1,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

Exercice n°3



2/

Equation chimique		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$				
Etat	Avancement	Quantités de matière (mol)				
initial	0	1	5	0	0	
intermédiaire	x	$1 - x$	$5 - x$	x	x	
final	x_f	$1 - x_f$	$5 - x_f$	x_f	x_f	

3/ A l'équivalence acido-basique on a: $C_1 V_1 = C_2 V_2$. On en déduit $C_1 = 2,88 \text{ mol.L}^{-1}$;

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} \quad \text{avec } x_f = C_1 \cdot V = 0,634 \text{ mol et } x_{\max} = 1 \text{ mol ; d'où : } \tau_f = 0,634.$$

4/ $n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = 0,634 \text{ mol}; \quad n_{\text{ester}} = 0,366 \text{ mol}; \quad n_{\text{eau}} = 4,366 \text{ mol.}$

Exercice n°4

- 1/ a) Pour augmenter la vitesse de la réaction d'estérification.
 b) Pour bloquer la réaction d'estérification pendant le dosage.

2/ a)

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	+	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	+	H_2O
Etat	A vancement	Quantités de matière (mol)						
initial	0	0,2		0,5		0		0
intermédiaire	x	0,2 - x		0,5 - x		x		x
final	x_f	0,2 - x_f		0,5 - x_f		x_f		x_f

b) A la date $t = 30 \text{ mim}$ on a : $0,2 - x = C \cdot (V - V_0)$; d'où $x = 0,174 \text{ mol}$. $\tau = \frac{x}{x_{\max}} = 0,87$

c) Oui le système est en état d'équilibre après trente minutes, car $\tau = \tau_f$.

3/ $n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = 0,026 \text{ mol}; \quad n_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 0,326 \text{ mol}; \quad n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,174 \text{ mol.}$

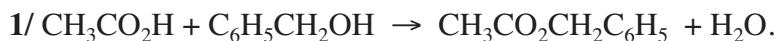
Exercice n°5

- 1/ a) On doit équiper les tubes d'un réfrigérant à air pour condenser les vapeurs d'alcool.
 b) La trempe sert à bloquer la réaction.
 c) La quantité d'acide diminue progressivement au cours du temps : la réaction est lente. La quantité d'acide finale n'est pas nulle ($n(\text{acide})_f = 8 \text{ mmol}$; donc $n(\text{alcool})_f = 0,05 \text{ mol}$) : la réaction est limitée.
 d) $n_B = 8 \text{ mmol}; \quad n_A = 50 \text{ mmol}; \quad n_{\text{ester}} = n_{\text{eau}} = 40 \text{ mmol.}$
 e) La vitesse à un instant t de la réaction d'estérification est la limite vers laquelle tend la vitesse moyenne de la réaction entre deux instants τ_1 et τ_2 encadrant t lorsque τ_2 tend vers τ_1 .

$$v(t) = \frac{dx}{dt} = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.min}^{-1}.$$

2/ En diminuant la température la vitesse de la réaction diminue : la courbe (a) correspond à la première expérience et la courbe (b) correspond à la deuxième expérience.

Exercice n°6



2/ $\tau_f = 0,63$. τ_f est inférieur à l'unité la réaction est limitée.

CHAPITRE 5

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

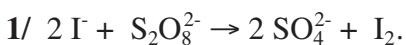
1/ b 2/ c

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ F. 2/ V. 3/ F. 4/ V. 5/ F. 6/ V. 7/ F.

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1



2/ P =

$$3/ \frac{[\text{I}_2][\text{SO}_4^{2-}]^2}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]^2}$$

Equation chimique		$2 \text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$			
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L ⁻¹)			
initial	0	90	10	0	0
intermédiaire	y	90 - 2y	10 - y	2y	y

$$\Pi = \frac{2y^2}{[90 - 2y]^2(10 - y)}$$

A t = 30 mim, [I₂] = 5,5 mmol.L⁻¹, soit : y = 5,5 mmol.L⁻¹

$\Pi(t_1) = 0$; $\Pi(t_2) = 2,15$.

Exercice n°2

1/ R'CO₂R + H₂O → R'-COOH + R-OH, au moment du mélange, la fonction des concentrations relative à l'estérification vaut $\pi = 0,39$, elle est différente de K, le système n'est pas dans un état d'équilibre. Comme $\pi > K$ le système évolue dans le sens de l'estérification, sens qui fait rapprocher π de K (en l'amenant à diminuer).

2/

Equation chimique		$\text{R}'\text{CO}_2\text{R} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R}'\text{COOH} + \text{R-OH}$			
Etat	Avancement	Quantité de matière (mol)			
initial	0	0,8	0,8	0,5	0,5
final	x _f	0,8 + x _f	0,8 + x _f	0,5 - x _f	0,5 - x _f

$$K = \frac{(0,5 - x_f)^2}{(0,8 + x_f)^2} = 0,25 ; \text{ d'où : } x_f = 0,066 \text{ mol.}$$

A l'équilibre, n_{ester} = n_{eau} = 0,866 mol et n_{alccol} = n_{acide} = 0,434 mol.

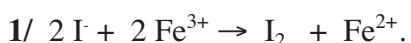
Exercice n°3

1/ $\pi = 0$, donc l'équilibre se déplace dans le sens direct. L'avancement final de la réaction est $x_f = 0,0175 \text{ mol}$

D'où : $\tau_f = 0,875$.

2/ A l'équilibre : $n_{HF} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $n_{C_2O_4^{2-}} = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ et $n_{F^-} = n_{HC_2O_4^-} = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Exercice n°4

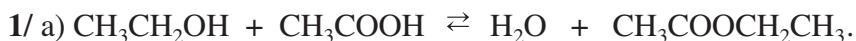


2/ $\Pi = V \frac{(C_2V_2)^2(C_3V_3)}{(C_1V_1)^2(C_4V_4)^2} = 2,5 \cdot 10^4$.

3/ Comme Π est inférieure à K donc le système chimique évolue dans le sens direct (oxydation des ions iodure).

UTILISATION DES ACQUIS POUR UNE SYNTHESE

Exercice n°5



b) $n(\text{éthanol})_i = 3 \text{ mol}$, $n(\text{acide})_i = 2 \text{ mol}$, et $n(\text{eau})_i = 2 \text{ mol}$.

c) A l'état initial = 0 ; donc le système évolue dans le sens direct.

d) $x_f = 1,33 \text{ mol}$;

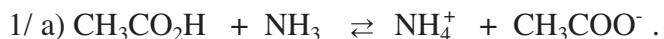
d'où : $n(\text{éthanol})_i = 1,67 \text{ mol}$, $n(\text{acide})_i = 0,67 \text{ mol}$, $n(\text{eau})_i = 3,33 \text{ mol}$ et $n(\text{ester})_i = 1,33 \text{ mol}$.

2/ a) la nouvelle valeur de Π devient supérieure à K .

b) Dans le sens indirect.

c) $x'_f = 1 \text{ mol}$; d'où : $m = 90 \text{ g}$.

Exercice n°6



b) $K > 10^4$; donc la réaction est pratiquement totale.

c) $K = \frac{[CH_3CO_2^-H][NH_4^+]}{[NH_3][CH_3CO_2H]}$ à l'équilibre dynamique.

2/ a) $\Pi = 1,56 \cdot 10^{-1}$.

b) $\Pi < K$: le système évolue dans le sens direct.

c) $n_{CH_3CO_2H} = 0 \text{ mol}$; $n_{NH_3} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n_{NH_4^+} = n_{CH_3CO_2} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Exercice n°7

1/ $n_{CH_3CO_2H} = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $n_{C_4H_9OH} = 16,68 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Temps (min)	0	5	15	30	45	60	75	90	120	165	180
n _{CH₃CO₂H} (mmol)	8,33	6,80	4,30	2,70	2,00	1,73	1,60	1,55	1,48	1,33	1,32
n _{C₄H₉OH} (mmol)	16,68	15,15	12,65	11,05	10,35	10,08	9,95	9,9	9,83	9,68	9,67
n _{ester = n H₂O} (mmol)	0	1,53	4,03	5,63	6,33	6,60	6,73	6,78	6,85	7	7,01
Π	0	22,7.10 ⁻³	0,30	1,06	1,94	2,49	2,85	3,0	3,23	3,80	4,10

4/ à l'équilibre dynamique, Π = 4. C'est la valeur de la constante d'équilibre.

Exercice n°8

1/ a) courbe

b) A l'état initial du système, la fonction des concentrations associée à l'hydrolyse de l'ester est nulle. Le système évolue donc, dans le sens de l'hydrolyse indiquée par la partie curviligne de la courbe (0 < t < 70h).

La partie rectiligne correspond à l'état d'équilibre chimique du système (t > 70h).

2/ n_{ester calculé} = 0,745 mol ; n_{ester déduit de la courbe} = 0,780 mol. Les deux valeurs sont proches, on peut conclure que la valeur calculée à partir du résultat du dosage est en accord avec celle déduite de la courbe

3/ K = 0,25.

4/ Le système n'est pas en équilibre vu que la fonction des concentrations est infinie. Il évolue dans le sens de l'estérification (réaction inverse).

Exercice n°9



La formule de l'alcool est : HO - CH₂ - CH₂ - CH(CH₃)₂.

2/ n(acide)_o = n(alcool)_o = 3,68.10⁻¹ mol.

3/

Equation chimique		CH ₃ CO ₂ H + HO(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂ ⇌ CH ₃ CO ₂ (CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂ + H ₂ O			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	3,68.10 ⁻¹	3,68.10 ⁻¹	0	0
final	x _f	3,68.10 ⁻¹ - x _f	3,68.10 ⁻¹ - x _f	x _f	x _f

4/ K = $\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]}$ à l'équilibre dynamique.

5/ Π_i = 0. Comme Π_i = 0 < K, la réaction d'estérification est possible spontanément.

6/ x_{max} = 3,68.10⁻¹ mol ; x_f = 2,46.10⁻¹ mol.

7/ K = 4,07.

CHAPITRE 6

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ b 2/ c

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ F. 2/ V. 3/ V. 4/ F. 5/ F. 6/ F. 7/ F.

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

1/ D'après la loi de modération, une élévation de la température déplace l'équilibre chimique dans le sens endothermique; donc il se produit la réaction directe.

2/ D'après la loi de modération, une diminution de la pression déplace l'équilibre chimique dans le sens qui augmente la quantité de matière de gaz. C'est donc la réaction directe qui se produit.

3/ a) L'addition de $\text{CH}_{4(g)}$ à volume gazeux constant augmente la molarité de $\text{CH}_{4(g)}$:

$$[\text{CH}_4] = \frac{n_{\text{CH}_4}}{V_g} .$$

D'après la loi de modération, une élévation de la molarité de CH_4 déplace

l'équilibre dans le sens qui modère l'augmentation de cette molarité. C'est donc la réaction directe qui se produit.

b) L'addition de $\text{CS}_{2(g)}$ à volume gazeux constant augmente la molarité de $\text{CS}_{2(g)}$. C'est donc la réaction inverse qui se produit.

Exercice n°2

1/ La quantité de méthanol augmente.

2/ Un catalyseur a pour effet d'augmenter la vitesse des réactions seulement. Il est sans effet sur la quantité de CH_3OH présente à l'équilibre dynamique.

3/ La quantité de méthanol diminue.

4/ La quantité de méthanol augmente.

Exercice n°3

1/ Le taux d'avancement de la réaction est plus grand à 60°C qu'à 35°C . Cela prouve que l'équilibre se déplace dans le sens de la dissociation de N_2O_4 quand on augmente la température à pression constante. Donc la décomposition du tetraoxyde de diazote N_2O_4 est endothermique.

2/ a) Le système évolue dans le sens de la réaction inverse.

b) Le système évolue dans le sens de réaction directe.

Exercice n°4

1/ Endothermique.

2/ Sens inverse.

Exercice n°5

1/

Equation chimique		$I_{2(g)} \rightleftharpoons 2 I_{(g)}$	
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)	
initial	0	n	0
final	x_f	$n - x_f$	$2 x_f$

A θ_1 : $n(I)_g = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol et $n(I_2)_g = 3,75 \cdot 10^{-3}$ mol

A θ_2 : $n(I)_g = 2,17 \cdot 10^{-3}$ mol et $n(I_2)_g = 3,915 \cdot 10^{-3}$ mol

2/

La variation de la température de θ_1 à θ_2 a provoqué une diminution de τ_f , c'est-à-dire un déplacement d'équilibre dans le sens inverse sens de la réaction exothermique ; soit $\theta_2 < \theta_1$.

D'où : $\theta_2 = 1273^\circ\text{C}$.

Exercice n°6

1/

Equation chimique		$Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2 Cl_{(g)}$	
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)	
initial	0	1	0
final	x_f	$1 - x_f$	$2 x_f$

$$K = \frac{4x_f^2}{V(1-x_f)} ; \text{ d'où } x_f = 0,117 \text{ mol ; soit } \alpha = 0,117.$$

2/ $n(Cl)_g = 0,234$ mol

3/ Une diminution de la pression à température constante, déplace l'équilibre dans le sens de la réaction directe.

Exercice n°7

1/ a) Déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction inverse.

b) Déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction inverse.

2/ Il faut travailler à 25°C .

3/ C'est pour des raisons de cinétique chimique qu'on prépare le SO_3 à 500°C : plus la température est élevée, plus l'équilibre est atteint rapidement.

Exercice n°8

- 1/ a) $n_{(\text{ester})_0} = n_{(\text{eau})_0} = 0,5 \text{ mol.}$
 b) Alcool secondaire.
- 2/ a) La température n'est pas un facteur d'équilibre, car il s'agit d'une réaction athermique.
 - La pression n'est un facteur d'équilibre car le système n'est pas gazeux.
 b) Dans le sens de la réaction d'hydrolyse de l'ester.
 c) Dans le sens de la réaction d'estérification.

Exercice n°9

1/ a) $\Pi = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}.$

b) $\Pi(t_1) = 0.$

2/ a) $x_f = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$

Equation chimique		$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$		
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)		
initial	0	10^{-4}	10^{-4}	0
final	x_f	$10^{-4} - x_f$	$10^{-4} - x_f$	x_f

$$K = \frac{V \cdot x_f}{(10^{-4} - x_f)^2} = 10^3$$

3/ L'ajout des ions hydroxyde fait diminuer la concentration de Fe^{3+} ; l'équilibre se déplace dans le sens de la réaction inverse.

Equation chimique		$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$		
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)		
initial	0	$3,6 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
final	x'_f	$3 \cdot 10^{-5} + x'_f$	$3,6 \cdot 10^{-5} + x'_f$	$6,4 \cdot 10^{-5} - x'_f$

Exercice n°10

- 1/ La réaction de décomposition de l'ammoniac est endothermique.
- 2/ Une augmentation de la pression, à température constante, déplace le système dans le sens direct qui fait diminuer le nombre de mole totale des gaz. Le tableau confirme la réponse.
- 3/ Pour augmenter la quantité d'ammoniac, on doit réaliser sa synthèse à basse température.
- 4/ Le taux d'avancement final est une fonction croissante de la pression et fonction décroissante de la température. Le rôle du catalyseur, comme la température, est de permettre l'obtention de l'équilibre en un temps plus court ; c'est un facteur cinétique.

CHAPITRE 7

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ b 2/ a

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ F. 2/ V. 3/ V. 4/ F. 5/ V. 6/ V. 7/ V.

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

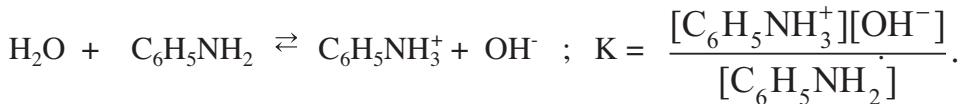
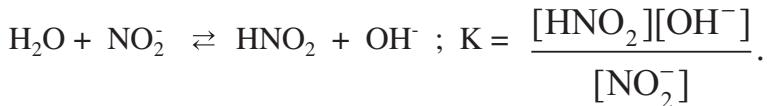
1/ Il s'agit d'une réaction acide-base, car il y a un transfert d'ion H^+ de H_2SO_3 vers PO_4^{3-} ou de HPO_4^{2-} vers HSO_3^- .

2/ Les couples acide/base mis en jeux sont : $H_2SO_3^- / HSO_3^-$ et HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} .



$$3/ \quad K = \frac{[HPO_4^{2-}][HSO_3^-]}{[H_2SO_3][PO_4^{3-}]} \quad \text{à l'équilibre dynamique.}$$

Exercice n°2



Exercice n°3

L'acide fluorhydrique HF ($pK_a = 3,45$) est plus fort que l'acide cyanhydrique HCN ($pK_a = 9,30$); donc la base CN est plus forte que la base F .

Exercice n°4

1/ A 25°C, on a :
 $pK_a + pK_b = 14$

Couple acide-base	pK_b	K_b
HCO_2H / HCO_3^-	11,25	$5,62 \cdot 10^{-12}$
NH_4^+ / NH_3	4,75	$1,78 \cdot 10^{-5}$
HSO_4^- / SO_4^{2-}	12,06	$8,71 \cdot 10^{-13}$
$C_6H_5NH_3^+ / C_6H_5NH_2$	3,2	$6,31 \cdot 10^{-4}$

2/ Classement des acides du plus fort au plus faible (ordre de force décroissante) :



Classement des bases de la plus faible à la plus forte (ordre de force croissante) :



L'acide le plus fort lui correspond la base la plus faible.

Exercice n°5

1/ a) $K = 5,6 \cdot 10^{11}$.

b) $K = 5 \cdot 10^{-5}$.

c) $K = 1,78 \cdot 10^{-3}$.

2/ HCl est un acide plus fort que $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et CH_3CO_2^- est une base plus forte que Cl^- .

HF est un acide plus fort que HClO et ClO^- est une base plus forte que F^- .

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est un acide plus fort que HClO et ClO^- est une base plus forte que CH_3CO_2^- .

K permet de comparer entre elles les forces de deux acides et celles de deux bases.

UTILISATION DES ACQUIS POUR UNE SYNTHESE

Exercice n°6



2/ HSO_4^- est un acide plus fort que HCO_2H et HCO_2^- est une base plus forte que SO_4^{2-} .

3/ a) $\Pi_1 = 10$. Comme $\Pi_1 < K = 64,6$, donc c'est la réaction directe qui se produit spontanément dans le système S_1 .

b) $\Pi_2 = 200$. Comme $\Pi_2 > K$, donc c'est la réaction inverse qui se produit spontanément dans le système S_2 .

Exercice n°7

1/ a)

Equation chimique		NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	OH^-	+	NH_4^+
Etat du système	Avancement	Quantité de matière (mol)						
initial	0	0,02		-		0		0
final	x_f (mol)	$0,02 - x_f$		-		x_f		x_f

b) $\tau_f = 1,26 \cdot 10^{-2}$.

c) $\tau_f < 1$: l'ammoniac est faiblement ionisé dans l'eau.

d) $pK_a = 9,2$

2/ a) En ajoutant une faible quantité d'eau on ne modifie pratiquement pas les concentrations des différentes entités présentes. Il n'y a donc pas de déplacement d'équilibre : Le pH de la solution ne varie pratiquement pas.

b) Suite à une diminution de la température, le système répond par la réaction qui tend à augmenter la température ; soit la réaction directe qui est exothermique: le pH de la solution augmente.

Exercice n°8

1/ a) $\text{HF} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{CH}_3\text{NH}_3^+$. Cette réaction est pratiquement totale car la constante d'équilibre K qui lui est associée est très élevée ($K > 10^4$).

b) $K > 1$, donc HF est un acide plus fort que l'ion méthylammonium.

c) $pK_a = 10,7$.

2/ a) $pK_a = 15,74$.

b) $K = K_b = 6,3 \cdot 10^{-4}$, la méthylamine est une base faible.

c) $[\text{OH}^-] < C_2$. Oui, ce résultat est prévisible.

Exercice n°9

1/ Les effets indésirables des pluies acides sont :

- le dépérissement des arbres de certaines forêts ;
- l'acidification des lacs et leur mort biologique ;
- la corrosion des monuments en pierre ;
- la corrosion des constructions métalliques.

2/ Parmi les réactions (1), (2) et (3), seule la réaction : $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ est une réaction acide-base. Les couples mis en jeu : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$.

3/ a) Les pka des couples $\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$ et $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^-$ valent respectivement -2 et -4 ; les deux acides sont donc forts.

$$\text{b)} K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]}$$

c) $V_{\text{CO}_2} = 0,213 \text{ L}$.

CHAPITRE 8 VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ b 2/ c 3/ c

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ V. 2/ F. 3/ F. 4/ V. 5/ F. 6/ V.

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°2

1/ $[\text{OH}^-] = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

2/ $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$; l'échantillon est basique.

Exercice n°3

1/ $\text{pH} = 7,3$. L'eau est neutre à n'importe quelle température.

2/ $\text{pH} = 6,8 > 6,5$: la solution est basique.

Exercice n°4

1/ $\text{pH} = 1,70$.

2/ $\text{pH} = 11,30$.

Exercice n°5

1/ $C = 1,15 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

2/ $\tau_{f1} = 1,17 \cdot 10^{-2}$ et $\tau_{f2} = 4,90 \cdot 10^{-4}$.

3/ a) La constante d'acidité de l'acide éthanoïque est supérieure à celle de l'acide hypochloreux; donc CH_3COOH est plus fort que HClO .

b) $\tau_{f1} > \tau_{f2}$: la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau est, à concentrations égales, plus avancée que celle de l'acide hypochloreux avec l'eau : l'acide éthanoïque est plus fort que l'acide hypochloreux.

Exercice n°6

1/ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

2/ $n = 6,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

UTILISATION DES ACQUIS POUR UNE SYNTHESE

Exercice n°7

- 1/ a) $[H_3O^+] = 7,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[OH^-] = 1,26 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$; $[ClCH_2CO_2^-] = 7,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[ClCH_2CO_2H] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- b) $C = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- c) $V = 2,2 \text{ L}$.
- 2/ a) $[H_3O^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$: l'acide éthanoïque est un acide faible.
- b) $\tau_f = 2 \cdot 10^{-3}$.
- 3/ a) $[H_3O^+] = 1,99 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $[OH^-] = 5,01 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$; $[Na^+] = 0,24 \text{ mol.L}^{-1}$; $[CH_3CO_2H] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $[CH_3CO_2^-] = 0,24 \text{ mol.L}^{-1}$.
- b) $pK_a = 4,6$.
- 4) $K = 50,1$.
 $K < 10^4$: La réaction entre l'acide monochloroéthanoïque et l'ion éthanoate est limitée.

Exercice n°8

1/ Le protocole expérimental : A l'aide d'une pipette appropriée on prélève $V \text{ mL}$ de (S_{OB}), on l'introduit dans une fiole jaugée de capacité $V_n = n \cdot V$, on ajoute de l'eau distillée tout en agitant pour homogénéiser et on ajuste le volume du mélange à V_n .

- 2/ a) voir cours.
b) voir cours
c) $pK_a_1 = 9$; $pK_a_2 = 4$; $K_a_2 > K_a_1$: l'acide AH est plus fort que l'acide BH^+ . La base B est plus forte que la base A^- .

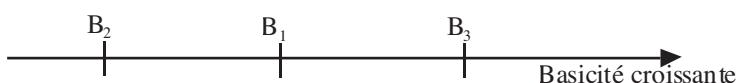
Exercice n°9

1/ $pK_a_1 = 4,2$. Les deux acides A_1 et A_3 sont faibles puisque les valeurs de leur constante d'acidité sont inférieures à 10^4 . L'acide A_1 est plus fort que A_3 car $pK_a_1 < pK_a_2$.

2/ $pH_{S_1} = 3,6$; $pH_{S_2} = 3$ et $pH_{S_3} = 6,1$.

3/ Dans (S_2) la concentration des ions hydronium $[H_3O^+] = C$, A_2 est donc un acide fort.

4/



Exercice n°10

1/ $\text{pH} = -\log C$. On néglige les ions H_3O^+ et OH^- provenant de l'ionisation propre de l'eau.

2/ $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_a - \log C)$. Les approximations (voir cours).

3/ Une dilution n fois d'une solution d'acide fort fait augmenter son pH d'une valeur égale à $\log(n)$ alors qu'une dilution n fois d'une solution d'acide faible fait augmenter son pH d'une valeur égale à $\frac{1}{2} \log(n)$: A_1 est donc un acide fort car la dilution 100 fois a fait passé son pH de 3 à 5.

$C_1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $C_1 = C_2 / 100$. D'où : $C_2 = 100 \times C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

4/ $\text{pK}_{a_2} = 7$.

Exercice n°11



b) $\text{pH} = 2,41$.

3/ A l'aide d'une éprouvette graduée de capacité 100mL on prélève un volume de 100 mL de la solution initiale, on l'introduit dans une fiole jaugée et on ajoute de l'eau tout en agitant pour obtenir une solution homogène de volume 250 mL.

CHAPITRE 9 VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ a 2/ b 3/ a

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ F. 2/ V. 3/ V. 4/ F. 5/ V. 6/ V. 7/ F.

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1



$$2/ K = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} = 10^{14}.$$

K est supérieur à 10^4 ; la réaction est donc totale.

3/ Non. Le mélange est acide.

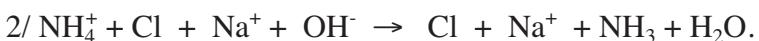
Exercice n°2

1/ pH = 2,3.

2/ pH = pK_a = 9,2.

Exercice n°3

1/ V = 10 mL.



3/ À l'équivalence, le pH est supérieur à 7 ; le rouge de phénol et ou le phénophthaléine convient.

Exercice n°4

1/ C_B = 0,3 mol.L⁻¹.

2/ La dilution ne fait pas varier la quantité de matière, d'où V_A = 15 mL

Exercice n°5

1/ Courbe

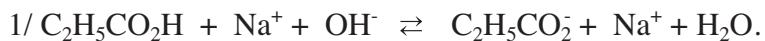
2/ D'après la courbe le volume V_{BE} de la solution de base permettant d'obtenir l'équivalence ; V_{BE} = 8,0 mL. On en déduit : C_A = 0,008 mol.L⁻¹.

3/ pK_a = 3,79 ; soit : K_a = 1,62.10⁻⁴.

4/ Les indicateurs proposés ne conviennent pas pour effectuer ce dosage car ils virent bien avant l'équivalence.

UTILISATION DES ACQUIS POUR UNE SYNTHESE

Exercice n°6



2/ $x_{\max} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

3/ $[\text{OH}^-] = 5,62 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$.

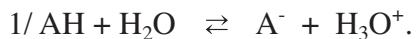
$x_f = 5 \cdot 10^{-5} - 5,62 \cdot 10^{-10} \times 3 \cdot 10^{-2} \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

4/ $\tau_f = 1$.

5/ Oui, elle est totale. Elle peut être utilisée pour un dosage acide-base.

6/ $K = 9,77 \cdot 10^{10}$.

Exercice n°7



b) Le point J correspond au point d'équivalence car en ce point $\text{pH} > 7$.

$\text{pK}_a = 4,20$.

c) $C_A = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$.

3/ a) Le volume V_{BE} reste inchangé; l'ajout de l'eau ne modifie pas la quantité d'acide à neutraliser.

b) Le pH à la demi-équivalence reste inchangé; le pH à la demi-équivalence est égal au pK_a du couple AH/A^- qui a une valeur qui ne dépend que de la température.

c) Le pH à l'équivalence change car le sel formé est dissous dans un volume plus grand.

Exercice n°8

1/ a) Courbe 1 : $V_{BE} = 20 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 7$. Courbe 2 : $V_{BE} = 10 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 5,8$.

c) Comme la solution titrée (l'hydroxyde de potassium) est une base forte et le pH à l'équivalence est égal à 7, on déduit que (S_1) est une solution d'un acide fort.

Comme la solution titrée (S_1) est une solution d'acide fort et le pH à l'équivalence est inférieur à 7, on déduit que (S_2) est une solution de base faible.

2/ a) D'après la (courbe 1) : $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. b) $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_3 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

3/ $\text{pK}_a = 10$.

Exercice n°9

1/ a) $\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$. b) $C_1 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. c) $m = 0,324 \text{ g}$.

2/ b) Un indicateur convenable est un indicateur dont la zone de virage contient la valeur du pH à l'équivalence ou, elle en est très proche.

c) Comme l'acide est faible, le pH, à l'équivalence, est supérieur à 7, le domaine de virage de l'indicateur utilisé est D_2 .

3/ a) Démonstration.

b) C'est une solution tampon. Son pH varie peu suite à une dilution modérée ou suite à l'addition d'un faible volume d'acide ou de base.

c) $V = 9 \text{ mL}$.

Exercice n°10

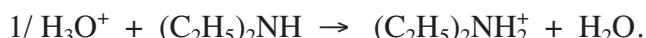
- 1/ a) Schéma annoté du dispositif.
b) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$. Réaction instantanée et pratiquement totale.
c) $\text{pH} = 7$. Cette valeur est prévisible car au point d'équivalence tout se passe comme si on a dissout du chlorure de potassium KCl qui donne les ions K^+ et Cl^- qui sont inertes.
d) $C_A = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (valeur trouvée à partir de V_{BE} déduit de la courbe de titrage).

On peut trouver la même valeur de C_A à partir du pH initial de la solution : $\text{pH} = 2 = -\log C_A$

- 2/ a) Cet indicateur vire pour des pH compris entre 3 et 4.
b) Non car cet indicateur vire avant le point d'équivalence. c) Jaune.

3/ $n = 2$.

Exercice n°11



2/ Courbe. $V_A = 17,3 \text{ mL}$.

3/ $C_B = 0,097 \text{ mol.L}^{-1}$.

4/ Si la base était forte le pH initial serait égal à 13,06 ($\text{pH} = 14 + \log 0,115$), ce qui n'est pas le cas. La base est donc faible.

5/ $K_a = 1,8 \cdot 10^{-11}$ et $K_b = 5,5 \cdot 10^{-4}$.

6/ Non car le pH à l'équivalence est inférieur à 7.

7/ A l'équivalence, la solution est équivalente à une solution contenant un sel de l'acide faible $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$ où l'anion est inerte.

Exercice n°12

1/ a) A concentrations égales, la base dont le pH est le plus grand est la plus forte : B_2 est plus forte que B_1 .

b) A la demi équivalence $\text{pH} = \text{p}K_a$; d'où $\text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2}$; soit $K_{b1} > K_{b2}$: B_2 est plus forte que B_1 .

c) $\text{pH}_{E1} < \text{pH}_{E2}$ c'est-à-dire qu'à concentration égales le pH de la solution de l'acide conjugué de la base B_1 est inférieur à celui de la solution de l'acide conjugué de la base B_2 . L'acide conjugué de la base B_1 est plus fort que l'acide conjugué de la base B_2 : B_1 est plus faible que B_2 .

2/ a) Non.

b) Le pH augmente, puisque la solution acide obtenue à l'équivalence est plus diluée que la solution obtenue au cours du premier dosage.

Exercice n°13

1/ $C_1 = C_2 = C_A/5$ et $C_3 = C_A$.

2/ a) B_1 est plus forte que B_2 . B_2 est plus forte que B_3 .

b) En diluant 10 fois la solution (S_1) le pH diminue d'une unité : (B_1) est une base forte.

3/ $C_1 = C_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $C_A = C_3 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°14

1/ a) les coordonnées du point d'équivalence ($V_{BE} = 12 \text{ mL}$, $\text{pH} = 8$)

b) $\text{p}K_a$ (acide lactique/ion lactate) = 4

c) $C_A = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

2/ a) 1,44g. b) Ce lait est frais.

CHAPITRE 10 VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ a 2/ b 3/ a

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ F. 2/ F. 3/ V. 4/ F. 5/ F. 6/ F. 7/ V.

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

Les couples qui peuvent servir à former des piles du type pile Daniell sont :

Ni²⁺/Ni et Co²⁺/Co ; Ni²⁺/Ni et Ag⁺/Ag ; Ni²⁺/Ni et In³⁺/In ; Co²⁺/Co et Ag⁺/Ag ; Co²⁺/Co et In³⁺/In et Ag⁺/Ag et In³⁺/In.

Exercice n°2

1/ Schéma de la pile.

2/ Fe|Fe²⁺ || Pb²⁺|Pb.

3/ Fe + Pb²⁺ ⇌ Fe²⁺ + Pb.

Exercice n°3

1/ a) Schéma de la pile.

b) Zn|Zn²⁺ || Pb²⁺|Pb.

2/ a) La borne de droite est la borne positive. Le courant circule dans le circuit extérieur de Pb vers Zn.

b) A gauche : Zn ⇌ Zn²⁺ + 2 e⁻. A droite : Pb²⁺ + 2 e⁻ ⇌ Pb.

La réaction chimique qui se produit quand la pile débite du courant est :



Exercice n°4

1/ a) Schéma de la pile.

b) Sn + Co²⁺ ⇌ Sn²⁺ + Co.

2/ a) E < 0.

b) Le courant circule dans le circuit extérieur de Sn vers Co.

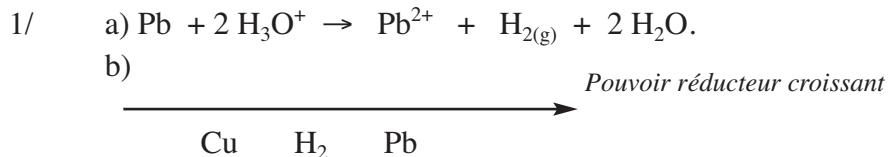
c) Co + Sn²⁺ → Co²⁺ + Sn.

UTILISATION DES ACQUIS POUR UNE SYNTHESE

Exercice n°5

- 1/
 - a) A l'intérieur du pont salin le courant circule de la gauche vers la droite.
 - b) Non, car les électrons circulent seulement dans les conducteurs électroniques.
- 2/
 - a) Schéma de la pile.
 - b) A l'intérieur du pont salin le courant circule de droite à gauche.

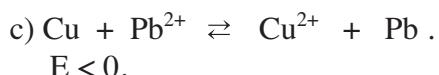
Exercice n°6



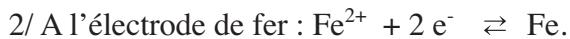
2/ a) Le pôle positif de la pile correspond au cuivre.



Dans le circuit extérieur à la pile, le courant circule de la borne de cuivre Cu vers la borne de plomb Pb et les électrons circulent en sens inverse.



Exercice n°7



3/ $E < 0$.

Exercice n°8

- 1/
 - a) Schéma de la pile. La borne de gauche (plomb) est le pôle positif de la pile.
 - b) La pile débite du courant.
 - c) $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}$.
- 2/ D'après la loi de modération, $E > 0$.

CHAPITRE 11

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ b 2/ c 3/ b

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ F. 2/ V. 3/ F. 4/ F. 5/ V. 6/ V. 7/ V.

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

- 1/ a) Schéma de la pile.
b) $Zn|Zn^{2+} \parallel Ni^{2+}|Ni$. $Zn + Ni^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Ni$.
- 2/ a) $K = 4,6 \cdot 10^{16}$.
b) Ni^{2+} est un oxydant plus fort que Zn^{2+} . Zn est un réducteur plus fort que Ni .

Exercice n°2

- 1/ a) Hg^{2+} est un oxydant plus fort que Pb^{2+} . Pb est un réducteur plus fort que Hg .
b) $E^\circ = 0,98$ V.
- 2/ a) $\Pi = \frac{[Pb^{2+}]}{[Hg^{2+}]}$ = 1. Comme $K = 4,6 \cdot 10^{32}$, donc $\Pi < K$: la réaction directe se produit spontanément.
b) $\Pi = 4 < K$: la réaction directe se produit spontanément.

Exercice n°3

- 1/ $Co + Cd^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + Cd$.
- 2/ a) $E = E^\circ - 0,03 \log \frac{[Co^{2+}]}{[Cd^{2+}]}$.
b) $E^\circ = -0,12$ V.
c) $K = 10^{-4}$. Comme $K < 1$, on en déduit que Co^{2+} est un oxydant plus fort que Cd^{2+} .
- 3/ a) Pile 1 et Pile 3 : $E < 0$ la réaction inverse se produit spontanément dans cette pile.
Pile 2: $E > 0$ la réaction directe se produit spontanément dans cette pile.
b) Non.

Exercice n°4

- 1/ a) Schéma annoté de la pile.
b) Le courant circule dans le circuit extérieur de la droite vers la gauche.
- $$Fe + 2 H_3O^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2 H_2O$$
- c) $E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ V.

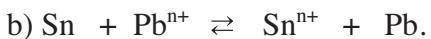


b) $E^\circ = -0,13 \text{ V}$.

Pb^{2+} est un oxydant plus fort que Fe^{2+} . Fe est un réducteur plus fort que Pb.

Exercice n°5

1/ a) Définition.



2/ a) $E^\circ_{\text{Pb}^{n+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ V}$.

b) Pb^{n+} est un oxydant plus fort que Sn^{n+} .

c) $K = 2,15$.

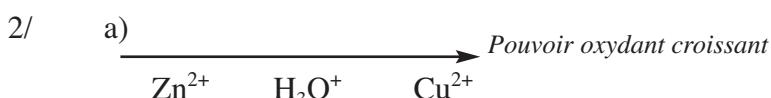
3/ $E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi$

$n = 2$.

4/ $[\text{Pb}^{n+}] = 0,064 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Sn}^{n+}] = 0,136 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°6

1/ Définition et schéma annoté.



b) $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} < E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}} < E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$.

3/ a) Comme $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} < E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ et $E = E^\circ$ dans les conditions standards, alors la demi-pile formée par le couple Zn^{2+}/Zn est placée à droite.



c) $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$.

4/ $E = 1,16 \text{ V}$.

Exercice n°7

1/ a) $\text{Co} \mid \text{Co}^{n+} (x \text{ mol.L}^{-1}) \parallel \text{Cd}^{n+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) \mid \text{Cd}$.

b) $E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log x$.

2/ a) $x > 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

b) Courbe.

c) $E^\circ = -0,12 \text{ V}$ et $n = 2$.

Exercice n°8

- 1/ a) Les valeurs mesurées sont celles des f.é.m. standards.
b) $E_3 = -0,03 \text{ V}$.
c) $E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$.
d) Fe est oxydé en Fe^{2+} et Pb^{2+} est réduit en Pb.
Pb n'est pas oxydé par Sn^{2+} .
- 2/ a) $E = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = 0,04 + 0,03 \log x$.
b) $x = 0,046 \text{ mol.L}^{-1}$.
c) $x < 0,046 \text{ mol.L}^{-1}$.
d) Il se produit la réaction d'oxydation de l'étain et la réduction de Pb^{2+} . $E > 0$.

Exercice n°9

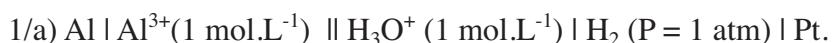


Schéma de la pile.

- b) $2 \text{ Al} + 6 \text{ H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{ Al}^{3+} + 3 \text{ H}_2 \text{(g)} + 6 \text{ H}_2\text{O}$.
c) $E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ V}$.

2/

- a) Comme $E = E^\circ = 2,06 \text{ V}$, donc l'électrode d'or est le pôle positif de la pile.
b) Cette pile consomme de l'aluminium.
c) $\Delta m(\text{or}) = 7,3 \text{ g}$.

3/

- a) $\text{Au} + \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + \text{Al}$.
 $K = 10^{-103}$. La réaction inverse est pratiquement totale.
b) Comme $E = -2,02 \text{ V}$, donc : $\text{Au}^{3+} + \text{Al} \rightarrow \text{Au} + \text{Al}^{3+}$.
c) $[\text{Au}^{3+}] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Al}^{3+}] = 1,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Viewing : Atomic weight

Lanthanide
Series

Lanthanide
Series