

Chimie

Sciences Techniques

4^{ème} Année de l'Enseignement Secondaire

Les auteurs de la première version

Khaled Boujlel

Professeur universitaire

Ftough 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

Les évaluateurs de la première version

Manef Abderrabbah

Professeur universitaire

Fadhel Dhaha

*Inspecteur principal des Ecoles
Préparatoires et des Lycées*

Les auteurs de la deuxième version

Habib Maddouri

*Inspecteur principal des Ecoles
Préparatoires et des Lycées*

Khaled Aloui

*Inspecteur des Ecoles
Préparatoires et des Lycées*

Henda Dachraoui

Professeur principale

Les évaluateurs de la deuxième version

Fadhel Dhaha

*Inspecteur principal des Ecoles
Préparatoires et des Lycées*

Abdehamid Amaïmia

*Inspecteur des Ecoles
Préparatoires et des Lycées*

AVANT – PROPOS

Cet ouvrage de Chimie est destiné aux élèves des classes de quatrième année Sciences Techniques. 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 remercient d'avance.

Les Auteurs

SOMMAIRE

SOMMAIRE

THEME I : EQUILIBRE CHIMIQUE

Chapitre n°1	NOTION D'EQUILIBRE CHIMIQUE	11
Chapitre n°2	LOI D'ACTION DE MASSE CONDITIONS D'EVOLUTION SPONTANEE	38
Chapitre n°3	DEPLACEMENT DES EQUILIBRES CHIMIQUES LOI DE MODERATION	66

THEME II: LES REACTIONS ACIDE-BASE

Chapitre n°4	APPLICATION DE LA LOI D'ACTION DE MASSE AUX REACTIONS ACIDE-BASE	87
Chapitre n°5	pH DES SOLUTIONS AQUEUSES	119
Chapitre n°6	VARIATION DU pH AU COURS D'UNE REACTION ENTRE UN ACIDE ET UNE BASE	135

THEME III : PILES ELECTROCHIMIQUES

Chapitre n°7	ETUDE DE LA PILE DANIELL	171
Chapitre n°8	POTENTIEL STANDARD D'UN COUPLE REDOX ET POUVOIR OXYDANT DE SA FORME OXYDEE	193
Chapitre n°9	PILE ALCALINE	221
Chapitre n°10	ELECTROLYSE	234

REPONSES AUX EXERCICES

262

CARTE DU LIVRE : POUR BIEN UTILISER SON LIVRE



Le Thème

Objectifs, prérequis et plan du chapitre

Chapitre 1

NOTION "D'ÉQUILIBRE CHIMIQUE"

OBJECTIFS

- 1/ Déterminer expérimentalement l'avancement d'une réaction.
- 2/ Calculer l'avancement d'une réaction.
- 3/ Dresser le tableau descriptif d'évolution d'un système chimique.
- 4/ Déterminer expérimentalement l'avancement final d'une réaction
- 5/ Calculer le taux d'avancement final d'une réaction
- 6/ Déterminer le caractère total ou limité d'une réaction
- 7/ Reconnaître les réactions totales et les réactions limitées
- 8/ Reconnaître un système en état d'équilibre chimique.

PRÉREQUIS

- * Représentation d'un couple oxydant/réducteur par son symbole ou par son équation formelle.
- * Écriture 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'un grandeur physique.
- * réaction d'oxydation (cours de 3ème A)
- * réactif limitant et réactif en excès

PLAN

- I- Avancement d'une réaction chimique
- II- Avancement final et avancement maximal d'une réaction chimique
- III- Taux d'avancement final d'une réaction
- IV- Définition d'un état d'équilibre
- V- interprétation microscopique de l'équilibre chimique

11

Les fleurs de jasmin (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 ?

Situation déclenchante d'apprentissage

II- AVANCEMENT MAXIMAL D'UNE RÉACTION

II-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.

II-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 : $2 \text{Fe}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{FeO}_{(s)}$.

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 : $4 \text{Fe}_{(s)} + 3 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$.

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.

II-3/ Solution

Cas du système (S_1)
La quantité de dioxygène est :

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

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

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

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

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

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).

Activités

Fenêtre

17

Exercice d'entraînement

Exercice d'entraînement

Enoncé

- Donner l'expression de la loi d'action de masse pour les équations chimiques suivantes en solution aqueuse.
 - $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$
 - $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{NH}_3$
- Soit l'équation chimique $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ (3).
 - Donner l'expression de la loi d'action de masse pour cette réaction et pour la réaction inverse.
 - 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 $K_1 = 5.10^4$ et $K_2 = 1.26.10^4$.

Solution

- L'expression de la loi d'action de masse pour la réaction chimique (1) est :

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$
- L'expression de la loi d'action de masse pour la réaction chimique (2) est :

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$
- $$K_1 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$
 - $$K_2 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

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 :

$$K_3 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

b) Pour la réaction directe (3), somme des deux équations (1) et (2), on a :

$$K_3 = K_1 \cdot K_2 = 5.10^4 \times 1.26.10^4 = 6.3.10^8$$

donc, à l'équilibre dynamique, on a :

$$K_3 = \frac{1}{K_3} = \frac{1}{6.3.10^8} = 1.58.10^{-9}$$

FICHE EXPERIMENTALE

Exercice d'entraînement

TRAVAIL A REALISER

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 16,5 mL d'éthanol pur $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($d = 0,79$).

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'erlenmeyer du dosage. Rincer deux fois le tube avec un peu d'eau distillée et joindre les eaux de rinçage au contenu de l'erlenmeyer. Ajouter une ou deux gouttes de phénol phthaléine et doser l'acide éthanoïque contenu dans l'échantillon par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration égale à 2,0 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 V_B le volume de la solution basique versé pour atteindre l'équivalence. Comparer 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

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

27

EXERCICE RESOLU

Enoncé

Le salicylate de méthyle $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 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.

- Ecrire la formule semi-développée du méthanol et celle de l'acide salicylique.
- Ecrire l'équation chimique de la réaction d'estérification.
- Pourquoi a-t-on chauffé le mélange ?
- Quel est le rôle joué par l'acide sulfurique ?
- Montrer que la quantité de méthanol à l'état initial est égale à 1,48 mol.
- Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système.
- Montrer que la quantité de l'ester à l'état final est égale à 0,138 mol. Que représente cette quantité de matière ?
- Quelle serait la quantité maximale de l'ester ?
- 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($\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{CH}_3$) = 152.
 Les densités sont : d(méthanol) = 0,79 ; d($\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{CH}_3$) = 1,18.

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION	SOLUTION
- La formule générale d'un ester est de la forme $\text{R}-\text{CO}_2\text{R}'$ si l'alcool utilisé a pour formule $\text{R}'\text{OH}$.	1/ La formule semi-développée du méthanol est CH_3OH . La formule semi-développée de l'acide salicylique se déduit de celle de l'ester correspondant. Comme la formule de l'ester est $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{CH}_3$, la formule de l'acide salicylique est $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$.
- L'équation chimique de la réaction d'estérification est :	2/ L'équation chimique de la réaction d'estérification est : $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{RCO}_2\text{H} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCO}_2\text{R}' + \text{H}_2\text{O}$.	3/ La réaction d'estérification est lente à température ambiante, pour l'accélérer on peut augmenter la température.
- Pour augmenter la vitesse d'une réaction on peut chauffer le mélange ou lui ajouter un catalyseur.	4/ L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur, il permet de rendre la réaction plus rapide. 5/ Calculons la quantité de méthanol à l'état initial. D'après l'expression de définition de la densité, on a :

28

Exercice résolu

L'ESSENTIEL DU COURS

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

- 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.

- 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} .

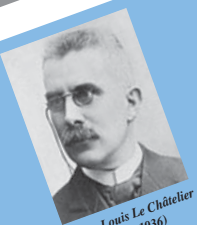
- Un système est dit en état d'équilibre chimique si, en dehors de toute intervention du milieu extérieur, les réactifs et les produits de la réaction sont présents dans le système et leurs quantités d'avancement de la réaction prépondérante ne prennent pas une valeur constante.

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

L'essentiel du cours

30

UN PEU D'HISTOIRE



Henry Louis Le Châtelier (1850-1936)

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

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

Il participa 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.

Un peu d'histoire

NAVIGUER SUR L'INTERNET

http://www.futura-sciences.com/comprendre/g/definition-esterification_719.php
<http://www.cmr.fr/diffusion/photothèque/chimie/au/lycee/THEMES/organique/ester.html>
<http://pedagogie.ac-nantes.fr/9080/disciplines/sc/physique/academie/ABCDorga/>
<http://platon.lacitce.on.ca/~dberg/chimie/equilibre.html>
<http://www.annales.org/archives/x/chateletier.html>
http://fr.wikipedia.org/wiki/Le_Châtelier
<http://www.edunet.in/lycees/Boussaleme/ScPhy>

Activité documentaire

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-méthylbutyle.

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 remarquables dans le domaine de l'orientation. Non seulement elles sont des as de l'orientation, mais elles possèdent une capacité de communication qui leur permet 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 ?

Navigation sur l'internet

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 stœchiométrique 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. 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.
3. 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.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1. Un changement d'état physique est une transformation appelée couramment transformation chimique.
2. Une réaction qui se produit dès que les réactifs sont mis en contact est une réaction amorcée.
3. Une réaction chimique et une transformation chimique ont la même signification.
4. La corrosion est une réaction d'oxydoréduction rapide.
5. Un système contenant, à 60°C, des proportions quelconques d'alcool et d'acide carboxylique est toujours en état d'équilibre.
6. En partant de mélanges équimolaires d'acide et d'alcool on obtient une réaction d'estérification totale.
7. La composition du système à l'équilibre dynamique ne dépend pas de la composition du système à l'état initial.
8. 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.
9. Pour un système en état d'équilibre chimique la réaction directe et la réaction inverse continuent à se produire à l'échelle moléculaire.

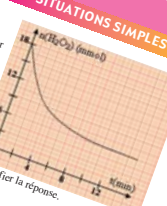
UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

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 :

$$\text{HF} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{HC}_2\text{O}_4^-$$

Sachant que le taux d'avancement final de cette réaction vaut 0,76, déterminer la composition molaire de ce système à l'équilibre dynamique.

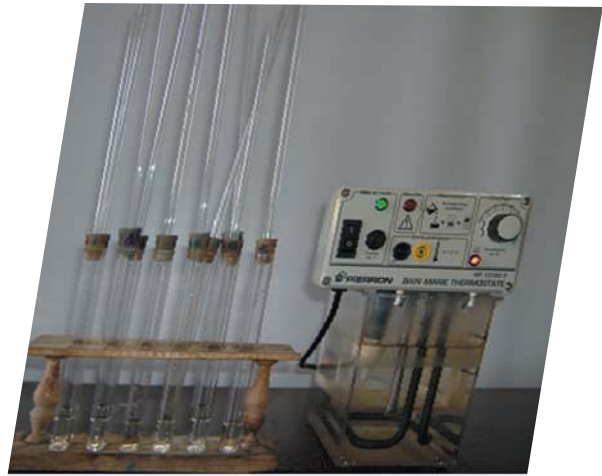
Exercice n°3

On réalise l'hydrolyse du butanoate d'éthyle en partant d'un volume $V = 220 \text{ mL}$ 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 $V_1 \approx 10 \text{ mL}$ du mélange que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_1 = 2 \text{ mol L}^{-1}$. 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.

Thème N°1

EQUILIBRE CHIMIQUE





Henry Louis Le Châtelier
(1850-1936)

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

- 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/chimieaulyce/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 1

NOTION “D’ÉQUILIBRE CHIMIQUE”

OBJECTIFS

- 1/ Déterminer expérimentalement l'avancement d'une réaction.
- 2/ Calculer l'avancement d'une réaction.
- 3/ Dresser le tableau descriptif d'évolution d'un système chimique.
- 4/ Déterminer expérimentalement l'avancement final d'une réaction
- 5/ Calculer le taux d'avancement final d'une réaction
- 6/ Déterminer le caractère total ou limité d'une réaction
- 7/ Reconnaître les réactions totales et les réactions limitées
- 8/ Reconnaître un système en état d'équilibre 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.
- * réaction d'estérification (cours de 3ème A)
- * réactif limitant et réactif en excès

PLAN

- I- Avancement d'une réaction chimique
- II- Avancement final et avancement maximal d'une réaction chimique
- III- Taux d'avancement final d'une réaction
- IV- Définition d'un état d'équilibré
- V- interprétation microscopique de l'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. NOTION D'AVANCEMENT

Dans ce qui suit on s'intéressera à l'évolution de systèmes chimiques sièges de transformations chimiques 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 stœchiométrie**.

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

I.1. Avancement d'une réaction chimique

I.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} .

I.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		$a A + b B \rightarrow c C + d D$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
initial	0	$n_i(A)$	$n_i(B)$	0	0
intermédiaire	x	$n_i(A) - a.x$	$n_i(B) - b.x$	$c.x$	$d.x$
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 $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ d'eau oxygénée H_2O_2 , on ajoute 40 mL d'une solution aqueuse acidifiée $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ 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 totale.

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 : $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ 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		$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$				
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 : $n_f(\text{H}_2\text{O}_2) = 4 \cdot 10^{-4} - x_f = 0 \text{ mol}$;

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

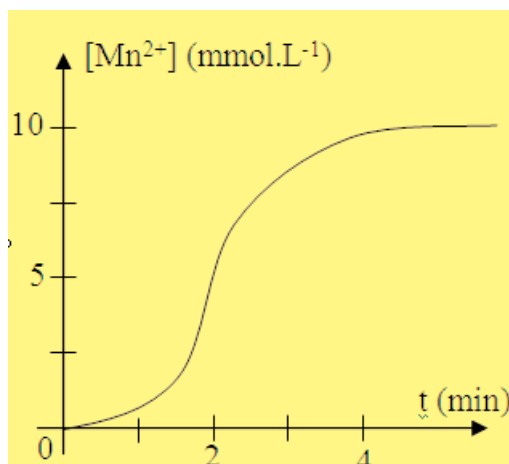
$n_f(\text{I}_2) = x_f = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

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

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. 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.		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 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 : $C_1 V_1 - 2x_f = 0$ mol, et par suite :

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

II- AVANCEMENT MAXIMAL D'UNE REACTION

II-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.

II-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.

II-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		$2 \text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{FeO}$		
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)		
initial	0	0,2	0,025	0
final	x_f	$0,2 - 2 x_f$	$0,025 - x_f$	$2 x_f$

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		$4 \text{ Fe} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$		
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 :

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

III- REACTIONS TOTALES ET REACTIONS LIMITEES

III-1/ Etude de l'estérification avec des mélanges équimolaires d'acide et d'alcool

III-1-a/ Activité

Réaliser les activités de la fiche expérimentale.

III-1-b/ Interprétation

La réaction de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ avec l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ donne de l'eau et l'ester de formule $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$. 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 :

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

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

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_{Bo} 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 :

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

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

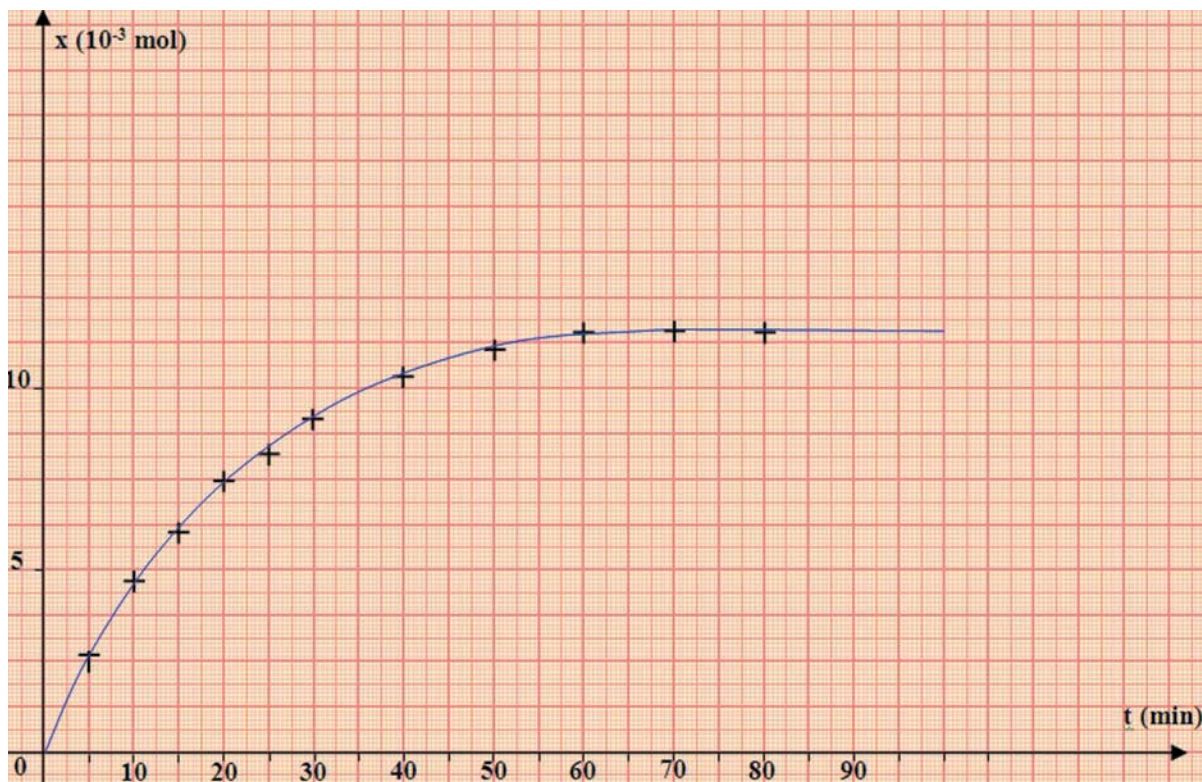


Figure 2. Variation de l'avancement de la réaction d'estérification entre l'acide éthanóïque et l'éthanol au cours du temps

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 : $x_{\max} = 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

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

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'estérification est **limitée**.

III-2/ Etude de l'hydrolyse d'un ester avec des mélanges équimolaires d'ester et d'eau

III-2-a/ Activité

L'étude expérimentale est conduite de manière analogue à celle de l'estérification 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.

III-2-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'estérification 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.

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

IV-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} :

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

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

IV-2/ Exemples

◁ Pour la réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate 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.

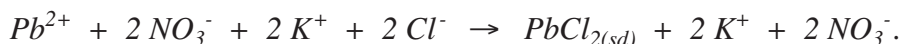
3- Déterminer la valeur de l'avancement final de la réaction ainsi que son taux d'avancement final.

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

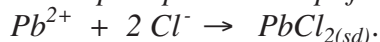
On donne : $M_{PbCl_2} = 278,2 \text{ g.mol}^{-1}$.

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 :

$$n_{Pb(NO_3)_2} = 0,12 \times 50.10^{-3} = 0,6.10^{-2} \text{ mol}.$$

La quantité de chlorure de potassium entièrement dissociée est :

$$n_{KCl} = 0,2 \times 50.10^{-3} = 10^{-2} \text{ mol}.$$

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

$$n_{Pb^{2+}} = 0,6.10^{-2} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{Cl^-} = 10^{-2} \text{ mol}.$$

Equation chimique		$Pb^{2+} + 2 Cl^- \rightarrow PbCl_{2(sd)}$		
Etat	Avancement	Quantités de matière (mol)		
initial	0	$0,6.10^{-2}$	10^{-2}	0
final	x_f	$0,6.10^{-2} - x_f$	$10^{-2} - 2 x_f$	x_f

Comme :

$$\frac{n_{Pb^{2+}}}{n_{Cl^-}} = \frac{0,6.10^{-2}}{10^{-2}} = 0,6 > \frac{\text{coefficient stoechiométrique de } Pb^{2+}}{\text{coefficient stoechiométrique de } Cl^-} = \frac{1}{2} = 0,5 : \text{le chlorure de potassium est le réactif limitant.}$$

b) La valeur de l'avancement maximal de la réaction est donc : $x_{max} = 5,0.10^{-3} \text{ mol}$.

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

$$n_{PbCl_2} = \frac{m_{PbCl_2}}{M_{PbCl_2}} = \frac{0,62}{278,2} = 2,23.10^{-3} \text{ mol}.$$

$$\text{Le taux d'avancement final est donc égal à : } \tau_f = \frac{2,23.10^{-3}}{5.10^{-3}} = 0,45.$$

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

V- NOTION D'EQUILIBRE CHIMIQUE

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

D'après l'étude expérimentale quantitative de la réaction d'estérification 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**.

Remarques

1/ Pour la réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate, 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 estérification 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 estérification ou après une hydrolyse. Cette composition est :

$5,8 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide éthanóique; $5,8 \cdot 10^{-3}$ mol d'éthanol;
 $11,5 \cdot 10^{-3}$ mol d'éthanoate d'éthyle; $11,5 \cdot 10^{-3}$ 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 éthanóique et $16,6 \cdot 10^{-3}$ mol d'éthanol à l'état initial, la composition finale déduite de l'expérience est la suivante :

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

V-2/ Interpretation au niveau microscopique de l'équilibre chimique

Pour l'étude quantitative de l'estérification, 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'estérification, 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.**

Si on fait le décompte des molécules transformées pendant la même durée Δt , trois cas sont envisageables en fonction du nombre de choc n_c entre molécules :

Premier cas : n_c (produisant des molécules d'ester) $>$ n_c (produisant des molécules d'alcool)

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 et les concentrations de l'ester et de l'eau augmentent.

Deuxième cas : n_c (produisant des molécules d'ester) $<$ n_c (produisant des molécules d'alcool)
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 et les concentrations de l'acide et de l'alcool augmentent.

Troisième cas : n_c (produisant des molécules d'ester) $=$ n_c (produisant des molécules d'alcool)

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, mais leurs effets s'annulent mutuellement. 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 continuent à se produire mais leurs effets s'annulent mutuellement

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) A notre échelle, on connaît l'état d'équilibre lorsque l'avancement x prend une valeur constante au cours du temps.

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'erlenmeyer 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 éthanóique 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'erlenmeyer. 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.

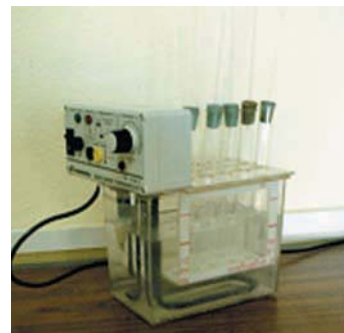
Après des intervalles de temps variés (de l'ordre de 3 à 5 minutes au début, 10 à 15 minutes ensuite) sortir un tube du bain-marie, lui ajouter quelques mL d'eau distillée glacée et verser son contenu dans l'erlenmeyer du dosage. Rincer deux fois le tube avec un peu d'eau distillée et joindre les eaux de rinçage au contenu de l'erlenmeyer. Ajouter une ou deux gouttes de phénol phtaléine et doser l'acide éthanóique 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 éthanóique 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 $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3$ 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 $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$. 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 de méthanol 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 :

$M(\text{méthanol}) = 32$, $M(\text{acide salicylique}) = 138$, $M(\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3) = 152$.

Les densités sont : $d(\text{méthanol}) = 0,79$; $d(\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3) = 1,18$.

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RÉOLUTION	SOLUTION
<p>- La formule générale d'un ester est de la forme $\text{R-CO}_2\text{R}'$ si l'alcool utilisé a pour formule R'OH.</p> <p>- L'équation chimique de la réaction d'estérification est :</p> $\text{RCO}_2\text{H} + \text{R'OH} \rightleftharpoons \text{RCO}_2\text{R}' + \text{H}_2\text{O}.$ <p>- Pour augmenter la vitesse d'une réaction on peut chauffer le mélange ou lui ajouter un catalyseur.</p>	<p>1/ La formule semi-développée du méthanol est CH_3OH. La formule semi-développée de l'acide salicylique se déduit de celle de l'ester correspondant. Comme la formule de l'ester est $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3$, la formule de l'acide salicylique est $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$.</p> <p>2/ L'équation chimique de la réaction d'estérification est :</p> $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}.$ <p>3/ La réaction d'estérification est lente à température ambiante, pour l'accélérer on peut augmenter la température.</p> <p>4/ L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur, il permet de rendre la réaction plus rapide</p> <p>5/ Calculons la quantité de méthanol à l'état initial. D'après l'expression de définition de la densité, on a :</p>

- 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 :

$$0,20 - x_{\text{max}} = 0 \text{ mol}.$$

$$\text{D'où : } x_{\text{max}} = 0,20 \text{ mol}.$$

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 x d'une réaction est le nombre de fois que la réaction a marché depuis l'état initial.
- ✓ 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 : l'avancement de la réaction prépondérante prend alors une valeur constante.

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-méthylbutyle.

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 réponse correcte.

1. L'avancement x d'une réaction :

- a) est égal au coefficient stœchiométrique 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/ 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.

3/ 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.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

- 1. Un changement d'état physique est une transformation appelée couramment transformation chimique.
- 2. Une réaction qui se produit dès que les réactifs sont mis en contact est une réaction amorcée .
- 3. Une réaction chimique et une transformation chimique ont la même signification.
- 4. La corrosion est une réaction d'oxydoréduction rapide.
- 5. Un système contenant, à 60°C, des proportions quelconques d'alcool et d'acide carboxylique est toujours en état d'équilibre.
- 6. En partant de mélanges équimolaires d'acide et d'alcool on obtient une réaction d'estérification totale.
- 7. La composition du système à l'équilibre dynamique ne dépend pas de la composition du système à l'état initial.
- 8. 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
- 9. Pour un système en état d'équilibre chimique la réaction directe et la réaction inverse continuent à se produire à l'échelle moléculaire.

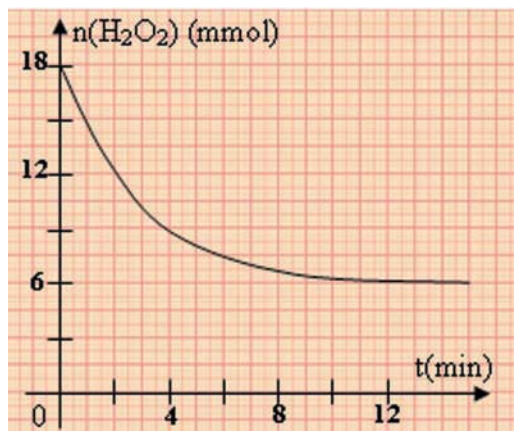
UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

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 $V = 220 \text{ mL}$ 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 $V_1 = 10 \text{ mL}$ 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 DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°4

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°5

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

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°6

Dans un bécher, 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 bécher.
2. En utilisant le tableau descriptif de l'évolution du système chimique contenu dans le bécher, déterminer le réactif limitant de la transformation.
3. Préciser la couleur de la solution obtenue à l'état final.

Exercice n°7

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°8

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 $C' = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

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 SYNTHÈSE

Exercice n°1

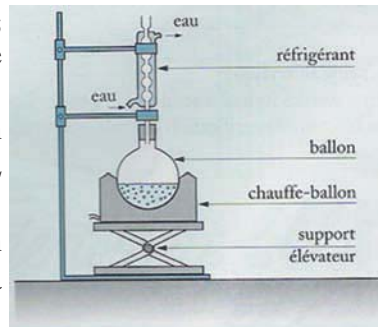
On introduit dans un ballon 12,0 g d'acide éthanóique, 23,0 g d'éthanol et 5 gouttes d'une solution d'acide sulfurique. On chauffe le mélange pendant 30 minutes. Après cette durée, on refroidit le mélange, puis, on dose les acides présents par une solution de soude de concentration $C = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de phénophtaléine. 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 $1,5 \text{ M}$

- 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°2

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 éthanóique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 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 éthanóique, 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 : $d_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = 1,050$; $d_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}} = 1,045$; $d_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5} = 1,047$.

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°3

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 :

$C(\text{mol.L}^{-1})$	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
$G(\text{mS})$	0,031	0,062	0,123	0,187	0,250	0,310

- Tracer la courbe d'étalonnage $G = f(C)$.
- 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 :



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

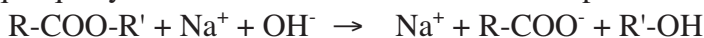
Exercice n°4

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

Initialement dans le mélange, chaque réactif a pour concentration $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le mélange est maintenu dans un bain marie à température θ constante. Des prises d'essai de volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ 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 :

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

- 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 $x = f(t)$.

Exercice n°5

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 $[\text{I}_2]$ du diiode et on trace la courbe $[\text{I}_2] = f(t)$ (voir figure ci-contre).

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

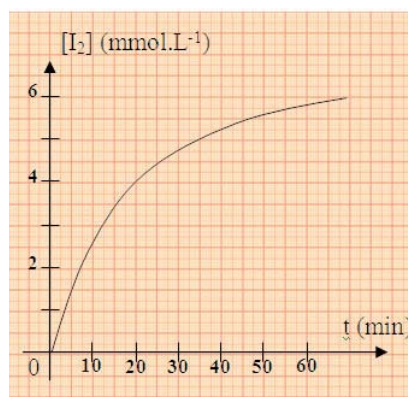
b) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui modélise cette transformation.

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.



chapitre 2

LOI D'ACTION DE MASSE CONDITIONS D'EVOLUTION SPONTANEE

OBJECTIFS

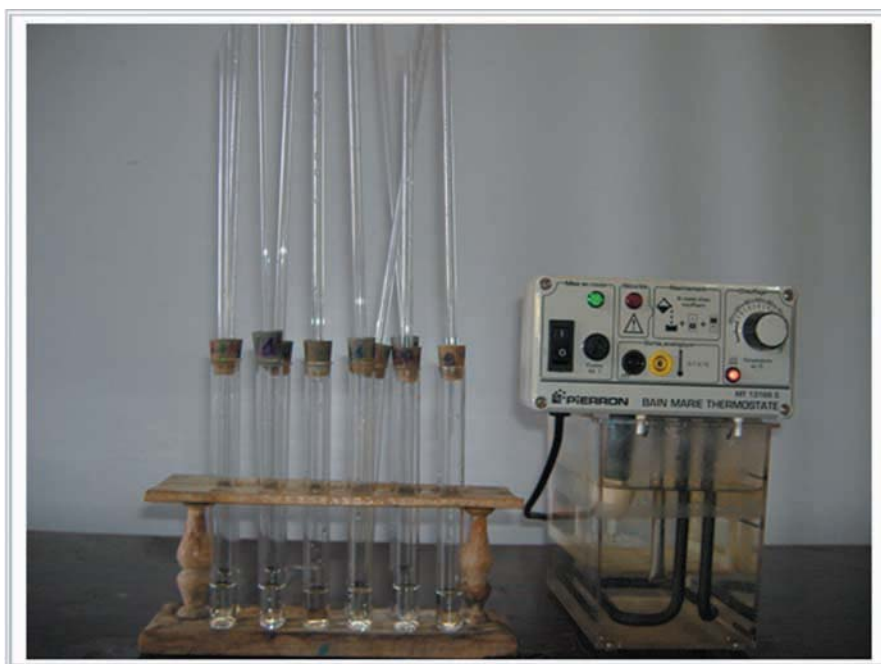
- 1/ Ecrire, pour une équation chimique donnée, l'expression de la fonction des concentrations.
- 2/ Enoncer et appliquer la loi d'action de masse pour une réaction chimique quelconque.
- 3/ Prévoir le sens d'évolution d'un système chimique vers un état d'équilibre.

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 estérification 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?

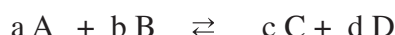
Le système chimique (S) considéré évolue-t-il ? si oui, peut-on prévoir la nature de la réaction possible spontanément qui va se produire sans réaliser l'expérience?

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.

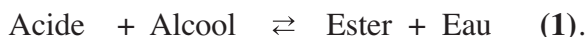
Les fonctions des concentrations Π sont des grandeurs sans dimension. Pour cela on convient que dans cette fonction Π un symbole $[X]$ représentera la valeur numérique de la concentration molaire de X exprimée en mol.L^{-1} .

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

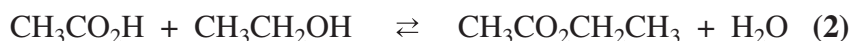
Considérons l'équation chimique correspondant à la réaction d'estérification d'un acide carboxylique par un alcool :



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 :

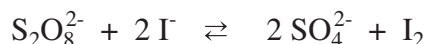


L'expression de la fonction des concentrations est :

$$\Pi = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} .$$

I-2-b/ Cas de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate

L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate 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 : $\rho = 997,1 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$ et on a : $M = 18,015 \text{ g.mol}^{-1}$; 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 $55,35 \text{ mol.L}^{-1}$).

Pour l'équation chimique relative à l'ionisation propre de l'eau, le produit Π . $[\text{H}_2\text{O}]^2$ suit une variation analogue à la fonction des concentrations Π .

On convient d'utiliser le produit Π . $[\text{H}_2\text{O}]^2$ 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 :

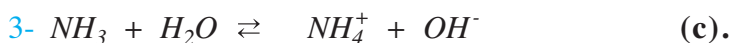
$$\Pi = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] .$$

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

Énoncé

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 :

$$\Pi = \frac{[Ester][Eau]}{[Acide][Alcool]} = \frac{\frac{n(Ester)}{V} \cdot \frac{n(Eau)}{V}}{\frac{n(Acide)}{V} \cdot \frac{n(Alcool)}{V}}$$

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 :

$$\Pi = \frac{\frac{n(CH_3CO_2CH_2CH_3)}{V} \cdot \frac{n(H_2O)}{V}}{\frac{n(CH_3CO_2H)}{V} \cdot \frac{n(CH_3CH_2OH)}{V}}$$

En utilisant le tableau descriptif d'évolution du système, on a :

Equation chimique		$CH_3CO_2H + HOCH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3CO_2CH_2CH_3 + H_2O$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	$n_{(acide)_0}$	$n_{(alcool)_0}$	0	0
intermédiaire	x	$n_{(acide)_0} - x$	$n_{(alcool)_0} - x$	x	x

d'où :

$$\Pi = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{(n_{(acide)_0} - x)}{V} \cdot \frac{(n_{(alcool)_0} - x)}{V}} = \frac{x^2}{(n_{(acide)_0} - x)(n_{(alcool)_0} - x)}$$

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 éthanóique 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 éthanóique 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
$n_{\text{(ester)}} \text{ (mmol)}$	10	9,2	8,7	8,0	7,6	7,3	7,1	6,8	6,7	6,7
$x \text{ (mmol)}$	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).

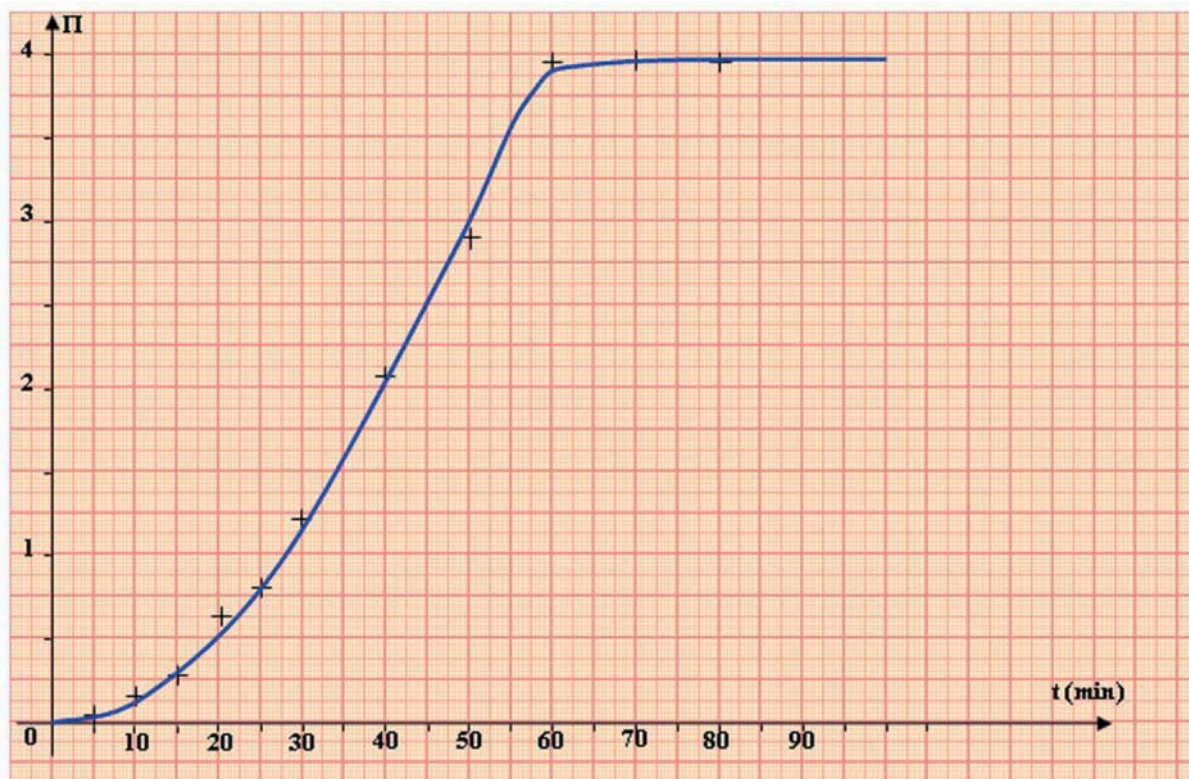


Figure 1. Variation de la fonction des concentrations Π au cours du temps

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: $[\text{acide}] = [\text{alcool}] = 0$; 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 éthanique (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
$\text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+}$	4.10^{-4}
$\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3 + \text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HCOO-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$	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
$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$	$1,25.10^2$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^-$	$2,5.10^5$
$\text{HF} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{NH}_4^+$	$1,07.10^6$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$5,6.10^8$
$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$1,2.10^{13}$
$\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$7,7.10^{36}$

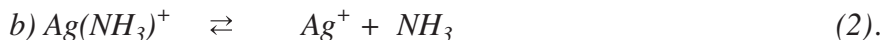
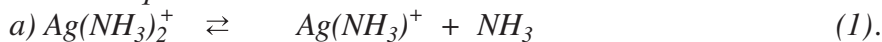
Remarques

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 $\Pi_{\text{éq.dyn}}$, 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

Énoncé

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 :

$$\Pi_3 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = K_3 \text{ à l'équilibre dynamique}$$

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 :

$$\Pi_3' = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = K_3' \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

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 :

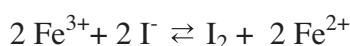
$$K_3' = \frac{1}{K_3} = \frac{1}{6,3.10^{-8}} = 1,58.10^7.$$

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 :



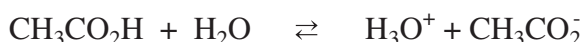
à 25°C et à l'équilibre dynamique, on a :

$$\Pi = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_2]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^2} = K = 1,0 \cdot 10^8.$$

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.

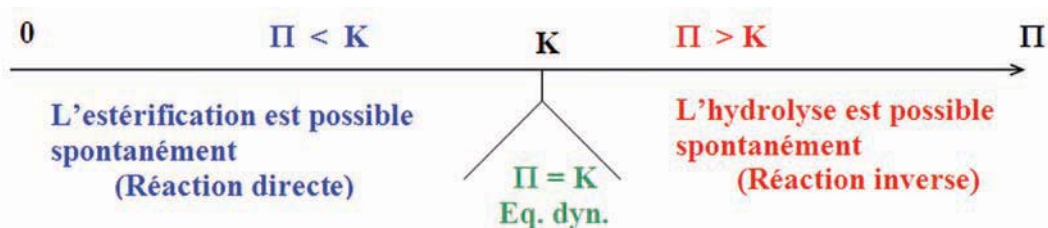
IV-2/ Interprétation

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 :



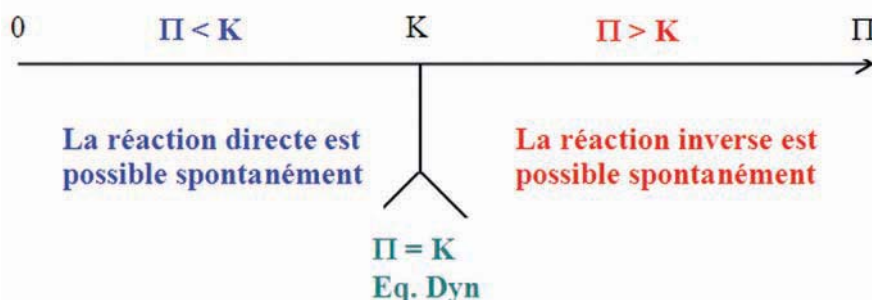
IV-3/ Généralisation

Pour un système chimique quelconque, la réaction possible spontanément est celle qui rapproche les valeurs de Π à celle de K .

Ainsi:

- a) pour que la réaction **directe** soit possible spontanément, il faut avoir : $\Pi < K$;
- b) 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

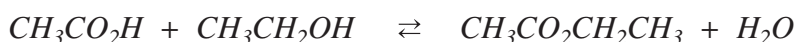
Enoncé

Soit un système contenant à l'état initial 1 mol d'acide éthanóique, 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 :

$$\Pi = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}$$

Numériquement : $\Pi = 6 > K = 4$, la réaction inverse est possible spontanément.

2/

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{HOCH}_2\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	1	2	3	4
intermédiaire	x	1 + x	2 + x	3 - x	4 - x

A l'équilibre dynamique on a :

$$K = \frac{\frac{(3-x_f)}{V} \cdot \frac{(4-x_f)}{V}}{\frac{(1+x_f)}{V} \cdot \frac{(2+x_f)}{V}} = \frac{(3-x_f) \cdot (4-x_f)}{(1+x_f) \cdot (2+x_f)} = 4.$$

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 éthanóique;
2,20 mol d'éthanol;
2,80 mol d'éthanoate d'éthyle;
3,80 mol d'eau.

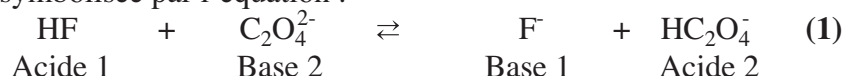
V- APPLICATION DES CONDITIONS D'EVOLUTION SPONTANEE A QUELQUES REACTIONS CHIMIQUES

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)

$[\text{HF}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{F}^-] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

b) Système (S₂)

$[\text{HF}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{F}^-] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

c) Système (S₃)

$[\text{HF}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{F}^-] = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

La fonction usuelle des concentrations Π a pour expression :

$$\Pi = \frac{[\text{F}^-][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{HF}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}$$

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)

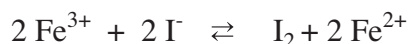
$$\Pi_3 = \frac{0,005 \times 0,001}{0,02 \times 0,05} = 0,005.$$

Pour le système (S₁), $\Pi_1 > K$: La réaction inverse se produit spontanément: l'acide HC_2O_4^- 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 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

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 10^8 à la température ambiante. Nous allons considérer plusieurs jeux de concentrations et voir quelle réaction est possible spontanément dans chaque cas.

a) Système (S₁)

$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{I}^-] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{I}_2] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{3+}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

b) Système (S₂)

$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{I}^-] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{I}_2] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{3+}] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$.

La fonction des concentrations Π a pour expression :

$$\Pi = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_2]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^2}.$$

a) Cas du système (S₁)

$$\Pi_1 = \frac{(10^{-3})^2 \times 10^{-4}}{(0,02)^2 \times 0,2} = 1,25 \cdot 10^{-6}.$$

$\Pi_1 < K$: 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 (S₂)

$$\Pi_2 = \frac{(10^{-3})^2 \times 10^{-4}}{(0)^2 \times 0,2} \rightarrow \infty$$

Pour le système (S₂), 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 S_1 : 34,67 mmol d'acide éthanóique, 34,67 mmol d'éthanol, 34,67 mmol d'éthanoate d'éthyle et 34,67 mmol d'eau.

Système S_2 : 34,67 mmol d'acide éthanóique, 34,67 mmol d'éthanol, 69,34 mmol d'éthanoate d'éthyle et 69,34 mmol d'eau.

Système S_3 : 17,33 mmol d'acide éthanóique, 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 $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et placer aussitôt les trois erlenmeyers dans un bain marie chauffée à 80°C .

Après 10 min, doser la quantité d'acide éthanóique présent dans chaque bécher par une solution aqueuse de soude de concentration $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Consigner les résultats dans le tableau suivants :

Système	$n(\text{CH}_3\text{COOH})$ (0 min)	$n(\text{CH}_3\text{COOH})$ (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		

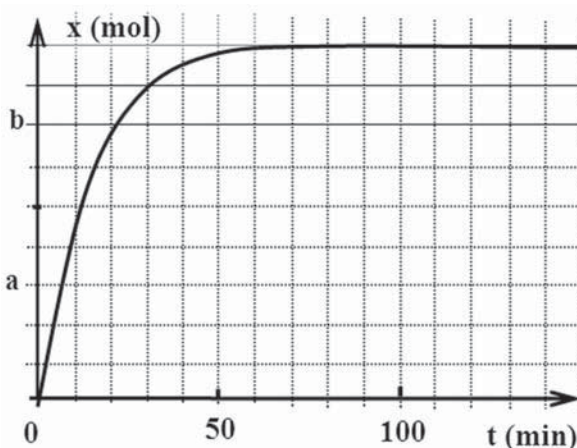
3- Comparer les valeurs de Π à celle de K ($K = 4$).

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
<p>- L'équation chimique de la réaction d'estérification est de la forme :</p> $\text{RCO}_2\text{H} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCO}_2\text{R}' + \text{H}_2\text{O}.$ <p>- A l'équilibre dynamique la fonction des concentrations est égale à la constante d'équilibre K.</p>	<p>1/ L'équation chimique de la réaction d'estérification est :</p> $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}.$ <p>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> $\Pi = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]} = K,$ <p>à l'équilibre dynamique.</p>

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

- Exploiter toutes les données figurant sur une courbe expérimentale.

- Appliquer la définition du taux d'avancement final.

4/

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
Etat initial	2	3	0	0
Etat interm.	$2 - x$	$3 - x$	x	x

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.

6/ D'après la courbe présentée on peut noter que la valeur de a

est telle que : $\frac{a}{x_{\max}} = \frac{3}{9} = \frac{1}{3}$.

D'où : $a = \frac{x_{\max}}{3} = \frac{1,57}{3} = 0,523 \text{ mol.}$

La valeur de b est telle que : $\frac{b}{x_{\max}} = \frac{7}{9}$.

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.

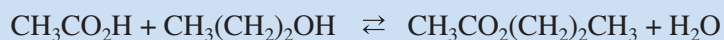
8/

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.

- 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) :

$$\Pi = K \quad \text{à équilibre dynamique.}$$

- 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 :
 - a) pour que la réaction directe soit possible spontanément, il faut avoir : $\Pi < K$;
 - b) pour que la réaction inverse soit possible spontanément, il faut avoir : $\Pi > K$.
 - c) pour qu'un système soit en équilibre chimique, il faut avoir : $\Pi = K$.

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

LE CARBONE INORGANIQUE TOTAL DANS LA MER

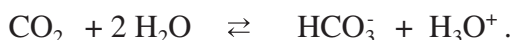
L'étude du carbone inorganique dans la mer entre dans deux problématiques : la production biologique et le transfert de carbone des couches de surface aux couches profondes pour ce qui est du pompage océanique de l'augmentation anthropique au taux de CO_2 dans l'atmosphère.

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 CO_2 atmosphérique).

Les mesures précises du carbone inorganique total donnent une concentration moyenne de $2090 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dans le flux atlantique superficiel et de $2300 \mu\text{mol.L}^{-1}$ 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 $4,6 \cdot 10^{12} \text{ mol.L}^{-1}/\text{an}$, ce qui ne correspond qu'à environ 5% des flux entrant ou sortant.

Le dioxyde de carbone CO_2 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 CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-} sont en équilibre permanent. C'est pourquoi il est pratique de se référer au carbone inorganique total : $\text{CT} = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$.



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 : $[\text{CO}_2] / \text{CT}$, $[\text{HCO}_3^-] / \text{CT}$ et $[\text{CO}_3^{2-}] / \text{CT}$ en fonction de K_1 , K_2 et $[\text{H}_3\text{O}^+]$.
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 : $A + 2 B \rightleftharpoons C + 3 D$ (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.

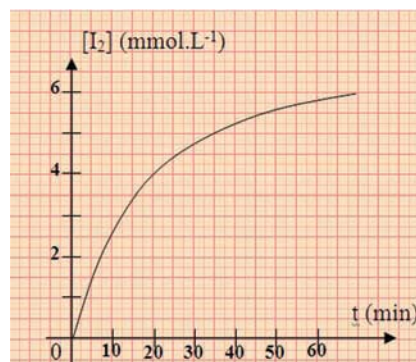
7/ D'après la loi d'action de masse, la réaction qui se déroule spontanément tend à rapprocher la valeur de la constante d'équilibre K de celle de la fonction des concentrations Π .

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 $[\text{I}_2]$ du diiode et on trace la courbe $[\text{I}_2] = f(t)$ (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

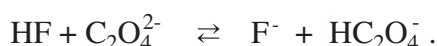
On mélange $0,5 \text{ mol}$ d'un alcool primaire R-OH , $0,5 \text{ mol}$ d'un acide R'-COOH , $0,8 \text{ mol}$ de l'ester correspondant R'-COOR et $0,8 \text{ mol}$ d'eau. La constante d'équilibre relative à l'équation qui symbolise l'hydrolyse de l'ester est $K = 0,25$.

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 $0,02 \text{ mol}$ de HF et $0,04 \text{ mol}$ 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 $C_3 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

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 SYNTHÈSE

Exercice n°5

1/ Dans un récipient, on introduit 138 g d'éthanol, 120 g d'acide éthanóïque 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.

a) Comparer la valeur de la fonction des concentrations à celle de la constante d'équilibre juste après l'ajout de la quantité d'eau.

b) Dans quel sens évolue le système ?

c) Lorsque le nouvel équilibre est établi, la quantité d'acide éthanóïque devient égale à une mole, en déduire la valeur de m .

Exercice n°6

On prépare le mélange suivant :

- $V_1 = 10,0$ mL d'une solution d'acide éthanóïque CH_3COOH de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

- $V_2 = 5,0$ mL d'une solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

- $V_3 = 5,0$ mL d'une solution d'éthanoate de sodium CH_3COONa de concentration $C_3 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

- $V_4 = 10,0$ 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 éthanóïque et l'ammoniac est $K = 2,5 \cdot 10^4$.

1/ a) Ecrire l'équation qui symbolise la réaction entre l'acide éthanóïque et l'ammoniac.

b) Cette réaction est-elle pratiquement totale ou limitée ?

b) Exprimer la loi d'action de masse pour cette réaction.

2/ a) Calculer la fonction des concentrations à l'instant initial.

b) Préciser le sens d'évolution spontanée de ce système chimique.

c) Calculer la composition molaire du système à l'équilibre dynamique.

Exercice n°7

On mélange 7 mL d'acide éthanóïque 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 ?



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?

Chapitre 3

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.
- * 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

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-brun au contact du dioxygène de l'air. Le dioxyde d'azote NO_2 se dimérise partiellement en tétraoxyde 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 :

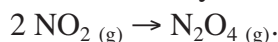
a) une augmentation des concentrations de toutes les entités présentes dans le système. Il est donc logique de voir l'intensité de la couleur jaune-brun augmenter au début de l'expérience suite à l'augmentation de la concentration de NO_2 qui est un gaz brun. En effet, l'intensité de la couleur est une 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 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 .

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**).

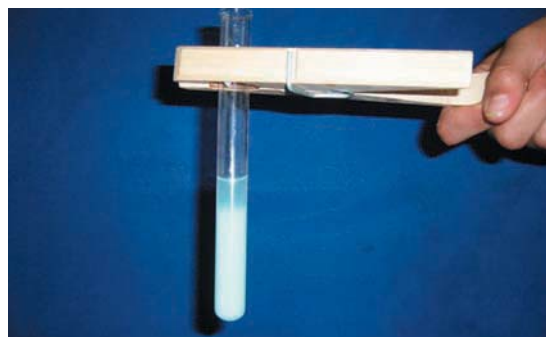
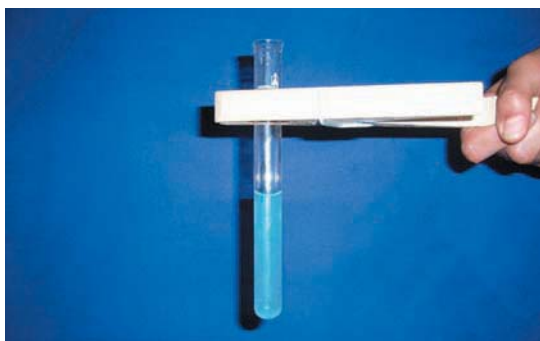


Figure 3. Réaction de précipitation du dihydroxyde de cuivre Cu(OH)_2 .

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.

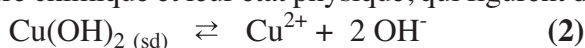
Ajouter dans le tube à essai (B) quelques gouttes d'une solution aqueuse d'ammoniac 1 M environ. Noter vos observations.

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.

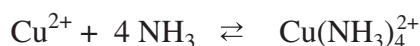
Les ions hydronium H_3O^+ réagissent avec les ions hydroxyde OH^- selon la réaction, pratiquement totale :



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 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ 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.

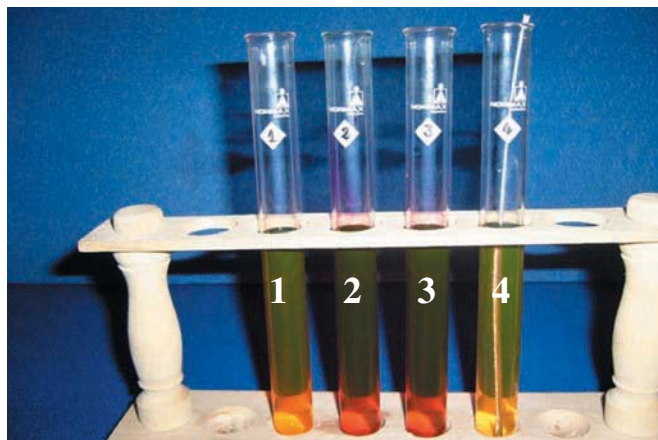


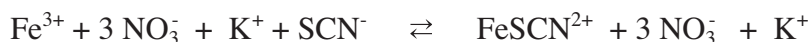
Figure 4. Déplacement d'équilibre par variation de la molarité.

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.

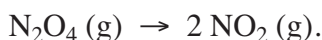


Figure 5. Déplacement d'équilibre par effet de la variation de la température à pression constante.

- 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.

Une transformation endothermique est une transformation qui tend à **baiss**er 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.

III.3/ Généralisation

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

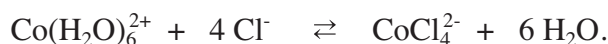
I/ OBJECTIFS

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																				
<p>- Exprimer la composition du système en utilisant l'avancement de la réaction.</p>	<p>1/ Le tableau descriptif d'évolution du système est :</p>																				
	<table><tr><th colspan="2">Equation chimique</th><th colspan="3">$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$</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><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></table>	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																	
<p>$x_{\max} = 0,275 \text{ mol.}$</p>																					
<p>Or, $x_f = 0,025 \text{ mol.}$</p>																					
<p>donc :</p>																					
<p>$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{0,025}{0,275} = 0,091$</p>																					

- 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	$0,25 + x_f$	$0,025 - x_f$	$0,225 - x_f$

$$n_{\text{total}} = n(\text{PCl}_5) + n(\text{PCl}_3) + n(\text{Cl}_2) = 0,5 - x_f = 0,478$$

d'où $x_f = 0,022$ mol.

La nouvelle composition du système à l'équilibre est :

$$n_{\text{PCl}_5} = 0,272 \text{ mol} ; \quad n_{\text{PCl}_3} = 0,003 \text{ mol}$$

$$\text{et } n_{\text{Cl}_2} = 0,203 \text{ mol.}$$

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.

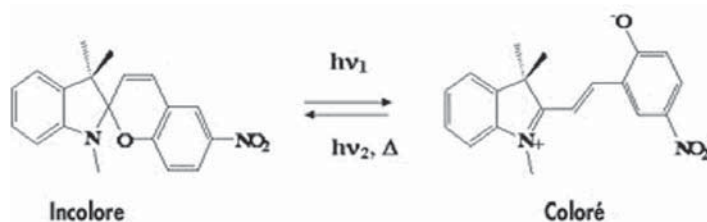
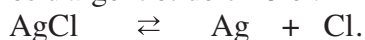


Figure 1. coloration d'un spiropyrane sous excitation lumineuse

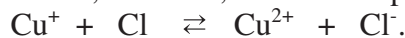
Le photochromisme ne se limite pas aux seules molécules organiques et se rencontre également pour des composés inorganiques tels que les halogénures d'argent.

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 :

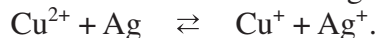


Les atomes d'argent forment des particules extrêmement petites de métal d'argent qui absorbent ou réfléchissent la lumière incidente. Le pourcentage de lumière, qui traverse le verre, peut ainsi être limité à environ 22 % (du verre ordinaire laisse passer une quantité de lumière d'environ 92 %).

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 réfléchi 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, MoO_3 , jaune pâle, se transforme, suite à une photoréduction des cations métalliques Mo^{6+} en Mo^{5+} 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.

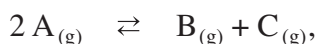
EXERCICES D'ÉVALUATION

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

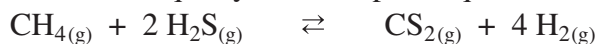
Répondre par vrai (V) ou faux (F).

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 : $3 H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$, 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 :

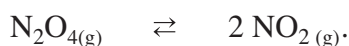


utilisée pour la préparation industrielle du méthanol CH_3OH est exothermique. Comment varie la quantité de méthanol présente à l'équilibre chimique si :

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 :



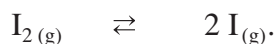
vaut 10^{-14} à 25°C et 10^{-13} à 60°C.

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 SYNTHÈSE

Exercice n°5

La réaction de dissociation de diiode gazeux est endothermique, elle est symbolisée par l'équation chimique :



À la température $\theta_1 = 1473^\circ\text{C}$, on introduit 5 mmol de diiode gazeux 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 :

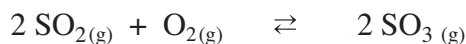


Le taux d'avancement final de la réaction de décomposition d'une mole de dichlore Cl_2 gazeux introduite dans un récipient de volume constant égal à 138,56 L et porté à une température de 1327°C est égal à 0,117.

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 :



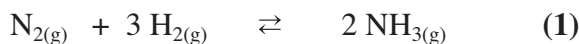
A l'équilibre dynamique, on détermine par spectrophotométrie la concentration de l'ion thiocyanatofer (III) ; on trouve : $[Fe(SCN)]^{2+}_{eq} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

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 toxique 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° II

LES REACTIONS ACIDE-BASE



UN PEU D'HISTOIRE



Soëren Peder Lauritz Soërensen
(1868-1939)

Soëren Peder Lauritz Soërensen 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 4

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: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$.

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 **capter 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

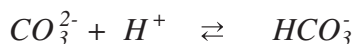


dont la combinaison donne : $HF + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + F^-$.

- 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

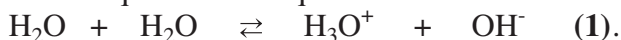
A l'état liquide l'eau est siège d'une réaction d'ionisation propre symbolisée par :



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 :

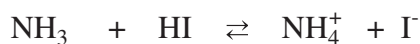
$$\Pi = \frac{[Acide_2][Base_1]}{[Acide_1][Base_2]} = K \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

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 :
$$\Pi = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{I}^-]}{[\text{NH}_3][\text{HI}]} = K = 2.10^{19} \text{ à l'équilibre chimique.}$$

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_3N_3^+ et d'ions chlorure Cl^- , les quantités de méthylamine CH_3NH_2 et de chlorure d'hydrogène HCl formées sont extrêmement faibles.

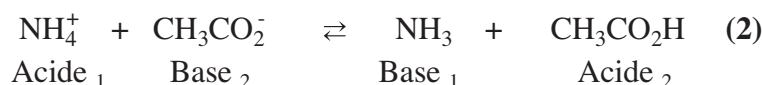
Si on est parti de quantités égales de méthylamine CH_3NH_2 et de chlorure d'hydrogène HCl , il restera des quantités de matière extrêmement faibles de ces deux réactifs à l'équilibre dynamique.

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 acide_1 , base_1 , acide_2 ou base_2 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 (S_1)

$$[\text{NH}_4^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1};$$

$$[\text{NH}_3] = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

b) Système (S_2)

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{NH}_3] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.$$

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 $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (**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 ?



Figure1. 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		$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	$n(\text{HCl})_0$	excès	0	0
intermédiaire	x	$n(\text{HCl})_0 - x$	excès	x	x
final	x_f	$n(\text{HCl})_0 - x_f$	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 :

$$n(\text{HCl})_0 - x_{\text{max}} = 0$$

Dans le volume V de la solution on a :

$$n(\text{HCl})_0 = C \cdot V$$

d'où :

$$x_{\text{max}} = C \cdot V$$

Le taux d'avancement final de la réaction est:

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot V}{C \cdot V} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-2}}{10^{-2}} = 1.$$

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 éthanóïque de concentration molaire C égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (**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 éthanóïque avec l'eau. L'acide éthanóïque est-il un acide fort ou un acide faible?



Figure2. Mesure du pH d'une solution aqueuse d'acide éthanóïque

IV-1-2-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		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
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 :

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_0 - x_{\text{max}} = 0.$$

Comme :

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_0 = C.V$$

alors :

$$x_{\text{max}} = C.V$$

Le taux d'avancement final de la réaction est :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot V}{C.V} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-2}}{10^{-2}} = 0,04.$$

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 :

$$n(\text{HCOOH})_0 - x_{\text{max}} = 0$$

Comme $n(\text{HCOOH})_0 = C \cdot V$, alors :

$$x_{\text{max}} = C \cdot V$$

Le taux d'avancement final de la réaction est :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot V}{C \cdot V} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{1,26 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = 0,126$$

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 :

$$n(\text{NaOH})_0 - x_{\text{max}} = 0$$

comme $n(\text{NaOH})_0 = C \cdot V$, alors :

$$x_{\text{max}} = C \cdot V$$

Le taux d'avancement final de la réaction est :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{K_e \cdot 10^{\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-14} \times 10^{12}}{10^{-2}} = 1.$$

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 $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (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 NH_3 est une **base faible**.

Remarque

Le développement précédent nous a permis de classer 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 $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, d'une solution aqueuse (S_2) d'acide éthanoïque de concentration molaire $C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution (S_3) d'acide éthanoïque de concentration molaire $C_3 = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ donnent les valeurs : $\text{pH}(S_1) = 2,4$, $\text{pH}(S_2) = 3,9$ et $\text{pH}(S_3) = 3$.

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 subi 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 $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ 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 $C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ 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 $C_3 = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ 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 H_3O^+ (acide conjugué de la base H_2O) comme acide de référence. Le couple acide/base de référence est donc $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$.

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 $\text{Acide}_i/\text{Base}_i$, la réaction acide-base à considérer est :



La constante d'équilibre relative à cette réaction est nommée constante d'acidité du couple $\text{Acide}_i/\text{Base}_i$ 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 $\text{p}K_a$ tel que :

$$\text{p}K_a = -\log K_a ;$$

$$\text{relation équivalente à } K_a = 10^{-\text{p}K_a} .$$

Exemples

a) La constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ à 25°C est $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Le $\text{p}K_a$ de ce couple est : $\text{p}K_a = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,75$.

b) La constante d'acidité du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ à 25°C est $K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$. Le $\text{p}K_a$ de ce couple est : $\text{p}K_a = -\log 5,6 \cdot 10^{-10} = 9,25$.

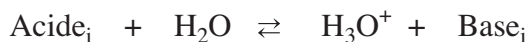
IV-2-2-b/ Valeur des constantes d'acidité de quelques couples acide/base

a) Cas du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$

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 :

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,55 \text{ mol.L}^{-1} = \frac{\text{leau}}{\text{M}} = \frac{1\,000}{18}$$

D'où :

$$55,55 = K_{\text{a}(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})}$$

et

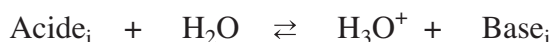
$$\text{p}K_{\text{a}(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})} = -1,74.$$

b) Cas du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$

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 :

$$\Pi = \frac{K_{\text{e}}}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{ai}} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

$$\Pi = \frac{10^{-14}}{55,35} = K_{\text{ai}} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

$$\text{p}K_{\text{a}(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-)} = 15,74.$$

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.

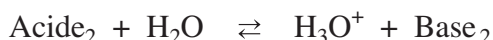
A l'équilibre chimique, il existe seulement des traces de l'Acide₁, en conséquence la concentration molaire de l'Acide₁ est extrêmement faible. L'Acide₁ est entièrement dissocié en ion hydronium et en Base₁.

Exemples



d) Cas des acides faibles

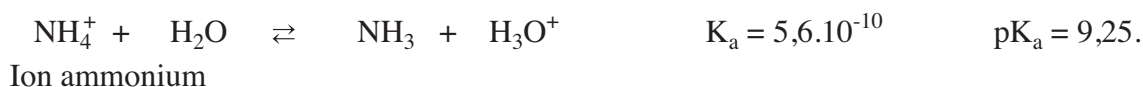
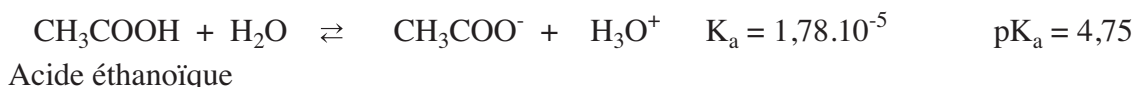
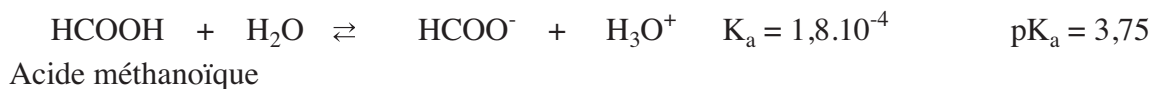
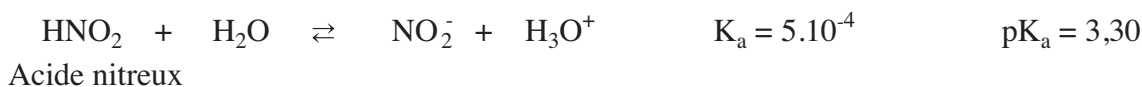
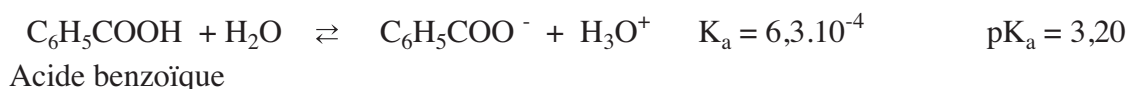
Pour un acide faible (Acide₂), la réaction symbolisée par l'équation :



est limitée.

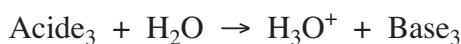
Cela correspond à une constante d'équilibre K_a de valeur moyenne. L'Acide₂ est faiblement dissocié en ion hydronium et en Base₂.

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 :

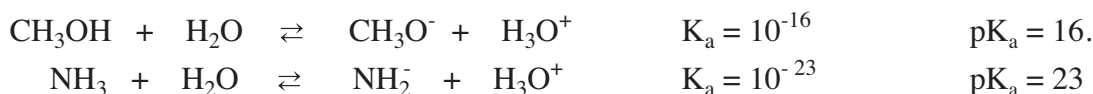


ne se fait pratiquement pas. A l'équilibre chimique la Base₃ existe seulement à l'état de traces. Si on met la Base₃ en contact avec l'acide H₃O⁺, la réaction symbolisée par :



est pratiquement totale.

Exemples



IV-2-2-c/ Valeurs des pK_a 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 ₂ H	HCO ₂ ⁻	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 :

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1 [\text{A}_1^-]}{[\text{A}_1\text{H}]} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_2 [\text{A}_2^-]}{[\text{A}_2\text{H}]}$$

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:

$$\Pi = \frac{[OH^-][Acide_i]}{[Base_i]} = K_{bi} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

On définit également le pK_b tel que :

$$pK_b = -\log K_b, \text{ relation équivalente à } K_b = 10^{-pK_b}.$$

Exemples

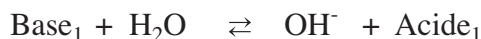
a) La constante de basicité du couple $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$ à $25^\circ C$ est $K_b = 5,6 \cdot 10^{-10}$. Le pK_b de ce couple est : $pK_b = -\log 5,6 \cdot 10^{-10} = 9,25$.

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

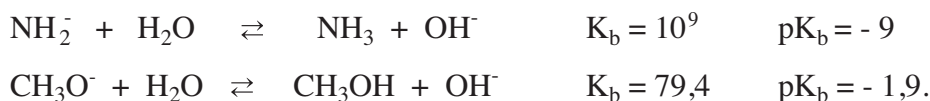
a) Cas des bases fortes

Pour une base **forte** (Base₁) la réaction:



est pratiquement totale. Sa constante d'équilibre K_b est très grande. A l'équilibre chimique il existe seulement des traces de Base₁, en conséquence la concentration molaire de Base₁ est extrêmement faible. Base₁ est entièrement dissocié en ion hydroxyde et en Acide₁.

Exemples



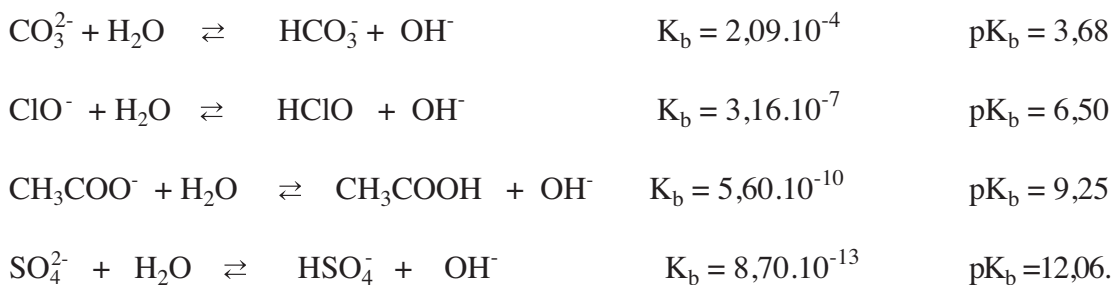
b) Cas des bases faibles

Pour une base **faible** (Base₂), la réaction



est moyennement limitée. Cela correspond à une constante d'équilibre K_b de valeur moyenne. Base₂ est faiblement dissociée en ion hydroxyde et en Acide₁.

Exemples

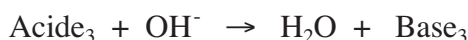


c) Cas des bases inertes

Pour une base **inerte** (Base₃), la réaction:



ne se fait pratiquement pas. A l'équilibre chimique l'acide₃ n'existera qu'à l'état de trace. Si on met de l'acide₃ en contact avec la base OH^- , la réaction inverse :



est pratiquement totale.

Exemples

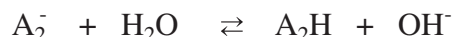


IV-2-3-c/ Valeurs des pK_b de quelques couples acide/base

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
	NO_2^-	HNO_2	$2,00 \cdot 10^{-11}$	10,70
BASES FAIBLES	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 $\text{Acide}_1/\text{Base}_1$ et $\text{Acide}_2/\text{Base}_2$:



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 $[\text{H}_3\text{O}^+]$; on aboutit à :

$$\frac{[\text{Acide}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Base}_1]}{[\text{Base}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Acide}_1]} = \frac{[\text{Acide}_2]}{[\text{Base}_2]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Base}_1]}{[\text{Acide}_1]} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = K$$

Remarque

Dans le cas où l'un des deux couples acide /base est le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$, il intervient dans l'expression de K , K_e et non pas K_a du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

V- RELATION ENTRE LA FORCE D'UN ACIDE ET CELLE DE SA BASE CONJUGUEE

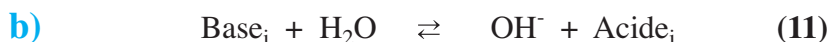
V-1/ Relation entre les constantes d'acidité et de basicité d'un couple acide/base

Reprenons les équations chimiques (8) et (11) faisant intervenir le couple acide/base $\text{Acide}_i/\text{Base}_i$ 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 $\Pi_a \cdot \Pi_b$.

$$\Pi_a \cdot \Pi_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Base}_i]}{[\text{Acide}_i]} \cdot \frac{[\text{OH}^-][\text{Acide}_i]}{[\text{Base}_i]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = \Pi_e.$$

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

1. Les relations trouvées découlent du fait que la somme des réactions (8) et (11) donne la réaction (10).
2. 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 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^-$;
- Un acide faible est conjugué à une base faible. Exemples: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$; $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

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_2SO_4	HSO_4^-	10^4	- 4	18	
	HNO_3	NO_3^-	10^2	- 2	16	
	H_3O^+	H_2O	55,55	- 1,74	15,74	
ACIDES FAIBLES	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94	12,06	BASES FAIBLES
	HNO_2	NO_2^-	$5,00 \cdot 10^{-4}$	3,30	10,70	
	HCO_2H	HCO_2^-	$1,80 \cdot 10^{-4}$	3,75	10,25	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	CH_3CO_2^-	$1,80 \cdot 10^{-5}$	4,75	9,25	
	$\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	HCO_3^-	$4,47 \cdot 10^{-7}$	6,35	7,65	
	HClO	ClO^-	$3,20 \cdot 10^{-8}$	7,50	6,50	
	NH_4^+	NH_3	$5,60 \cdot 10^{-10}$	9,25	4,75	
	H_2O	OH^-	$1,80 \cdot 10^{-16}$	15,74	-1,74	
ACIDES INERTES	CH_3OH	CH_3O^-	$1,26 \cdot 10^{-16}$	15,90	-1,90	BASES FORTES
	NH_3	NH_4^+	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

Etablir, pour un couple acide/base, la relation $K_a \cdot K_b = K_e$

II/ PREMIERE EXPERIENCE A REALISER

Dans chacun des béchers 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}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	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 H_3O^+ 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 béchers.
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.

IV/ DEUXIEME EXPERIENCE A REALISER

Dans chacun des béchers 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}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	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 CH_3COO^- 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 béchers.
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. Calculer le produit $K_a \cdot K_b$. 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 $\text{pK}_{a1} = 3,8$ et $\text{pK}_{a2} = 10,8$.

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_{a1} et K_{a2} :</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> $\Pi_1 = \frac{[\text{HCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_2\text{H}]} = K_{a1} \text{ à l'équilibre dynamique.}$ $\Pi_2 = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]} = K_{a2} \text{ à l'équilibre dynamique.}$

- Utiliser les conditions d'évolution pour prévoir quelle réaction est possible spontanément.

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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$.

4/ $pK_a + pK_b = pK_e$ on en déduit :

$$pK_{b1} = pK_e - pK_{a1} = 14 - 3,8 = 10,2.$$

$$pK_{b2} = pK_e - pK_{a2} = 14 - 10,8 = 3,2.$$

$pK_{b1} > pK_{b2}$ en conséquence $K_{b2} > K_{b1}$:

l'éthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ est une base plus forte que l'ion méthanoate HCO_2^- .

5/ Calculons la valeur de la fonction des concentrations Π dans chaque cas.

Système S_1 :

$$\Pi = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2][\text{HCO}_2\text{H}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HCO}_2^-]}$$

$$\Pi_1 = \frac{0,01 \times 0,01}{0,001 \times 0,001} = 100$$

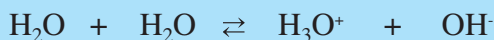
$\Pi_1 > K$: La réaction inverse est possible spontanément. Elle est presque totale car la valeur de la constante d'équilibre pour cette réaction est très grande ($K = 10^{-7}$).

Système S_2 :

$$\Pi_2 = \frac{0 \times 0,1}{0,1 \times 0,1} = 0.$$

$\Pi_2 < K$: La réaction directe est possible spontanément. Elle est si limitée ($K = 10^{-7}$) qu'elle sera difficilement décelable.

- Le **produit ionique de l'eau**, noté K_e , est la constante d'équilibre associée à l'équation chimique :



$$[H_3O^+][OH^-] = K_e \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

- Pour une réaction acide-base mettant en jeu les deux couples : Acide₁/Base₁ et Acide₂/Base₂



la loi d'action de masse s'écrit :

$$\Pi = \frac{[Acide_2][Base_1]}{[Acide_1][Base_2]} = K \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

- Pour comparer la force des acides, on utilise comme couple de référence le couple H_3O^+/H_2O .

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 H_2O/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**.

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

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'infiltre 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°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

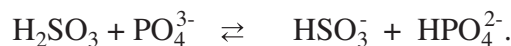
Répondre par vrai (V) ou faux (F).

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 :



1. Montrer que cette réaction est une réaction acide-base.
2. Donner le symbole et l'équation formelle de chacun des couples acide/base mis en jeu.
3. Appliquer la loi d'action de masse à cette équation.

Exercice n°2

1. Ecrire les équations des réactions de l'eau avec les bases CN^- ; NO_2^- et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.
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
$\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^-$	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

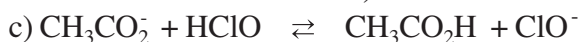
1. Calculer la constante de basicité relative à chaque couple acide/base.
2. Classer les acides par ordre de force décroissante et les bases conjuguées par ordre de force croissante. Commenter.

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
$\text{HClO} / \text{ClO}^-$	7,5
HCl / Cl^-	-7
HF / F^-	3,2

1. Calculer les constantes d'équilibre des équations chimiques suivantes :



2. Comparer, dans chaque cas, la force des acides et la force des bases mises en jeu. Commenter.

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°6

On considère les couples acide/base suivants:

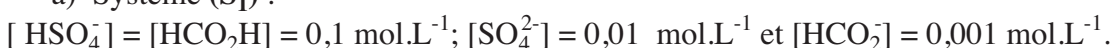


1. Ecrire l'équation de la réaction acide-base mettant en jeu ces deux couples avec HSO_4^- écrit à gauche.

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 $\text{p}K_a$ 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 :

$$\text{p}K_e = 14 \quad \text{et} \quad \text{p}K_b(\text{HF}/\text{F}^-) = 10,8.$$

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 $\text{p}K_a$ 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 $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Calculer le pK_a du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.
 - 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 ?
 - 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 corrodée du
haut Tell Tunisien



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 fiouls 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.



- Relever du texte les effets indésirables des pluies acides.
- Les réactions (1), (2) et (3) sont-elles des réactions acide-base? Si oui préciser les couples acide/base mis en jeu.
- En se référant au tableau des constantes d'acidité :
 - dire si l'acide nitrique et l'acide sulfurique sont des acides faibles ou des acides forts ;
 - exprimer la constante d'acidité du couple dioxyde de carbone dissous dans l'eau / ion hydrogénocarbonate.
- 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} .

pH DES SOLUTIONS AQUEUSES

OBJECTIFS

- 1/ Etablir une relation entre le pH d'une solution d'acide fort et sa concentration molaire C .
- 2/ Etablir une relation entre le pH d'une solution de base forte et sa concentration molaire C .

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



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 $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exemples

a) Soit une solution aqueuse dans laquelle $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C , l'application de la définition donne:

$$\text{pH} = -\log 10^{-4} ; \text{ soit } \text{pH} = 4.$$

b) Soit une solution aqueuse dans laquelle $[\text{OH}^-] = 2.10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1}$ 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 :

$$\log (a.b) = \log a + \log b$$

$$\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$$

$$\log a^b = b \log a$$

$$\log 10^b = b$$

$$\log 10 = 1$$

$$\log 1 = 0$$

$$\text{si : } \log a = b, \text{ alors } a = 10^b$$

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 :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e$$

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 :

$$\text{pH} < \frac{1}{2} \text{p}K_e.$$

c) Pour une solution aqueuse basique on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$$

soit

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < \sqrt{K_e}$$

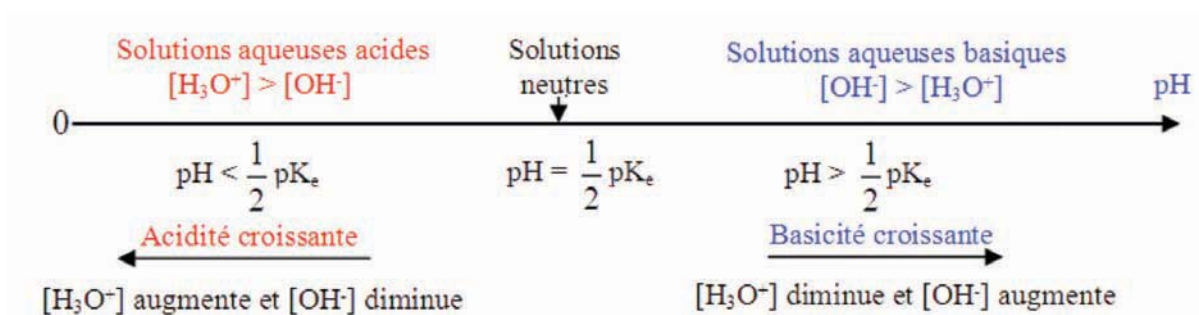
et par suite :

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] > -\log (K_e^{1/2})$$

soit :

$$\text{pH} > \text{p}K_e.$$

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 5.10^{-3} , 2.10^{-3} et 10^{-4} mol.L⁻¹ (fig.2).

Consigner les résultats obtenus dans le tableau suivant:

Figure 2. pH d'une solution de chlorure d'hydrogène 5.10^{-3} M.

C (mol.L ⁻¹)	5.10^{-3}	2.10^{-3}	10^{-4}
pH _{mesuré}			

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 :

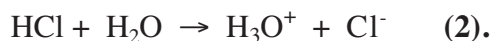
C (mol.L ⁻¹)	5.10^{-3}	2.10^{-3}	10^{-4}
pH _{mesuré}	2,30	2,70	4,00

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		$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L ⁻¹)		
Etat initial	0	C	Excès	$0 \quad 10^{-\frac{\text{pK}_e}{2}}$
Etat final	y_f	$C - y_f$	Excès	$y_f \quad 10^{-\text{pH}}$

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:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2$$

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 :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2$$

D'autre part, la réaction (2) de dissociation du chlorure d'hydrogène libère autant d'ions hydronium que d'ions chlorure, on a donc:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = [\text{Cl}^-] = y_f$$

D'où:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]_1 + y_f$$

Comme les ions hydroxyde proviennent uniquement de la réaction (1), on peut alors écrire tout simplement :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + y_f$$

L'application de la loi d'action de masse pour l'équation chimique (1) permet d'écrire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$$

soit

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-\text{pK}_e}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_e}$$

D'où:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{\text{pH} - \text{pK}_e} + y_f$$

L'acide étant fort, on a donc : $y_f = C$.

En conséquence :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{\text{pH} - \text{pK}_e} + C$$

$$C = [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{\text{pH} - \text{pK}_e} = 10^{-\text{pH}} - 10^{\text{pH} - \text{pK}_e} \quad \text{(I)}.$$

Calculons $10^{-\text{pH}}$ et $10^{\text{pH} - \text{pK}_e}$ pour les solutions utilisées:

Concentration (mol.L ⁻¹)	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}
pH _{mesuré}	2,30	2,70	4,00
$10^{-\text{pH}}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}
$10^{\text{pH} - \text{pK}_e}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-12}$	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 :

$$10^{2\text{pH} - \text{pK}_e} \leq 5 \cdot 10^{-2}$$

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 :

$$C = 10^{-\text{pH}}$$

soit :

$$\text{pH} = -\log C.$$

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 :

$$C = 10^{-\text{pH}} ; \text{ soit : } \text{pH} = -\log C.$$

Remarques

1. Le raisonnement est analogue pour tous les monoacides forts pour lesquels $C > 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et le pH est inférieur à six.

2. Dans le cas où la solution est extrêmement diluée ($C < 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et le pH est supérieur à six), les ions H_3O^+ et OH^- provenant de l'ionisation de l'eau ne sont plus négligeables devant ceux qui proviennent de la réaction (2); la relation précédente ($\text{pH} = -\log C$) 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		$\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$		
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L ⁻¹)		
Etat initial	0	C	0	$10^{-\frac{\text{p}K_e}{2}}$
Etat final	y_f	$C - y_f$	y_f	$10^{\text{pH}-\text{p}K_e}$

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 :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-\text{p}K_e}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_e}$$

En conséquence :

$$10^{\text{pH}-\text{p}K_e} = 10^{-\text{pH}} + y_f$$

La base étant forte, on a donc $y_f = C$.

D'où :

$$10^{\text{pH}-\text{p}K_e} = 10^{-\text{pH}} + C$$

Soit :

$$C = 10^{\text{pH}-\text{p}K_e} - 10^{-\text{pH}} \quad \text{(II)}$$

Calculons $10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$ et $10^{-\text{pH}}$ pour les solutions considérées :

Concentration (mol.L ⁻¹)	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
pH _{mesuré}	12,0	11,7	10,3
$10^{-\text{pH}}$	10^{-12}	$2 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$
$10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$

D'après ces calculs, on constate que le terme $10^{-\text{pH}}$ 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 $10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$ 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 $10^{-\text{pH}}$ devant $10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$ afin d'obtenir une relation plus simple.

Soit :

$$\frac{10^{-\text{pH}}}{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}} \leq 0,05$$

D'où :

$$10^{\text{pK}_e - 2\text{pH}} \leq 5 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pK}_e - 2\text{pH} \leq -2 + \log 5$$

Soit :

$$\text{pH} \geq 7,65 .$$

En conséquence, pour des solutions de bases fortes de concentration C et de pH supérieur à 8, on a la relation :

$$C = 10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$$

soit :

$$\text{pH} = \text{pK}_e + \log C .$$

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 :

$$C = 10^{\text{pH}-\text{pK}_e} ; \quad \text{soit : } \text{pH} = \text{pK}_e + \log C .$$

Remarques

a) Le raisonnement est analogue pour toutes les monobases fortes pour lesquelles $C > 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et le pH est supérieur à huit.

b) Dans le cas où la solution est extrêmement diluée ($C < 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et le pH est inférieur à huit), les ions H_3O^+ 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 ($\text{pH} = \text{pK}_e + \log C$) n'est plus valable. Ce cas est évidemment hors programme.

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	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$	$C = 10^{\text{pK}_a - 2 \text{pH}}$	$\text{pH} < 6$ pour les solutions acides faiblement ionisés
base faible	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C)$	$C = 10^{2 \text{pH} - \text{pK}_e - \text{pK}_a}$	$\text{pH} > 8$ pour les bases faiblement ionisés

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

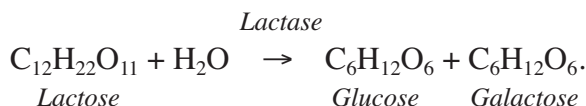
L'ACIDE LACTIQUE

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 (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.

Si la concentration en ion hydroxyde d'une solution aqueuse est égale à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, le pH de cette solution est :

- a) égal à 4 ;
- b) égal à 10.
- c) supérieur à 10.

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 $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, 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 H_3O^+ .

4/ La relation $\text{pH} = \text{pK}_e + \log C$ 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 dissout 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.

Exercice n°7

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 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. 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 $K_{a1} = 6,3 \cdot 10^{-5}$; le pK_a du couple A_3/B_3 vaut $pK_{a3} = 9,2$.

- 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°8

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 éthanóïque.

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 éthanóïque pour 100 g de vinaigre environ 100 mL.

- 1/ Ecrire l'équation chimique d'oxydation ménagée de l'alcool qui aboutit à l'acide éthanóïque.
- 2/ Ecrire l'équation chimique d'ionisation de l'acide éthanóïque dans l'eau.
- 3/ Décrire le protocole expérimental à suivre pour préparer 250 mL de vinaigre à 2°.

Données : $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ et $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$.

Chapitre 6

VARIATION DU pH AU COURS D'UNE RÉACTION ENTRE UN ACIDE ET UNE BASE

OBJECTIFS

- 1/ Suivre expérimentalement l'évolution du pH au cours d'une réaction relative au dosages acide base .
- 2/ 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.
- 3/ Exploiter les courbes de dosage par pH-métrie pour la détermination de la concentration d'une solution d'acide fort ou de base forte.
- 4/ 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



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 éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 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**).

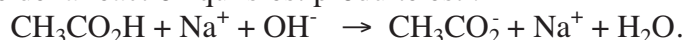


Figure 1. Mesure du pH d'un mélange d'acide éthanóïque et de soude.

- 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 ($K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$) 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 : $\frac{n_{\text{OH}^-}}{V_A + V_B}$;

d'où : $n_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-] (V_A + V_B) = 6,25 \cdot 10^{-10} \times (20 + 5) \cdot 10^{-3} = 1,56 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$.

Dressons le tableau descriptif du système à l'état initial et à l'état final :

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (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 éthanóique. En conséquence, la valeur maximale de l'avancement de la réaction est $x_{\text{max}} = 10^{-4} \text{ mol}$.

Or, on a :

$$n_{\text{OH}^-} = 10^{-4} - x_f = 1,56 \cdot 10^{-11} \text{ mol}.$$

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 :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{OH}^-]} = K.$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-4,75}}{10^{-14}} = 1,8 \cdot 10^9.$$

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 $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. 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 $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

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 : $\text{pH} = f(V_B)$.

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:

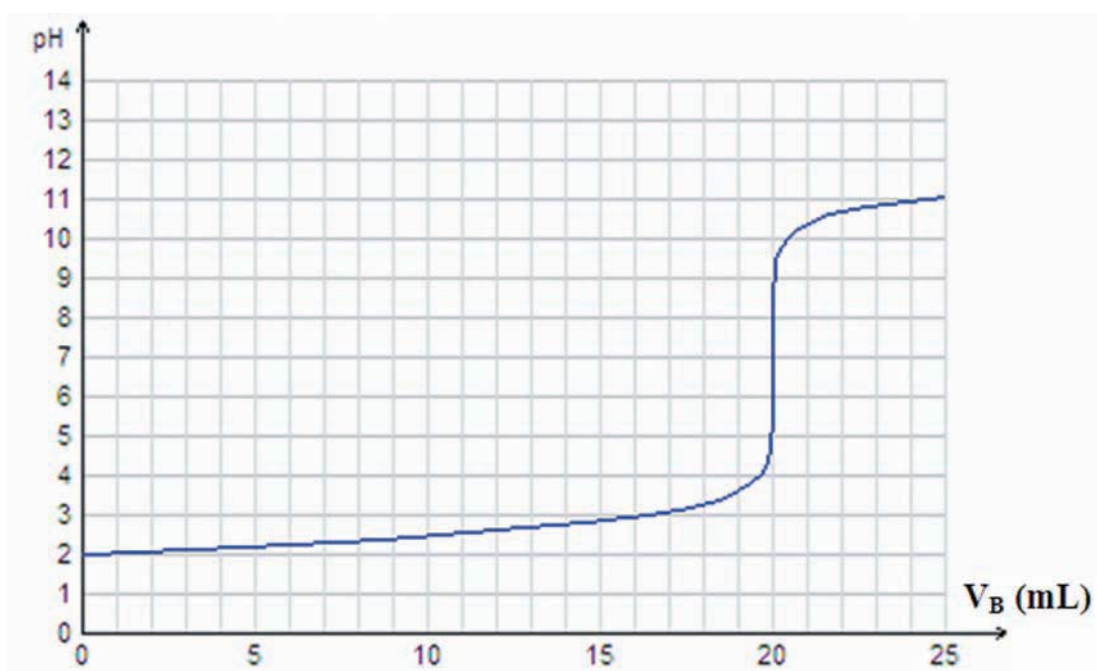


Figure 3. Variation du pH au cours de l'addition d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 10^{-2} M à une solution d'acide chlorhydrique 10^{-2} M.

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 mL (environ) < V_B < 21 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 :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E} ; \text{ d'où :}$$

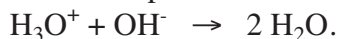
$$V_{B,E} = \frac{C_A \cdot V_A}{C_B} = \frac{10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = 20 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 20 \text{ mL}.$$

A partir de la courbe, on lit : pH_E ≈ 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·V_A = C_B·V_{B,E} = 2·10⁻⁴ mol de chlorure de sodium NaCl dans l'eau pour obtenir V_A + V_{B,E} = 40 mL de solution. Seuls les ions hydroxyde OH⁻ et les ions hydronium H₃O⁺ 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 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.

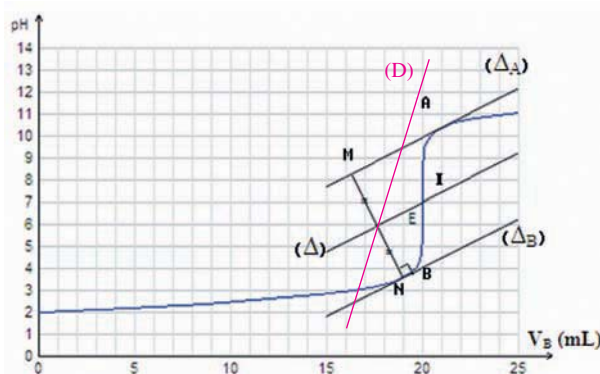


Figure : Méthode des tangentes parallèles

Nous constatons ainsi que la courbe 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 stœchiométriques.

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 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 concours avec (Δ_A) et (Δ_B).

La droite (Δ) parallèle à (Δ_A) et passant par le milieu du segment MN coupe la courbe 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 .

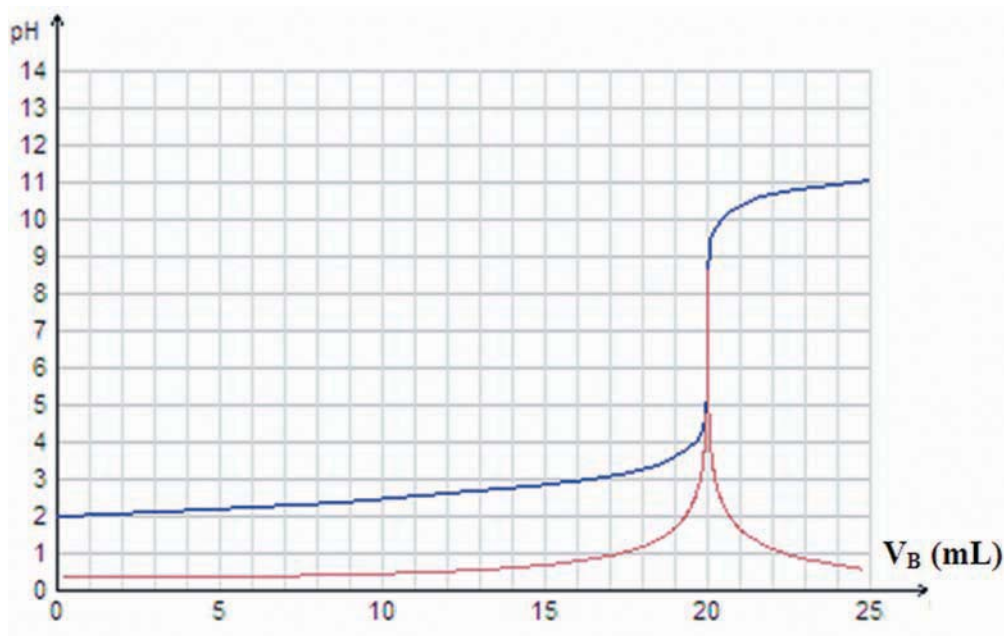


Figure 5. Méthode de la courbe dérivée (en rouge)

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**).

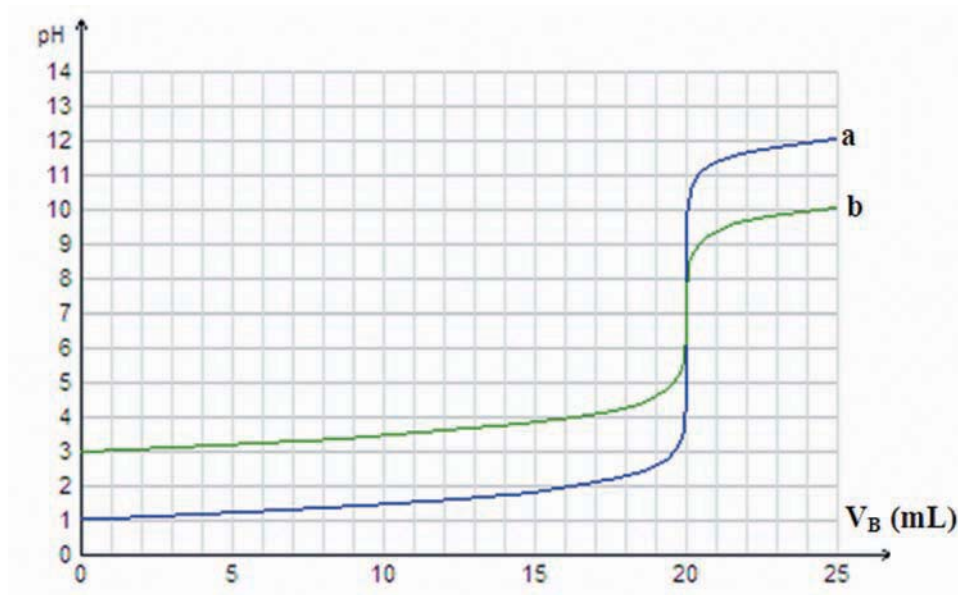


Figure 6. Variation du pH au cours de l'addition d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à une solution d'acide chlorhydrique dans le cas où :
a/ $C_A = C_B = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, b/ $C_A = C_B = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

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 éthanóique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 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 :

$V_B \text{ (mL)}$	0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
pH											
$V_B \text{ (mL)}$	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	18,5	19,0
pH											
$V_B \text{ (mL)}$	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 $\text{pH} = f(V_B)$ (fig.7).

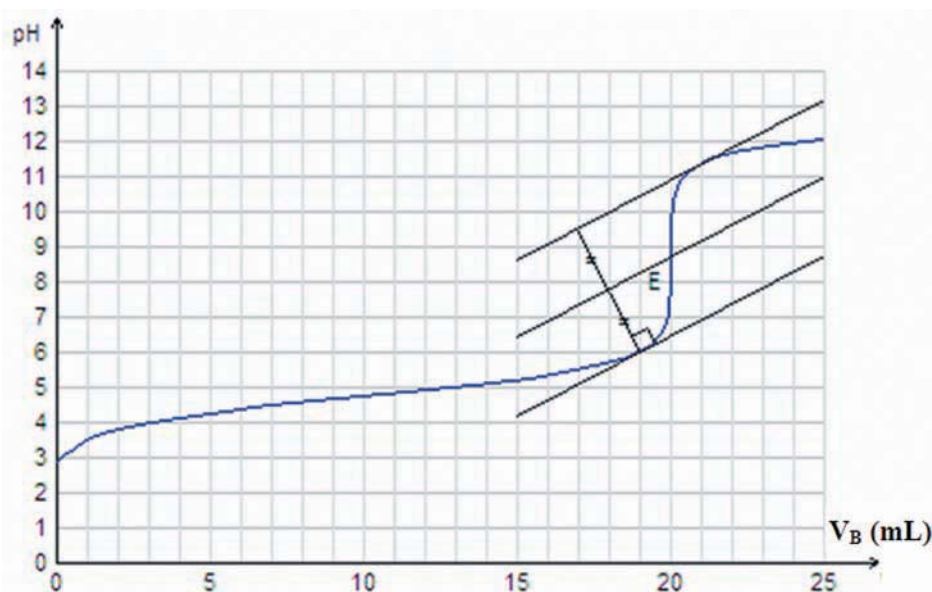


Figure 7. Evolution du pH au cours de l'addition d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 10^{-1} M à une solution d'acide éthanoïque 10^{-1} M.

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.

α) Pour $V_B = 0 \text{ mL}$, nous avons une solution aqueuse d'acide éthanóique 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:



β) 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:

$$K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{1,78 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} = 1,8 \cdot 10^9.$$

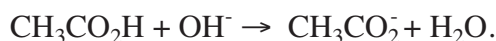
On peut conclure que cette réaction fait disparaître quasi totalement le réactif limitant à savoir :

- les ions hydroxyde OH^- avant l'équivalence;
- l'acide éthanóique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ après l'équivalence.

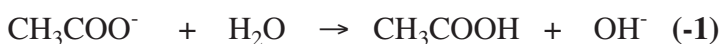
b) $19 \text{ mL (environ)} < V_B < 21 \text{ mL (environ)}$

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 :



α) 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 CH_3COO^-) 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.

β) 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 :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{C_B \cdot \frac{V_{B,E}}{2}}{V_A + \frac{V_{B,E}}{2}} \Rightarrow V = \frac{V_{B,E}}{2}$$

et $\text{pH} = \text{pH}_a = 4,75$

c) $V_B > 21 \text{ mL}$ (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 $\text{pH} = f(V_A)$ (**fig.8**).

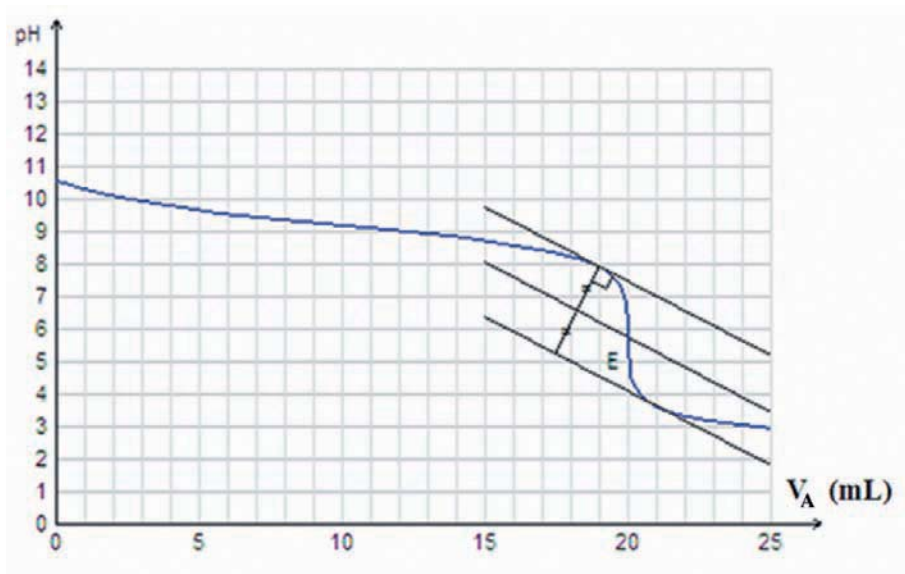


Figure 8. Variation du pH au cours de l'addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 10^{-2} M à une solution d'ammoniac 10^{-2} M.

Cette courbe présente trois parties :

a) $0 < V_A < 19$ mL (environ)

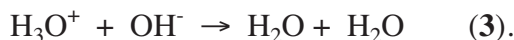
Le pH diminue de 10,6 à 7,9. Pour les premières fractions de la solution d'acide, le pH accuse une diminution assez perceptible puis au fur et à mesure que le volume V_A d'acide chlorhydrique ajouté augmente, la diminution du pH devient plus faible. La pente de la courbe est négative. Pour $V_A = 10$ 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 $\frac{dpH}{dV_B}$ 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 $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

β) 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.

$$\text{pH} = \text{pK}_a = 9,25.$$

c) $V_A > 21 \text{ mL}$ (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 bécher de capacité 100 mL, introduire 20 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, 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 $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ 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.

Un indicateur coloré est une substance qui prend une couleur donnée selon le pH de la solution dans laquelle il est introduite.

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
Phénophtaléine	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 phénophtaléine 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

Énoncé

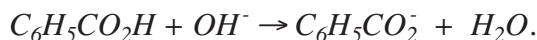
Le dosage de 20 mL d'une solution aqueuse d'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$ de concentration molaire initiale C_A inconnue avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire initiale C_B égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ a donné les résultats suivants :

$V_{\text{Base}} \text{ (mL)}$	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
$V_{\text{Base}} \text{ (mL)}$	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

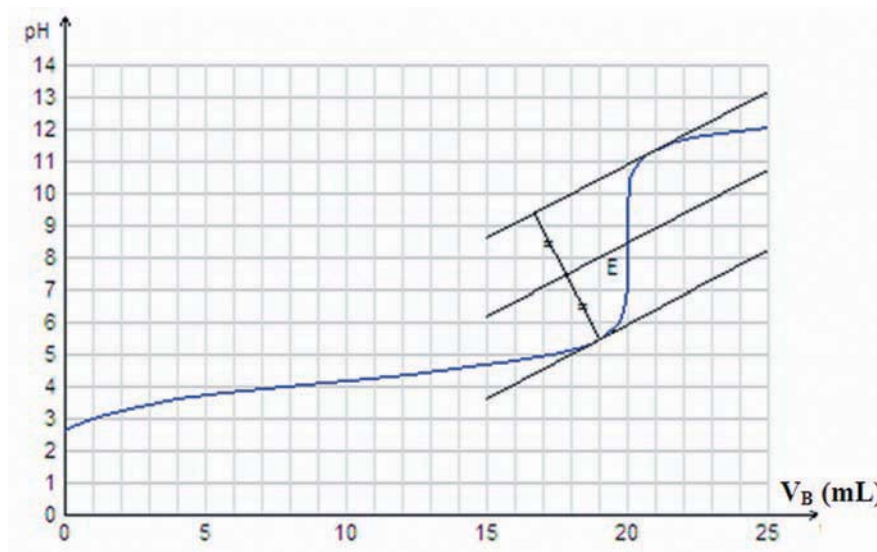
- 1/ Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage.
- 2/ Tracer la courbe $\{pH = f(V_B)\}$ et en déduire le volume de base ajouté au point d'équivalence.
- 3/ Calculer la concentration molaire initiale C_A de l'acide benzoïque.
- 4/ Déterminer la valeur du pK_a du couple $C_6H_5CO_2H / C_6H_5CO_2^-$ 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 $NaOH$).

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'erlenmeyer 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 éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 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 $2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le dosage est suivi par pH-métrie.

Les résultats obtenus sont les suivants :

$V_{\text{Ba}} \text{ (mL)}$	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
$V_{\text{Ba}} \text{ (mL)}$	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 $\text{pH} = f(V_{\text{B}})$.

2/ En déduire le volume $V_{\text{B,E}}$ 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 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$.

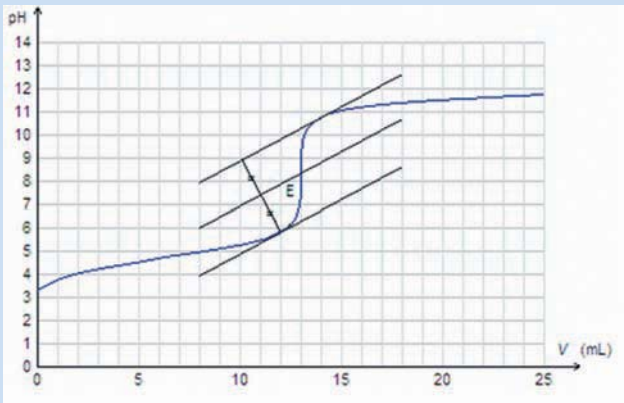
4/ Justifier la valeur trouvée pour le pH au point d'équivalence.

5/ Déterminer la concentration molaire de l'acide éthanóïque dans le vinaigre à partir :
du volume $V_{\text{B,E}}$ 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 éthanóïque dans 100 mL de solution de vinaigre.

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION	SOLUTION
- Utiliser la méthode des tangentes pour déterminer les coordonnées du point d'équivalence.	<p>1/ La courbe $\text{pH} = f(V_{\text{B}})$ a l'allure suivante :</p>  <p>2/ Le volume $V_{\text{B,E}}$ de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence est :</p> <p style="text-align: center;">$V_{\text{B,E}} = 13,0 \text{ mL}$.</p>

EXERCICE RESOLU

- 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.

Le pH au point d'équivalence est :

$$\text{pH}_E = 8,3.$$

3/ Les coordonnées du point de demi-équivalence sont :

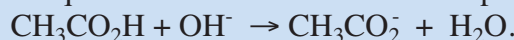
$$\frac{V_{B.E}}{2} = 6,5 \text{ mL et } \text{pH} = 4,8.$$

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.

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 :



L'équation chimique de la réaction acide-base simplifiée est :



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.

5/ A l'équivalence, on a :

$$C_A V_A = C_B V_B ;$$

$$\text{d'où : } C_A = \frac{V_{B.E}}{2}.$$

Application numérique :

$$C_A = \frac{0,02 \times 13 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 0,013 \text{ mol.L}^{-1}.$$

6/ Calculons la concentration massique C' de la solution :

$$C' = \frac{\text{masse d'acide dissoute}}{\text{volume de la solution}} = \frac{n \times M}{\text{volume de la solution}}$$

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 %.

- 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.

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 engrais.
- 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.

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.

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 stœchiométriques.
- 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.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

A 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, 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

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 cm^3 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
Hélianthine	3,1 - 4,4
Rouge de phénol	6,4 - 8,2
Phénophtaléine	8,2 - 10,0

Exercice n°3

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°4

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:

$V_B \text{ mL}$	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.
- 3/ Déterminer la constante d'acidité de l'acide méthanoïque.
- 4/ Les indicateurs ci-contre conviennent-ils pour effectuer ce dosage?

Indicateurs colorés	Zone de virage
Hélianthine	3,1 - 4,4
Rouge congo	3,0 - 5,0

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°5

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 $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 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°6

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 $C_B = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

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 :

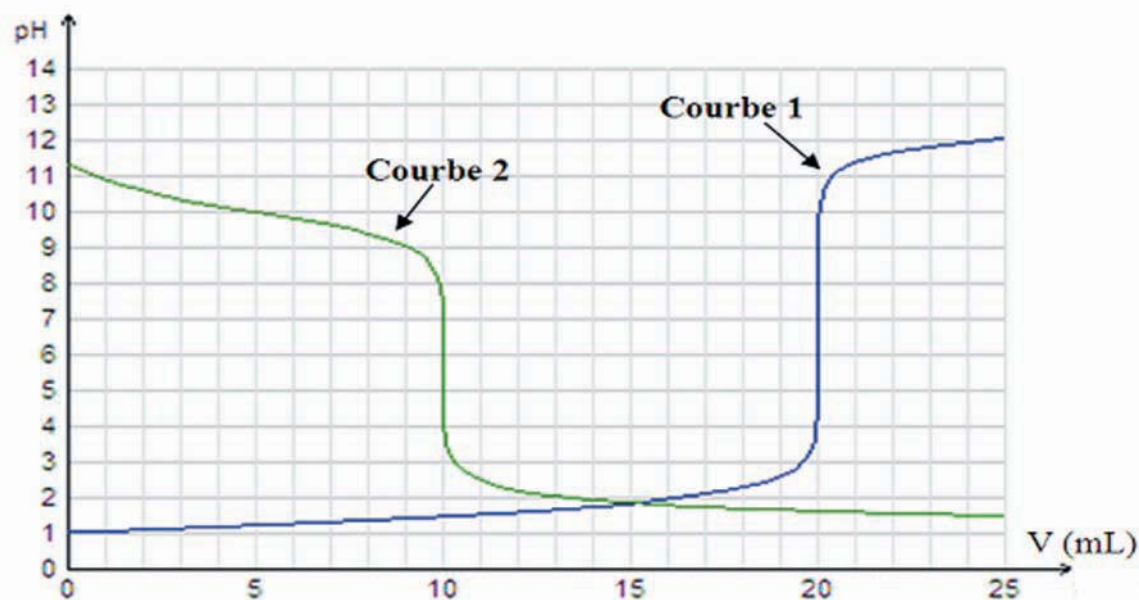
Point	V_B	pH
I	$V_{B,I}$	4,20
J	$V_{B,J}$	8,41

- 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°7

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) Dédire 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) Dédire 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.

Exercice n°8

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.

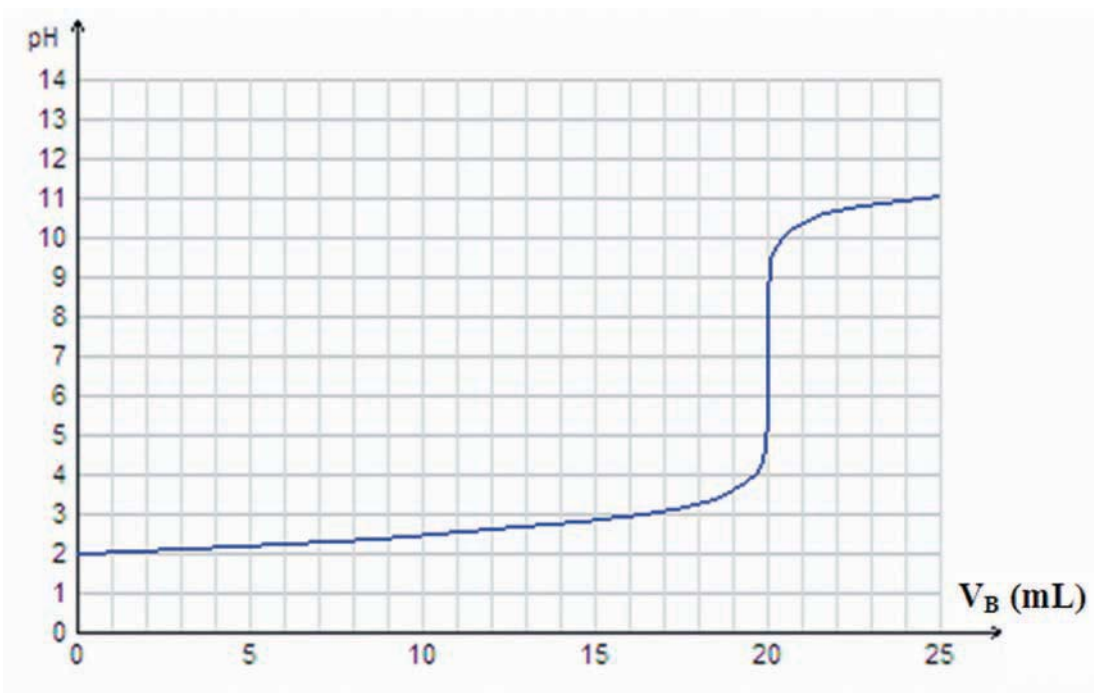
La masse molaire de l'acide acétylsalicylique est égale à $180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- 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.

Exercice n°9

Dans un bécher 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°10

On dose 20 mL d'une solution de diéthylamine de formule $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ par une solution de chlorure d'hydrogène $0,1 \text{ M}$. Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau suivant:

$V_{\text{Acide}}/(\text{mL})$	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
$V_{\text{Acide}}/(\text{mL})$	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 conjugué de la diéthylamine.

2/ Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_A)$ et en déduire le volume d'acide ajouté pour atteindre l'équivalence.

3/ Calculer la concentration molaire de la solution de base.

4/ Montrer que la base est faible.

5/ Déterminer la constante d'acidité du couple acide/base $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$. En déduire sa constante de basicité.

6/ Peut-on réaliser ce dosage en présence de phénophtaléine 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°11

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 $V_B = 20$ 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)
$V_{AE}(mL)$	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

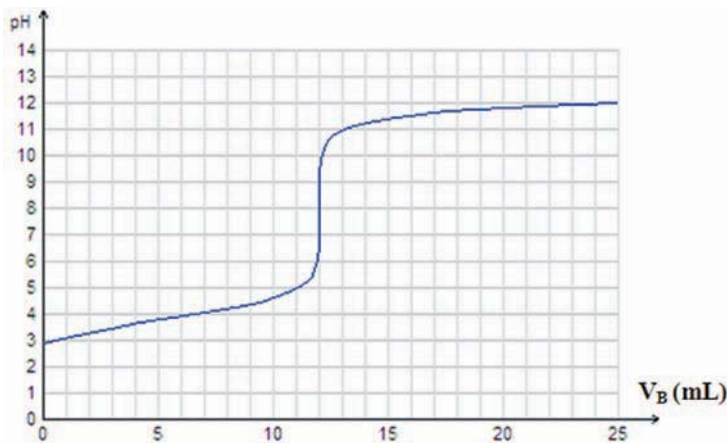
- 1/ Déterminer les concentrations des trois solutions (S_1), (S_2) et (S_3) en fonction de C_A .
- 2/ a) Comparer la force des bases (B_1) et (B_2); puis celle de (B_2) et (B_3).
b) Montrer que (B_1) est une base forte.
- 3/ Déterminer les valeurs de C_1 , C_A , C_2 et C_3

Exercice n°12

Sous l'action des ferments 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 pK_a 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° III

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.é.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).

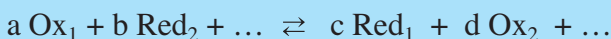
Le cuivre métallique Cu réduit les ions argent Ag^+ en argent métallique. Au cours de cette transformation l'argent est passé de l'état d'oxydation + I à l'état d'oxydation 0 : le cuivre a réagi en tant que réducteur.

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 (Red₂) ;
- l'ion Cu²⁺ gagne des électrons ; il se comporte en oxydant (Ox₁).

II- TRANSFERT INDIRECT D'ELECTRONS D'UN OXYDANT A UN REDUCTEUR

II-1/ Activité

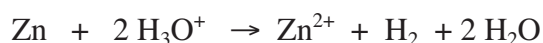
Dans un citron, enfoncez une lame en cuivre et une autre en zinc. Reliez les deux lames à un milliampèremètre (**fig.1**).

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 H₂, 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 H₃O⁺ 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**".

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 H₃O⁺ a lieu de manière indirecte, il faut envisager un dispositif où on sépare le zinc Zn des ions H₃O⁺ et les ions de zinc Zn²⁺ de dihydrogène H₂. Pour cela on met chaque couple redox dans un compartiment séparé : Zn²⁺/Zn dans un compartiment et H₃O⁺/H₂ 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).



Figure 1. Pile au citron

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**).

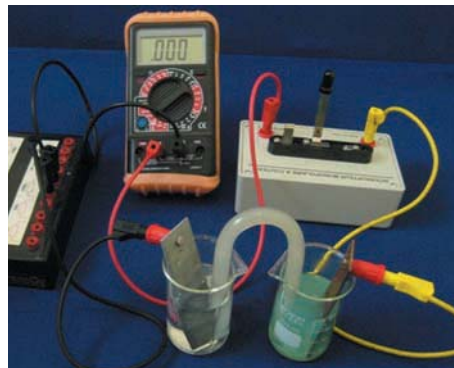


Figure 2. Etude de la pile Daniell

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**.

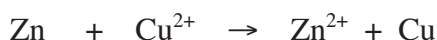
L'apparition d'un dépôt de cuivre sur l'électrode de cuivre et la diminution progressive de la masse de l'électrode de zinc témoigne d'une réaction chimique qui se déroule dans la pile.

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**.

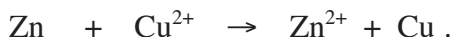
Une pile électrochimique débite un courant parce qu'elle est le siège d'une réaction d'oxydoréduction spontanée.

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 :



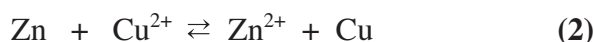
Remarque

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.

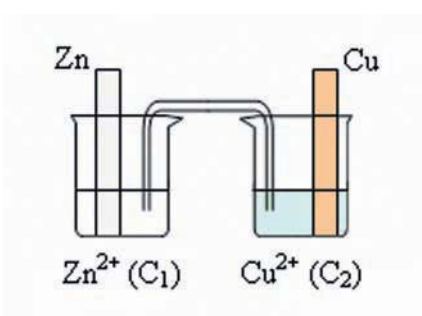
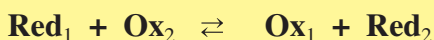


Figure 3. Représentation schématique de la pile formée par les couples $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$.

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 :

$[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ 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 Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn .

En plaçant l'électrode Cu à gauche, son schéma est :

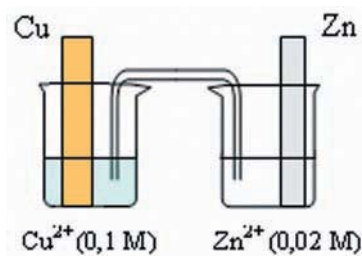
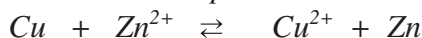
2/ Le réducteur Cu, placé dans le compartiment de gauche de la pile, doit se trouver à gauche dans le symbole. Le réducteur Zn, placé dans le compartiment de droite de la pile, doit se trouver à droite dans le symbole

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

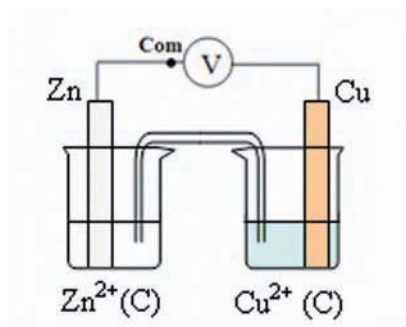
En électrochimie, la force électromotrice E d'une pile (abréviation f.é.m.) est la différence de potentiel électrique, en circuit ouvert, entre la borne de droite de pile et sa borne de gauche. Soit :

$$E = V_{b,D} - V_{b,G} \text{ , en circuit ouvert.}$$

$V_{b,G}$ et $V_{b,D}$ 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.é.m. est une grandeur algébrique.

III-4/a) Activité

Réaliser la pile **Daniell** décrite par la figure-3- et mesurer sa f.é.m. E_1 lorsque :
 $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = C$.



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 $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}]$:

$$E_1 = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,Cu} - V_{b,Zn} = 1,1 \text{ V}; \text{ la f.é.m. } E_1 \text{ est positive.}$$

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 :

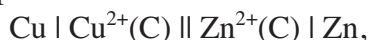


On en déduit que c'est la réaction **directe (+2)** qui se produit spontanément quand la pile débite du courant. Cette réaction correspond à l'oxydation du zinc et à la réduction de Cu^{2+} :



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 :

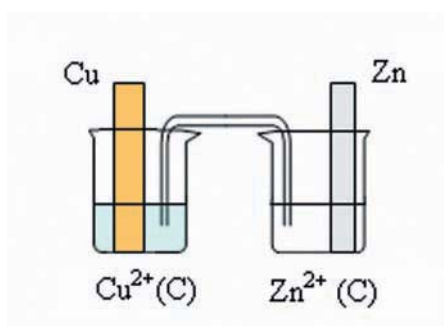


Figure 4. Représentation schématique de la pile correspondant à l'équation chimique (3).

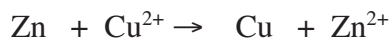
En changeant le schéma d'une pile on ne change pas les polarités de ses bornes : la borne positive est toujours la borne cuivre. Donc $V_{\text{bCu}} > V_{\text{bZn}}$. En conséquence :

$$E_2 = V_{\text{b,D}} - V_{\text{b,G}} = V_{\text{b,Zn}} - V_{\text{b,Cu}} = -1,1 \text{ V} < 0$$

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 Cu^{2+} .



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.é.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.

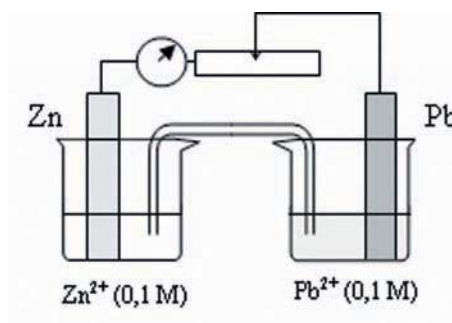
Les couples redox mis en jeu dans ce type de pile sont du type M_1^{n+}/M_1 et M_2^{m+}/M_2 .

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.é.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.

À 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 milliampèremètre (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 :

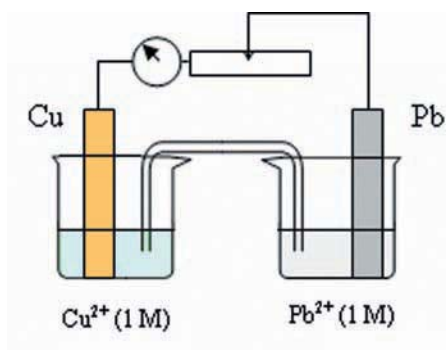


Quand on relie les électrodes on observe un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre et une diminution de la masse de la lame de plomb.

Comme la f.é.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 :

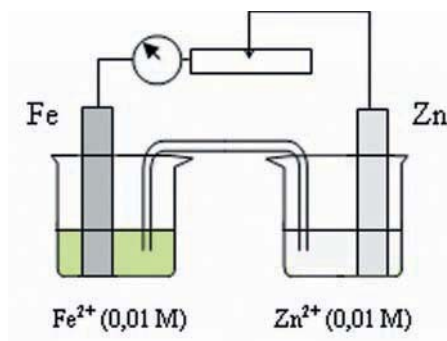


Quand on relie les électrodes on observe une diminution progressive de la masse de la lame de zinc et un dépôt de fer sur la lame de fer.

Comme la f.é.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+} .



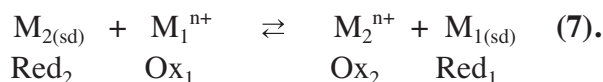
IV-4/ Généralisation

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 $M_1|M_1^{n+} || M_2^{n+} | M_2$. On aura alors :

$$E = V_{b,M2} - V_{b,M1} \text{ à courant nul.}$$

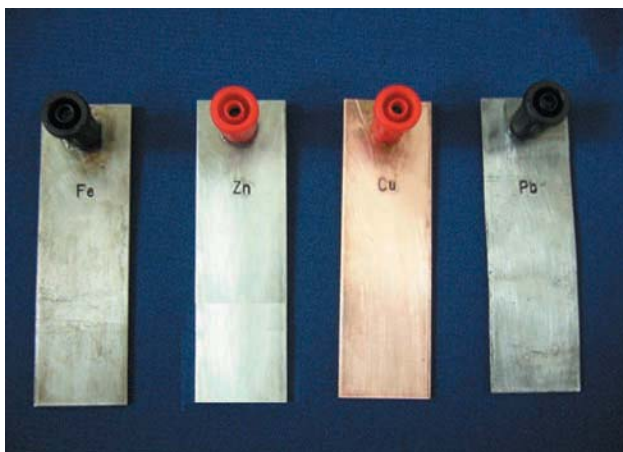
FICHE EXPERIMENTALE

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 béchers 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 béchers 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 béchers 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.é.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 milliampèremètre 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 :

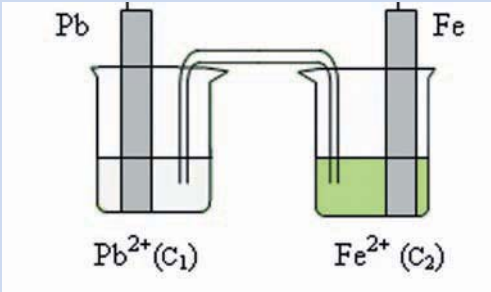


2/ Donner le symbole de la pile étudiée.

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.é.m. donne $E = -0,27 \text{ V}$. Préciser la polarité des bornes et le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur.

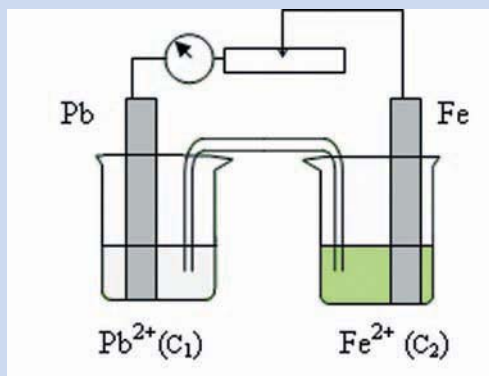
b) Quelle est la transformation chimique qui se produit quand la pile débite du courant ?

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION	SOLUTION
<p>- 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.</p> <p>- 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.</p> <p>- La f.é.m. mesure la d.d.p aux bornes de la pile en circuit ouvert.</p> <p>- Une f.é.m. positive indique que la borne positive de la pile est à droite du schéma adopté.</p>	<p>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+}.</p>  <p>2/ La pile est symbolisée par : $\text{Pb} \text{Pb}^{2+}(\text{C}_1) \text{Fe}^{2+}(\text{C}_2) \text{Fe}$.</p> <p>3/ a) La force électromotrice est définie par : $E = V_{b,D} - V_{b,G}$ en circuit ouvert.</p> <p>La borne de droite est la borne fer donc:</p> $E = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,\text{Fe}} - V_{b,\text{Pb}}$ <p>or la f.é.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.</p>

- La polarité des bornes de la pile est liée à la réaction spontanée qui s'y déroule :

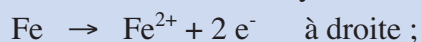
si $V_{b,D} - V_{b,G} < 0$ cela veut dire que la réaction inverse de l'équation associée à la pile se produit spontanément.



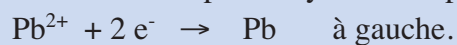
b) Les électrons circulent dans le circuit extérieur en sens inverse du courant, c'est à dire du fer vers le plomb.

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.

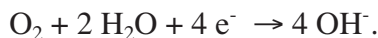
Parmi les différents types rencontrés, la corrosion électrochimique du fer dans l'eau salée (eau de mer). Elle se traduit par une dissolution du métal à la suite de la formation de micropiles à la surface et selon le processus suivant :

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 positif). 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.

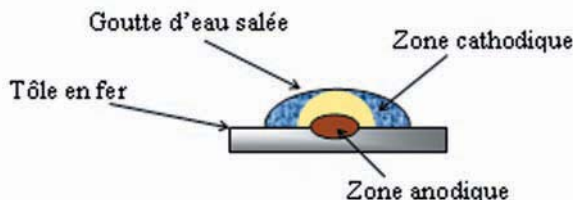
Dans le cas d'une goutte d'eau salée, l'anode est située en son centre et la cathode à sa périphérie puisqu'elle offre à l'atmosphère une surface de contact plus grande que sa région centrale (le dioxygène se dissout plus facilement).



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.é.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 : $\text{Sn} | \text{Sn}^{2+} (0,1 \text{ mol.L}^{-1}) || \text{Co}^{2+} (0,01 \text{ mol.L}^{-1}) | \text{Co}$.

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.é.m. nous permet de déduire que la borne positive est la borne de gauche.

a) Préciser le signe de la f.é.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 $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (0,1 \text{ M}) || \text{Pb}^{2+} (0,1 \text{ M}) | \text{Pb}$. Sa f.é.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 SYNTHÈSE

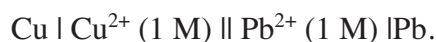
Exercice n°6

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.é.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.é.m. E = - 0,01 V.

1/ a) Faire le schéma de la pile en indiquant la polarité de ses électrodes.

b) Que se passerait-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 8

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.é.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.é.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 $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(g)}$
- V- Détermination de la f.é.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.é.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 :

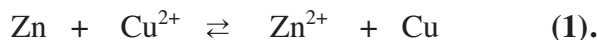
Pile	(P ₁)	(P ₂)	(P ₃)	(P ₄)	(P ₅)	(P ₆)
C ₁ = [Zn ²⁺] (mol.L ⁻¹)	1	0,1	0,01	0,0005	0,001	0,5
C ₂ = [Cu ²⁺] (mol.L ⁻¹)	0,05	0,002	0,001	0,5	1	0,01
f.é.m. (V)	1,06	1,05	1,07	1,19	1,19	1,05

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.

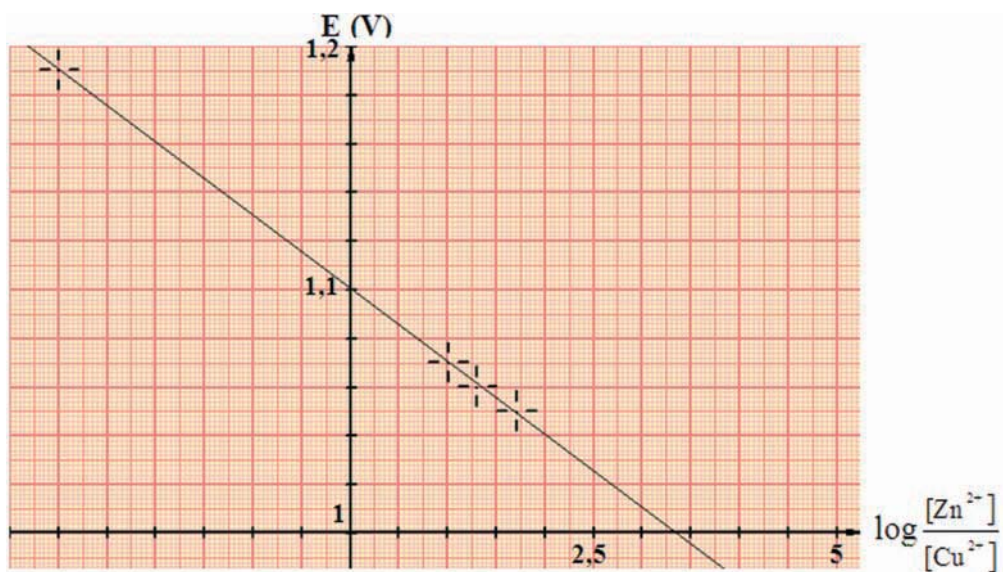


Figure 1. Courbe de variation de la f.é.m. de la pile Daniell avec le logarithme décimal de la fonction des concentrations Π

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 $-0,03 \text{ V}$ à 25°C .

E peut donc s'écrire sous la forme :

$$E = E^\circ - 0,03 \log \Pi = E^\circ - 0,03 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

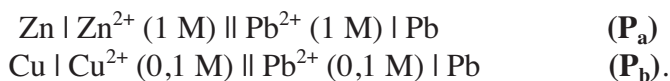
Il s'agit là d'une relation empirique valable à 25°C que la théorie a confirmé par la suite.

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.é.m. de chacune des deux piles. Justifier que les valeurs obtenues sont celles des f.é.m. standards des piles réalisées.

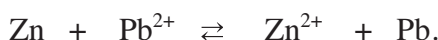
2) Diluer 100 fois le contenu du compartiment de droite de la pile (P_a) et lire la nouvelle valeur de la f.é.m.

Diluer 100 fois le contenu du compartiment de gauche de la pile (P_b) et lire la nouvelle valeur de la f.é.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.é.m. de la pile (P_a) avant dilution



b) Mesure de la f.é.m. de la pile (P_a) après dilution

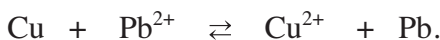
Avant dilution, un voltmètre branché aux bornes de la pile indique $V_{\text{Pb}} - V_{\text{Zn}} = 0,64 \text{ V}$.

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.é.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.é.m. de la pile (P_b) avant dilution



b) Mesure de la f.é.m. de la pile (P_b) après dilution

Avant dilution, un voltmètre branché aux bornes de la pile indique $V_{Pb} - V_{Cu} = -0,47$ V.

La fonction des concentrations Π étant égale à $\frac{[Cu^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = \frac{0,1}{0,1} = 1$, donc la tension mesurée n'est autre que la f.é.m. standard E° de la pile (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:

$$E_b = -0,47 - 0,03 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = -0,47 - 0,03 \log \frac{10^{-2}}{1} = -0,41 \text{ V.}$$

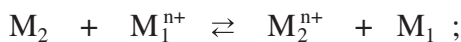
A une température donnée, pour toute pile formée par les couples redox M_1^{n+}/M_1 et M_2^{n+}/M_2 , la f.é.m. est une fonction affine du logarithme décimal de la fonction des concentrations Π .

A 25°C : $E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi$.

Dans la relation $E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi$:

1 E° est la force électromotrice standard ;

1 $\Pi = \frac{[M_2^{n+}]}{[M_1^{n+}]}$ est la fonction des concentrations relative à l'équation chimique associée à la pile :



1 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 /et $\frac{0,06}{n}$.

b) Certaines réactions redox sont possibles spontanément mais ne se produisent pratiquement pas car leurs vitesses sont nulles ou extrêmement faibles.

Exercice d'entraînement

Énoncé :

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 $C_2 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a une f.é.m E_1 égale à -0,28 V lorsque le métal argent est placé à gauche.

Que représente, pour la pile constituée, la f.é.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.é.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/

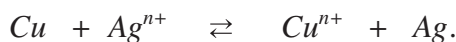
D'après la relation entre la f.é.m d'une pile et les concentrations des formes oxydées des couples redox mis en jeu, on a :

$$E_1 = E_1^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log \Pi \text{ à } 25^{\circ}\text{C}.$$

Comme $\Pi = 1$, on a : $E_1 = E_1^{\circ}$; E_1 représente la f.é.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 :



$$b- E_2 = E_2^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log \Pi \text{ à } 25^{\circ}\text{C}.$$

Comme le métal cuivre est placé à gauche,

$$E_2^{\circ} = - E_1^{\circ} = 0,28 \text{ V} \text{ et } \Pi = \frac{[\text{Cu}^{n+}]}{[\text{Ag}^{n+}]} = 10^{-2}.$$

$$\text{Et, par suite : } n = \frac{0,06 \cdot \log 10^{-2}}{E_2^{\circ} - E_2} = \frac{-0,12}{0,28 - 0,40} = 1.$$

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 $M_2 | M_2^{n+} || M_1^{n+} | M_1$, 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.é.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.é.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.é.m. standard de la pile $Cu | Cu^{2+} || Sn^{2+} | Sn$ 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 $M_2 | M_2^{n+} || M_1^{n+} | M_1$, l'oxydant M_1^{n+} est plus fort que M_2^{n+} si la f.é.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 .

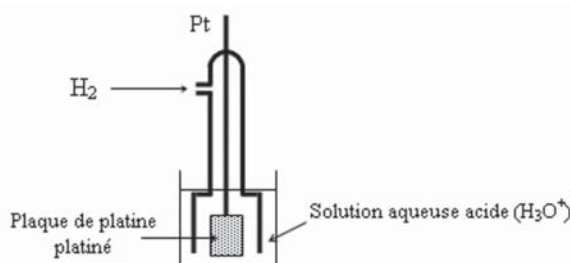


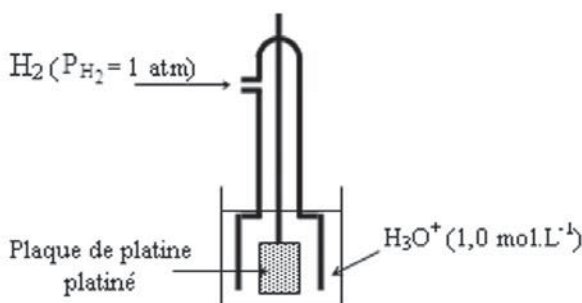
Figure 4. Représentation de la demi-pile à hydrogène.

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 mol.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.é.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 :

$Pt | H_2 (P = 1 \text{ atm}) | H_3O^+ (1 \text{ mol.L}^{-1}) || Zn^{2+} (0,1 \text{ mol.L}^{-1}) | Zn$ et écrire l'équation chimique qui lui est associée.

2) Donner l'expression reliant la f.é.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.

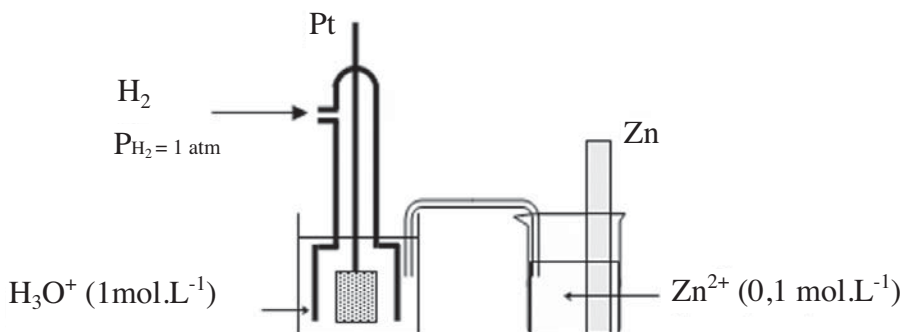


Figure 3. Pile permettant de mesurer le potentiel d'électrode du couple Zn^{2+}/Zn

L'équation chimique associée à cette pile est :



Sa f.é.m. $E = V_{\text{b,D}} - V_{\text{b,G}} = V_{\text{b,D}} - V_{\text{b,ENH}}$ à courant nul représente le potentiel d'électrode $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ du couple Zn^{2+}/Zn .

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi$$

III.2/ b) Le Potentiel standard d'électrode

Le potentiel standard d'électrode d'un couple $\text{Ox}_i / \text{Red}_i$ représenté par $E^\circ_{\text{Ox}_i/\text{Red}_i}$ ou E°_i est par définition la f.é.m. standard de la pile qui sert à mesurer le potentiel d'électrode de ce couple. C'est donc la f.é.m. de cette pile quand la fonction des concentrations Π est égale à un.

Pour le couple redox $\text{M}^{n+}/\text{M}_{(\text{sd})}$, le potentiel standard d'électrode $E^\circ_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$ est la valeur du potentiel d'électrode dans le cas où la fonction des concentrations Π est égale à 1.

$$E = V_{\text{b,D}} - V_{\text{b,G}} = V_{\text{b,D}} - V_{\text{ENH}} = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log 1 = E^\circ.$$

III.2/ b) α) Le Potentiel standard d'électrode du couple Zn^{2+}/Zn

Activité

La mesure de la f.é.m de la pile $\text{Pt} | \text{H}_2 (P = 1 \text{ atm}) | \text{H}_3\text{O}^+ (1 \text{ mol.L}^{-1}) || \text{Zn}^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) | \text{Zn}$ donne : $E = -0,76 \text{ V}$.

Déduire le potentiel standard d'électrode du couple Zn^{2+}/Zn .

Réponse

Le potentiel standard d'électrode du couple Zn^{2+}/Zn est la f.é.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 :

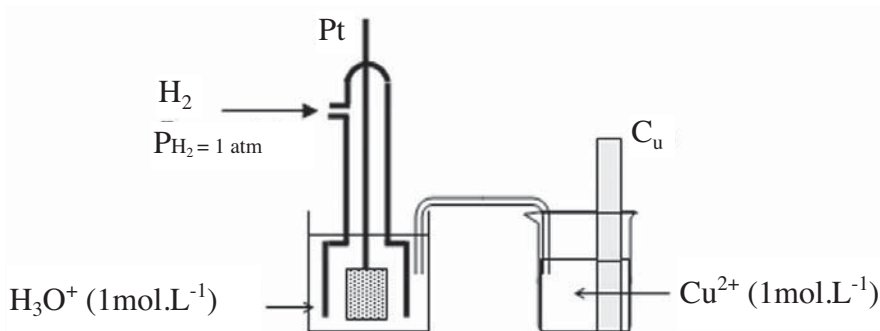
$$E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}.$$

III.2/ b) β) Le Potentiel standard d'électrode du couple Cu^{2+}/Cu

Activité

La f.é.m. de la pile représentée ci-dessous est égale à $+0,34 \text{ V}$.

Déduire le potentiel standard d'électrode du couple Cu^{2+}/Cu .



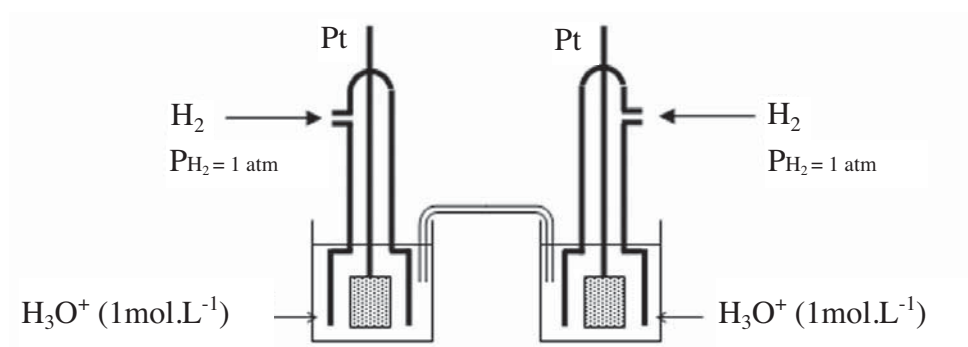
Réponse

La f.é.m. de la pile proposée est égale au potentiel standard d'électrode du couple Cu^{2+}/Cu car cette pile est formée de l'électrode standard à hydrogène placée à gauche et de la demi-pile constituée du couple Cu^{2+}/Cu avec $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

$E = V_{b,D} - V_{ENH} = E^\circ - 0,03 \log \Pi = E^\circ - 0,03 \log 1 = E^\circ$. Par conséquent le potentiel standard d'électrode E° de ce couple est :

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = + 0,34 \text{ V.}$$

III.2/ b) γ) Le Potentiel standard d'électrode du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})$



Pour cette pile, on a :

$$E = V_{b,D} - V_{ENH} = E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})}.$$

Cette pile étant parfaitement symétrique (même couple redox avec les mêmes concentrations), alors $V_{b,D} = V_{ENH}$ et la f.é.m. est nulle : $E = 0 \text{ V}$.

En conséquence :

$$E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})} = 0 \text{ V à toute température.}$$

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_i/Red_i AU COUPLE $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})$

IV.1/ Première activité

La mesure de la f.é.m. de la pile : $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{P} = 1 \text{ atm})||\text{H}_3\text{O}^+(1 \text{ mol.L}^{-1})||\text{Cu}^{2+}(1 \text{ mol.L}^{-1})|\text{Cu}$ 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.é.m. mesurée n'est autre que la f.é.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 :

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \frac{0,06}{2} \log K = 0,03 \log K.$$

D'où : $\log K = \frac{0,34}{0,03} = 11,33$ 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.é.m. de la pile $\text{Pt}|\text{H}_2 (P = 1 \text{ atm})||\text{H}_3\text{O}^+ (1 \text{ mol.L}^{-1})||\text{Fe}^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1})|\text{Fe}$ 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.é.m. mesurée n'est autre que la f.é.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:

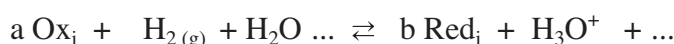
- H_3O^+ est un oxydant plus fort que Fe^{2+} ;
- Fe est un réducteur plus fort que $\text{H}_2(\text{g})$.

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 :

- 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 $\text{H}_2 (\text{g})$.
- 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.é.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.é.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 $\text{M}_2 \mid \text{M}_2^{n+} \parallel \text{M}_1^{n+} \mid \text{M}_1$, M_1 et M_2 sont des métaux.

La f.é.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 :

$$E = E_{\text{M}_1^{n+}/\text{M}_1} - E_{\text{M}_2^{n+}/\text{M}_2}$$

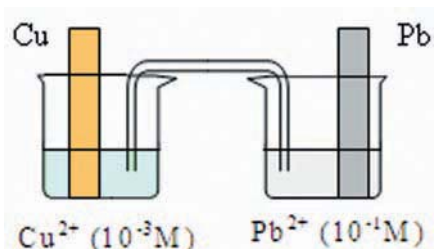
$E_{\text{M}_1^{n+}/\text{M}_1}$ et $E_{\text{M}_2^{n+}/\text{M}_2}$ sont respectivement les potentiels d'électrode des couples $\text{M}_1^{n+}/\text{M}_1$ et $\text{M}_2^{n+}/\text{M}_2$, à ne pas confondre avec les potentiels électriques des bornes $V_{\text{b.D}}$ et $V_{\text{b.G}}$.

Quand toutes les fonctions des concentrations Π sont égales à 1, chaque f.é.m. prend sa valeur normale ; la relation précédente devient :

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{M_1^{n+}/M_1} - E^{\circ}_{M_2^{n+}/M_2} = E^{\circ}_D - E^{\circ}_G.$$

La relation : $E^{\circ} = E^{\circ}_D - E^{\circ}_G$ est générale.

Pour la pile représentée par la figure ci-dessous :



La f.é.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.é.m. de cette pile n'est pas égale à sa f.é.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.é.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 $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ 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

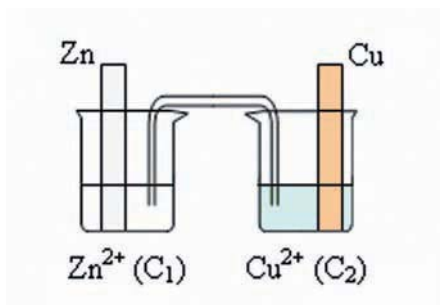
I/ OBJECTIFS

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.e.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)
$\text{C}_1 (\text{mol.L}^{-1})$	1	0,1	0,01	0,0005	0,001	0,5
$\text{C}_2 (\text{mol.L}^{-1})$	0,05	0,002	0,001	0,5	1	0,01
f.e.m. (V)						

III/ TRAVAIL A EFFECTUER

1/ Ecrire l'équation de la réaction associée aux piles réalisées.

2/ Comparer les f.e.m des deux piles(P_2) et (P_6) ainsi que celles des deux piles(P_4) et (P_5). 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.

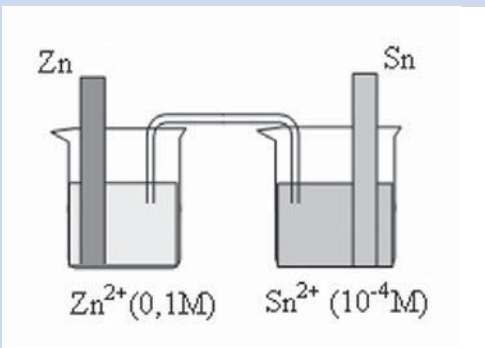
EXERCICE RESOLU

Enoncé

La f.é.m. E de la pile symbolisée par $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}) || \text{Sn}^{2+} (10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}) | \text{Sn}$ 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
<p>- Dans le schéma, le réducteur dans la pile doit être placé du même côté que dans le symbole.</p> <p>- Les réducteurs doivent être d'un même côté (gauche ou droite) dans le schéma de la pile et dans l'équation chimique.</p> <p>- Le courant sort toujours par la borne positive de la pile.</p> <p>- Utiliser l'expression de définition de la f.e.m. standard.</p> <p>- Utiliser la relation entre la f.é.m. standard d'une pile et la constante d'équilibre.</p>	<p>1/</p>  <p>L'équation chimique associée est :</p> $\text{Zn} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Sn}.$ <p>2/ $E = V_{b,D} - V_{b,G} = 0,53 \text{ V}$ $E > 0$:</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/ $E^\circ = E^\circ_D - E^\circ_G = E^\circ_{\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}.$</p> <p>Les valeurs des potentiels normaux d'électrode sont données dans le tableau 1 :</p> <p>$E^\circ_{\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}} = -0,14 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = -0,76 \text{ V}.$</p> <p>$E^\circ = -0,14 - (-0,76) = -0,14 + 0,76 = 0,62 \text{ V}.$</p>

- Exploiter les conditions d'évolution en comparant la valeur de Π à celle de K .

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 :

$$K = 10^{nE^\circ/0,06} \text{ (avec } n = 2\text{)}.$$

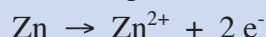
Soit :

$$K = 10^{1,24/0,06} = 4,64.10^{20}.$$

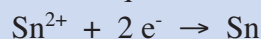
5/ - Premier raisonnement

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 .

$$\Pi = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = \frac{10^{-1}}{10^{-4}} = 10^3; \quad K = 4,64.10^{20}$$

$\Pi < K$: on peut déduire que la réaction directe est possible spontanément.

L'ESSENTIEL DU COURS

- 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.é.m. est une fonction affine du logarithme décimal de la fonction des concentrations Π .

A 25°C :
$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi.$$

- 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.é.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.é.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.é.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).

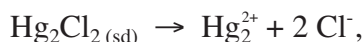
L'électrode de référence est l'électrode au calomel. Elle est constituée d'une gaine de verre remplie d'un mélange intime du mercure métallique Hg et du dichlorure de dimercure (II) Hg_2Cl_2 et saturée en chlorure de potassium. Un fil de platine parcourt l'électrode. Un orifice de remplissage est installé 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

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 $M_1 | M_1^{n+} || M_2^{n+} | M_2$ est liée à sa f.é.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.é.m. d'une pile ne dépend pas de la température.

2/ Dans les conditions standards, la f.é.m. de la pile est égale à sa force électromotrice standard.

3/ La f.é.m. d'une pile complètement usée est égale à sa f.é.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.é.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.é.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.é.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.é.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.é.m. des piles symbolisées par $\text{Co} | \text{Co}^{2+} || \text{Cd}^{2+} | \text{Cd}$ 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 (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.é.m. de l'une de ces piles.

b) Calculer sa f.é.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 SYNTHÈSE

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.é.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.é.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.é.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 $\log \Pi$.

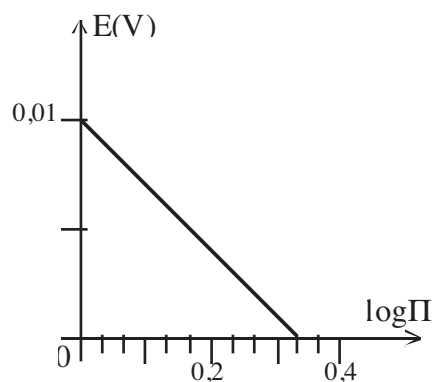
En exploitant la courbe :

- 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.é.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.é.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.

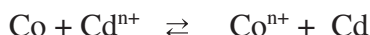
c) Sachant que le potentiel standard d'électrode du couple Cu^{2+}/Cu est : $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$ à 25°C , déduire celui du couple Zn^{2+}/Zn .

4/ Calculer, à 25°C , la f.é.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.é.m. E de la pile (P) a pour expression :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log x \text{ à } 25^\circ\text{C}, \text{ où } E^\circ \text{ est la f.é.m. standard de la pile.}$$

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}
$E(\text{V})$	-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.é.m. des piles suivantes dont les molarités des différentes solutions sont égales à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$: Pile 1 : $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+} \parallel \text{Fe}^{2+} \mid \text{Fe}$, $E_1 = -0,30 \text{ V}$;

Pile 2 : $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$, $E_2 = 0,31 \text{ V}$.

- a) Que représentent les valeurs des f.é.m. mesurées ?
- b) Déterminer la f.é.m. E_3 de la pile 3 : $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+}(0,2 \text{ M}) \parallel \text{Sn}^{2+}(0,04 \text{ M}) \mid \text{Sn}$.
- c) Déterminer la valeur de $E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$ et $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$.
- 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 : $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+}(0,1 \text{ M}) \parallel \text{Pb}^{2+}(x \text{ M}) \mid \text{Pb}$.

- a) Exprimer la f.é.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 Sn^{2+} ?
- d) A l'équilibre dynamique, on dilue le compartiment contenant les ions Sn^{2+} .
Que se passe-t-il ? Justifier la réponse et préciser le signe de E .

On donne : $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ V}$.

Exercice n°9

On associe l'électrode normale à hydrogène avec la demi-pile standard formée par le couple Al^{3+}/Al .

La f.é.m. standard de cette pile vaut $1,66 \text{ V}$ 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 Al^{3+}/Al .

2/ On remplace l'électrode à hydrogène par la demi-pile constituée par le couple Au^{3+}/Au avec $[\text{Au}^{3+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

a) Sachant que $E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = 1,40 \text{ V}$, 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 : $\text{Au} \mid \text{Au}^{3+}(10^{-2} \text{ M}) \parallel \text{Al}^{3+}(1 \text{ M}) \mid \text{Al}$.

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 Au^{3+} et Al^{3+} à l'équilibre dynamique.

Les deux solutions de ces ions ont le même volume.

On donne : $M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Au}) = 197,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

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.

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.).

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".

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.é.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.

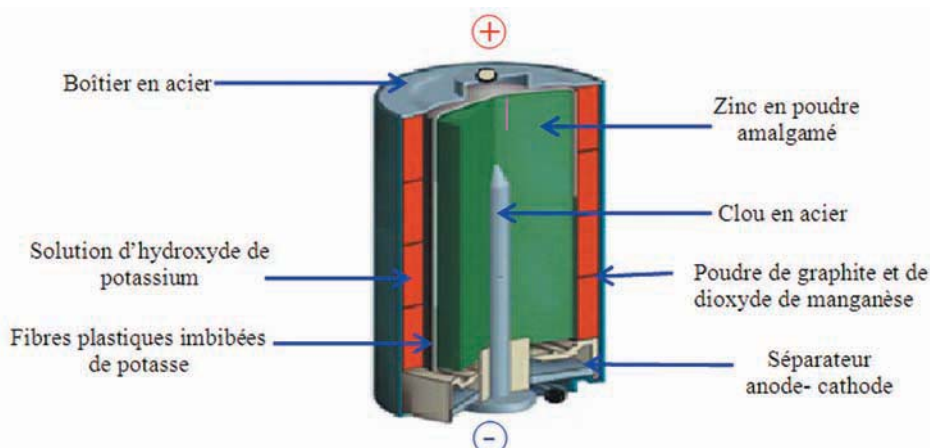


figure 1. Coupe de la pile alcaline à oxyde de manganèse

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 :

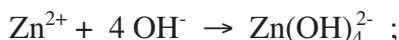


Le clou en acier qui plonge dans le zinc en poudre est le pôle négatif de la pile.

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 tetrahydroxyde de zinc(II) $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ selon l'équation :

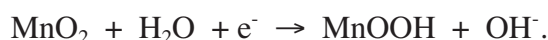


Soit en définitive :



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**.

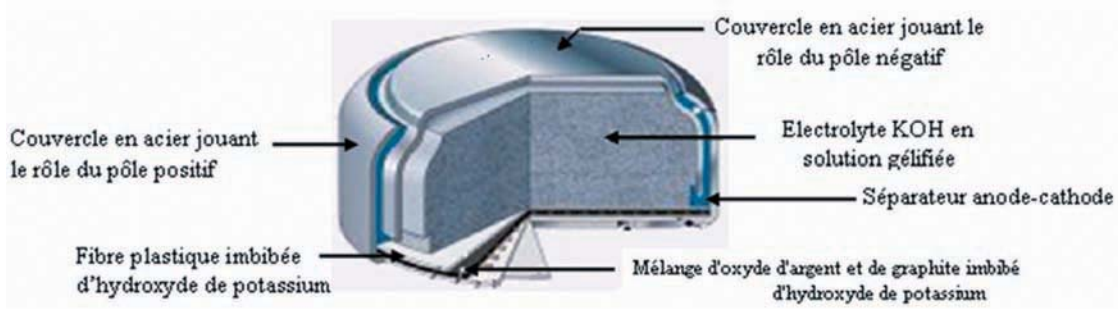
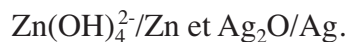


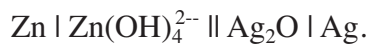
Figure 2. Schéma d'une coupe de la pile à oxyde d'argent.

II-2/ Fonctionnement

Les deux couples redox mis en jeu dans la pile à oxyde d'argent sont :



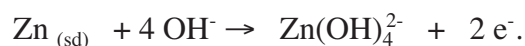
La pile à oxyde d'argent peut être symbolisée par:



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 :

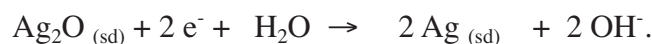
- à l'anode:

Le zinc est oxydé en ions Zn^{2+} qui réagit avec les ions hydroxyde de l'électrolyte pour former le complexe $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ selon la demi équation :

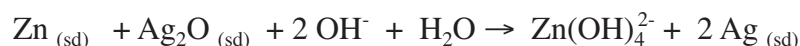


- à la cathode:

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

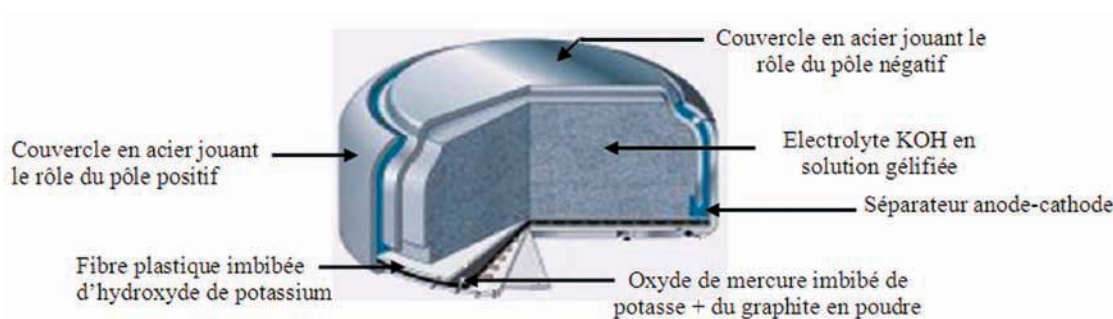
III-1/ Description

La pile à oxyde de mercure (**fig.3**) est aussi une pile bouton, elle possède une f.é.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**.

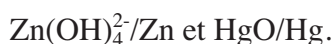


Coupe d'une pile alcaline bouton

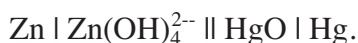
Figure 3. Schéma d'une coupe de la pile à oxyde de mercure.

III-2/ Fonctionnement

Les deux couples redox mis en jeu dans la pile à oxyde de mercure sont :



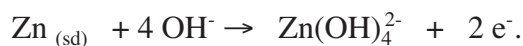
La pile à oxyde de mercure peut être symbolisée par:



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 :

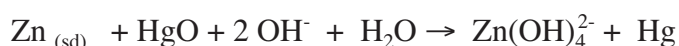


- à la cathode:

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).

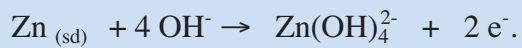
4/ Ecrire les équations des réactions redox qui se produisent dans chacune des piles au cours de leur fonctionnement.

Solution

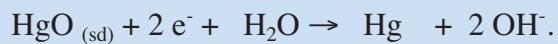
Méthode et Conseils de résolution	Solution
- Le compartiment anodique est là où se produit une oxydation au cours du fonctionnement de la pile.	<p>1/ Les constituants du compartiment anodique de la pile (P_1). sont : Le zinc (Zn) en poudre et le tétrahydroxy de zinc (II) ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$). 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> $\text{Zn} \mid \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \parallel \text{HgO} \mid \text{Hg}.$ <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) :

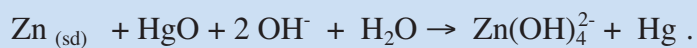
A l'anode :



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 $\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}$ 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 $\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}$ 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 $\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}$ 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 :

$$1 A.h = 3600 C.$$

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 :



Piles de différentes tailles

Pile	Saline	Alcaline		
Anode	Zn	Zn		
Electrolyte	ZnCl ₂ + NH ₄ Cl	KOH		
Cathode	MnO ₂	MnO ₂	HgO	Ag ₂ O
f.é.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 MnO₂ par l'oxyde d'argent Ag₂O ou l'oxyde de mercure HgO ne change pratiquement pas la f.é.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.

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 $I = 0,4 A$.

Pile 1	Pile 2
Type : Oxyde d'argent	Type : Oxyde d'argent
Tension : 1.55V	Tension : 1.55V
Capacité : 34mAh	Capacité : ...
Dimensions : 7.9 x 3.1mm	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



Piles collectées dans une usine de recyclage

ELECTROLYSE

A. LE PHENOMENE D'ELECTROLYSE : EXEMPLE DE REACTION IMPOSEE

I. EXEMPLE DE REACTION SPONTANEE : REACTION DU CUIVRE AVEC LE DIBROME EN SOLUTION AQUEUSE

I.1. Activité

Introduire dans un bécher, du cuivre Cu en poudre fine et y ajouter 10 mL environ d'une solution aqueuse de dibrome Br₂ (appelée couramment eau de brome) de concentration molaire égale à 0,01 mol.L⁻¹ environ (*figure 1*).



(a)



(b)

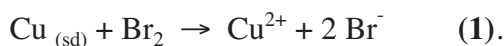
Figure 1. Réaction du cuivre avec le dibrome.
(a) : Etat initial (b) : Au cours du temps.

1. Expliquer le changement de couleur observé et la diminution (ou la disparition) de la masse de cuivre.
2. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit dans le mélange.
3. Comment qualifie-t-on la réaction observée ?

I.2. Interprétation

La coloration jaune de la solution de dibrome est due aux molécules de dibrome Br₂. La disparition progressive de cette coloration, l'apparition progressive de la coloration bleue et la diminution de masse de cuivre solide prouvent que le cuivre Cu est passé de l'état métallique Cu à l'état ionique Cu²⁺ et que le dibrome Br₂ s'est transformé en ion bromure Br⁻.

L'équation chimique de la réaction observée est :



Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu les couples redox Br₂/Br⁻ et Cu²⁺/Cu.

Cette réaction se produit dès que les réactifs sont mis en présence, sans intervention extérieure: on dit qu'il s'agit d'une **réaction spontanée**.

Une réaction est dite **spontanée** si elle se produit d'elle-même dès que les réactifs sont mis en présence sans intervention extérieure.

II. EXEMPLE DE REACTION IMPOSEE : ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION DE BROMURE DE CUIVRE (II)

I.1. Activité

Dans un tube en forme de U, verser une solution de bromure de cuivre (II) CuBr_2 de concentration molaire égale à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ environ. Plonger dans chaque branche du tube une électrode en graphite. Du côté de l'électrode reliée à la borne positive du générateur ajouter quelques mL de cyclohexane C_6H_{12} .

Relier les deux électrodes aux bornes d'un générateur de tension continue réglable (**figure 2a**). Fermer l'interrupteur K et augmenter progressivement la tension U_{AC} appliquée aux bornes des deux électrodes jusqu'à l'obtention d'un courant d'intensité mesurable. Soit $(U_{AC})_{\min}$ la valeur de la tension minimale permettant la détection d'un courant. Augmenter ensuite la valeur de U_{AC} jusqu'à 5 V environ et laisser débiter le courant électrique pendant une dizaine de minute.

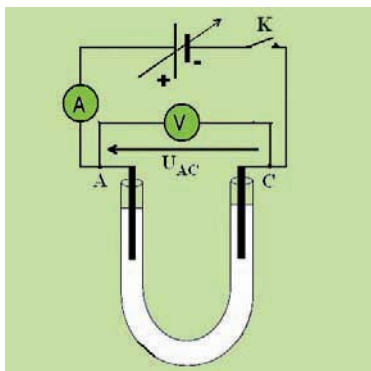


Figure 2a. Schéma du montage électrique de l'électrolyse d'une solution de bromure de cuivre (II).

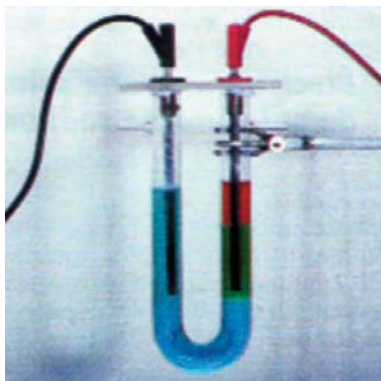


Figure 2b. Dépôt de cuivre et formation de dibrome.

Il est recommandé de réaliser l'expérience sous la hotte ou dans un local bien aéré pour éviter de respirer les vapeurs de dibrome qui peuvent se dégager.

1. Pour quelle valeur minimale de la tension U_{AC} appliquée aux bornes des deux électrodes obtient-on un courant mesurable traversant le circuit électrique ?
2. Noter les changements de couleur au voisinage des deux électrodes.
3. Ecrire les demi-équations correspondant aux transformations qui se produisent aux deux électrodes.
4. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit dans le tube en U.
5. Comment qualifie-t-on la réaction observée ?

I.2. Interprétation

Quand la tension U_{AC} appliquée aux bornes des deux électrodes est inférieure à 0,8 volt environ, qui est la tension minimale $(U_{AC})_{min}$, l'ampèremètre indique une intensité du courant électrique nulle et il ne se produit aucune transformation dans le tube en U.

Pour une tension imposée légèrement supérieure à 0,8 V, l'électrode reliée à la borne négative du générateur se recouvre d'un dépôt rouge de cuivre métallique Cu; alors que la solution au voisinage de l'électrode reliée à la borne positive du générateur devient jaune par suite de la formation du dibrome Br_2 dont une partie se dissout dans l'eau en formant l'eau de brome et l'autre se dissout dans le cyclohexane (*figure 2b*).

Le cuivre ionique Cu^{2+} se transforme en cuivre métallique Cu et les ions bromure se transforment en dibrome moléculaire Br_2 grâce à une tension imposée de l'extérieur. On dit alors qu'on a réalisé une **électrolyse**.

L'électrolyse est donc une transformation réalisée par passage du courant.

Le sens du courant électrique est imposé par le générateur. Dans le circuit extérieur, formé des électrodes et des fils conducteurs, le courant électrique est dû à un déplacement d'électrons. En solution, le passage du courant est assuré par la migration des ions.

Les ions cuivre (II) Cu^{2+} se déplacent vers l'électrode reliée au pôle négatif du générateur c'est-à-dire dans le même sens que le courant alors que les ions bromure Br^- se déplacent dans le sens contraire du courant c'est-à-dire vers l'électrode reliée au pôle positif du générateur (*figure 3*).

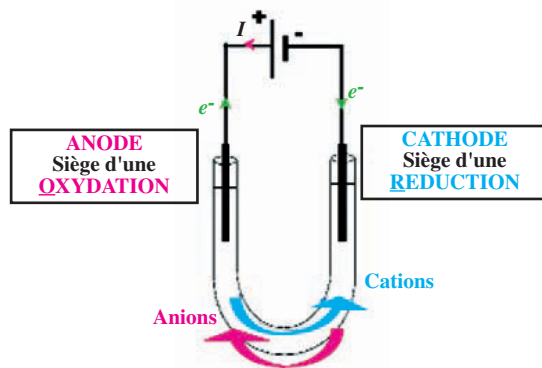
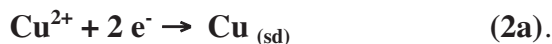


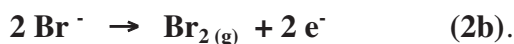
Figure 3. Sens du déplacement du courant, des électrons et des ions.

a) A l'électrode reliée au pôle négatif du générateur les électrons provenant du circuit extérieur sont captés par les ions cuivre (II) Cu^{2+} qui se réduisent en cuivre métallique selon la demi-équation :



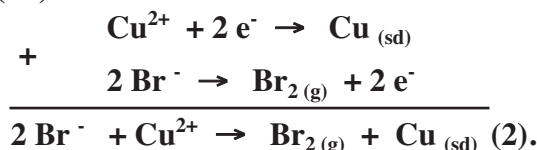
Au cours d'une électrolyse, l'électrode reliée au pôle négatif du générateur est le siège d'une **réduction**. Cette électrode est appelée **cathode**.

b) A l'électrode reliée au pôle positif du générateur les électrons sont libérés dans le circuit extérieur par l'oxydation des ions bromure Br^- en dibrome Br_2 selon la demi-équation :



Au cours d'une électrolyse, l'électrode reliée au **pôle positif** du générateur est le siège d'une **oxydation**. Cette électrode est appelée **anode**.

L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction observée est obtenue en combinant les deux demi-équations (2a) et (2b) :



La réaction (2) observée, suite au passage du courant, est la réaction inverse de la réaction spontanée (1) entre le métal cuivre et le dibrome en solution aqueuse. Elle a lieu grâce à un apport **continu** d'énergie électrique fournie par le générateur: il s'agit d'une **réaction imposée**.

L'électrolyse est donc une transformation réalisée par passage du courant. Une réaction est dite imposée si elle se produit grâce à un apport continu d'énergie.

Remarques

- 1) | Les ions positifs sont appelés des **cations** car ils migrent vers la **cathode**.
- 2) | Les ions négatifs sont appelés des **anions** car ils migrent vers l'**anode**.
- 3) | En augmentant d'avantage la tension U_{AC} appliquée aux bornes des deux électrodes, on peut obtenir du dioxygène à l'anode et du dihydrogène à la cathode en plus du dibrome et du cuivre métallique.

B. ELECTROLYSE A ELECTRODES ATTAQUABLES : EXEMPLE DE REACTIONS IMPOSEES

I. ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE SULFATE DE CUIVRE (II)

I.1. Activité

Utiliser comme électrolyseur une cuve (ou un bécher) contenant une solution de sulfate de cuivre (II) CuSO_4 de concentration molaire égale à $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ acidifiée par de l'acide sulfurique. Introduire dans l'électrolyseur une électrode en graphite reliée à la borne négative du générateur et un fil de cuivre de faible section relié à la borne positive du générateur.

Appliquer aux bornes des deux électrodes une tension continue U_{AC} de 6 V environ (*figure 4*) et laisser l'expérience se poursuivre pendant quelques minutes.

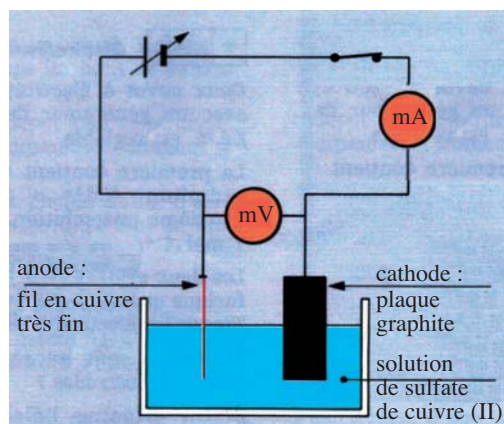


Figure 4. Schéma du montage électrique de l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (II)

1. Quelles modifications subissent les deux électrodes ?
2. Comment qualifie-t-on l'anode et l'électrolyse correspondante ?
3. Ecrire les demi-équations correspondant aux transformations se produisant aux deux électrodes ainsi que l'équation chimique de la réaction qui se produit dans la cuve.
4. L'intensité de la couleur de la solution change-t-elle au cours du temps ?

I.2. Interprétation

Au cours de l'expérience et après quelques minutes de fonctionnement on constate que l'anode en cuivre est rongée et que la cathode s'épaissit. Si la durée de l'électrolyse est suffisamment longue, l'anode peut disparaître complètement (*figure 5*).

Une pile électrochimique débite un courant parce qu'elle est le siège d'une réaction d'oxydoréduction spontanée.



Figure 5. Electrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (II).
(a) Au début de l'expérience (b) Après une dizaine de minute de fonctionnement

L'amincissement de l'anode prouve que le cuivre métallique Cu s'est transformé en ions cuivre (II) Cu^{2+} selon la demi-équation :



On parle alors d'**électrolyse à anode soluble**.

A la **cathode**, les ions cuivre (II) Cu^{2+} sont réduits à l'état de cuivre métallique Cu selon la demi-équation :



Le bilan de l'électrolyse se traduit par la réaction globale d'oxydoréduction suivante:



Le bilan montre que les ions cuivre (II) consommés à la cathode sont régénérés à l'anode. Leur concentration est donc constante ; ceci explique le fait que la solution ne change pas de couleur au cours de l'électrolyse.

Tout se passe comme si l'électrolyse provoque simplement le transport du métal cuivre de l'anode vers la cathode.

I.3. Relation entre la durée d'une électrolyse à anode soluble et la quantité de matière déposée à la cathode

Considérons l'électrolyse à anode soluble d'une solution d'ions M^{n+} , se produisant à courant constant. Désignons par **I** l'intensité du courant qui traverse l'électrolyseur et par **Q** la quantité d'électricité mise en jeu pendant une électrolyse de durée **t** :

$$Q = I.t$$

Le bilan de l'électrolyse se traduit par la réaction globale d'oxydoréduction suivante :



La réduction d'une mole d'ions M^{n+} nécessite la mise en jeu d'une quantité d'électricité équivalente à la charge en valeur absolue transportée par **n** moles d'électron soit une charge équivalente à **Q'** égale à :

$$Q' = n N_A . e.$$

Dans cette relation N_A désigne le nombre d'Avogadro et **e** représente la valeur absolue de la charge élémentaire de l'électron. Le produit $N_A . e$ est une constante notée **F** et appelée constante de Faraday, elle est égale à :

$$F = 6,023.10^{23} \times 1,602.10^{-19} = 96488 \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

Quand la quantité d'électricité mise en jeu au cours de l'électrolyse est **Q**, la quantité n_M d'ions métalliques réduits en métal **M** et déposé sur la cathode est donc égale à :

$$n_M = \frac{Q}{Q'} = \frac{Q}{2F}.$$

Exercice d'entraînement

Enoncé

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) CuSO_4 avec deux électrodes en cuivre et en graphite. L'intensité du courant est constante pendant les dix minutes que dure l'électrolyse et vaut $I = 1,30 \text{ A}$.

1/ Ecrire les demi-équations correspondant aux transformations se produisant aux électrodes. En déduire l'équation chimique de la réaction de cette électrolyse.

2/ Préciser le sens de circulation des électrons et du courant dans le circuit extérieur.

3/ Calculer la masse m du métal cuivre déposé à la cathode.

Réponse

1/ Il s'agit d'une électrolyse à anode soluble.

- A l'anode : oxydation du cuivre $\text{Cu}_{(sd)} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$.

- A la cathode : réduction de Cu^{2+} $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}_{(sd)}$.

L'équation chimique de la réaction d'électrolyse est :



2/ Dans le circuit extérieur, les électrons circulent de l'anode vers la cathode. Le courant électrique circule en sens inverse soit de la cathode vers l'anode.

3/ La quantité de cuivre Cu^{2+} réduit à la cathode au cours de l'électrolyse est égale à :

$$n_{\text{Cu}} = \frac{Q}{Q'} = \frac{Q}{2F}.$$

$$n_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = \frac{Q}{2F}.$$

D'où :

$$m_{\text{Cu}} = \frac{Q \cdot M_{\text{Cu}}}{2F} = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{Cu}}}{2F}$$

Application numérique :

$$m_{\text{Cu}} = \frac{1,3 \times 10 \times 60 \times 63,5}{2 \times 96500} = 0,257 \text{ g}$$

II. APPLICATIONS INDUSTRIELLES

II.1. Affinage des métaux

Certains métaux préparés par voies chimiques contiennent des impuretés. La nature et le pourcentage massique de ces impuretés dépendent du minerai utilisé et du procédé de préparation. Il est parfois nécessaire d'éliminer ces impuretés soit parce qu'elles affectent les propriétés du métal; soit parce qu'elles sont elles-mêmes intéressantes surtout quand il s'agit des métaux précieux (or, argent...) qu'on désire récupérer.

Principe de l'affinage du cuivre

La plus grande partie de la production mondiale de cuivre est utilisée pour la fabrication des câbles électriques. Comme la conductivité électrique est altérée par la présence d'impuretés, la purification du cuivre est donc une opération industrielle indispensable. Cette opération est généralement réalisée par une électrolyse à anode soluble.

Pour cela la solution électrolytique est une solution de sulfate de cuivre (II) acidifiée à l'acide sulfurique. L'anode est constituée du cuivre à purifier (97 à 98 % de cuivre) et la cathode est une plaque de cuivre raffiné (99,9 % de cuivre).

Au cours de l'électrolyse on a les transformations suivantes :

- A la cathode la réduction des ions Cu^{2+} permet d'obtenir du cuivre métallique quasiment pur.
- A l'anode on oxyde le cuivre formant l'anode ainsi que les impuretés zinc Zn, plomb Pb et fer Fe qui sont plus facilement oxydables que le cuivre. Les demi-équations formelles des réactions à l'anode sont donc :



Les impuretés argent Ag et or Au ne s'oxydent pas au cours de cette électrolyse et tombent au fond du bain électrolytique formant ainsi la boue anodique où ils sont récupérés (*figure 6*).

L'opération d'élimination des impuretés par voie électrolytique constitue **l'affinage** (ou la purification) du métal.

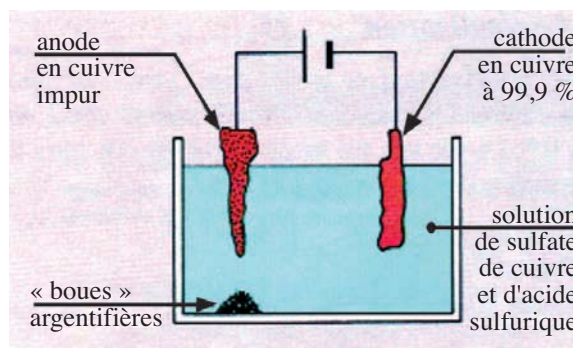


Figure 6. Purification du cuivre par électrolyse à anode soluble.

L'affinage de certains métaux (cuivre, zinc, plomb et fer par exemple) est réalisé par électrolyse à anode soluble.

II.2. Galvanostégie

La **galvanostégie** consiste à déposer par électrolyse une couche métallique mince et adhérente d'un métal sur des objets conducteurs pour les protéger de la corrosion ou pour les embellir.

L'objet à recouvrir par le métal M est immergé dans un bain contenant le cation M^{n+} correspondant et sert de cathode. L'anode est constituée par le métal M.

Par cette technique on peut par exemple déposer sur des objets métalliques, des couches de nickel, d'argent, etc.

Le nickel peut être employé pour galvaniser des pièces en fer pour les protéger des réactions d'oxydation par l'oxygène de l'air qui sont à l'origine de la corrosion du fer. On peut aussi l'utiliser pour couvrir les objets en laiton qui ont tendance à perdre facilement leur éclat métallique.

Le **nickelage** par électrolyse a lieu en utilisant une solution de chlorure de nickel $NiCl_2$ et de chlorure d'ammonium NH_4Cl . La pièce à nickeler constitue la cathode et les anodes sont en nickel pur.

L'argent est aussi employé pour galvaniser des corps métalliques (couverts, pièces décoratives, etc.) dans un but esthétique ou pour les protéger de la corrosion.

L'**argenture** par électrolyse a lieu dans un bain électrolytique de sel d'argent soumis à un courant électrique de faible intensité. Les anodes sont en argent pur et les cathodes sont constituées par les objets conducteurs à argenter (*figure 7*).



Figure 7. Argenture de cuillères à soupe par électrolyse à anode soluble

II.3. Galvanoplastie

La **galvanoplastie** consiste à déposer par électrolyse un métal faiblement adhérent à un support afin de pouvoir le détacher par la suite.

Pour cela on réalise d'abord un moule (en plâtre par exemple) au relief très précis de l'objet à reproduire. Pour que ce moule puisse servir de cathode on le rend conducteur en tapissant sa surface intérieure par du carbone graphite. L'anode est constituée par le métal M à déposer et le bain électrolytique contient le cation M^{n+} correspondant. Par électrolyse le moule se recouvre d'un dépôt peu adhérent du métal M qu'on détachera par la suite (*figure 8*).

On réalise de cette manière la reproduction des statuettes en cuivre, des pièces d'orfèvrerie et des médailles.

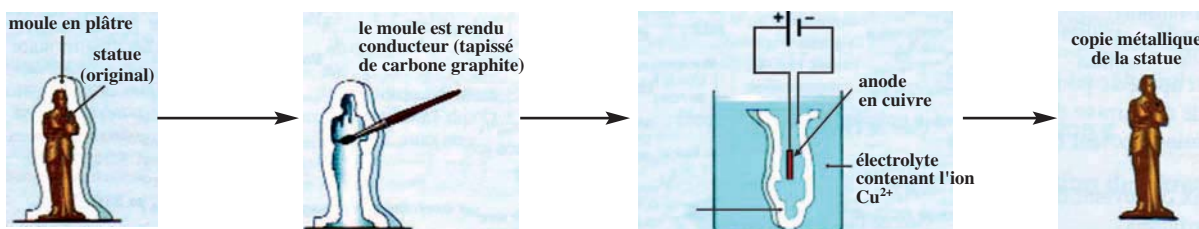


Figure 8. Reproduction d'une statuette par galvanoplastie.

C. ELECTROLYSE A ELECTRODES INATTAQUABLES

I. ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE CHLORURE D'ETAIN (II)

I.1. Activité

Utiliser comme électrolyseur une cuve (ou un bécher) et deux électrodes de graphite plongeant dans une solution de chlorure d'étain (II) SnCl_2 de concentration molaire égale à $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$. Relier les deux électrodes aux bornes d'un générateur de tension continue réglable.

Fermer l'interrupteur K et appliquer une tension U_{AC} aux bornes des deux électrodes de l'ordre de $1,7 \text{ V}$ environ (figure 9 a). Laisser l'expérience se poursuivre pendant quelques minutes. Ajouter ensuite au voisinage de l'anode quelques gouttes d'encre et noter vos observations.

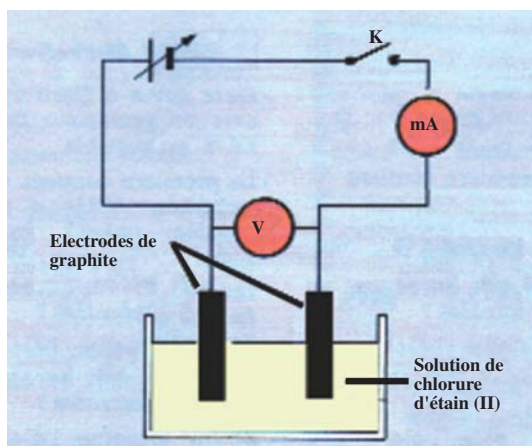


Figure 9a. Schéma du montage de l'électrolyse d'une solution acidifiée de chlorure d'étain (II).

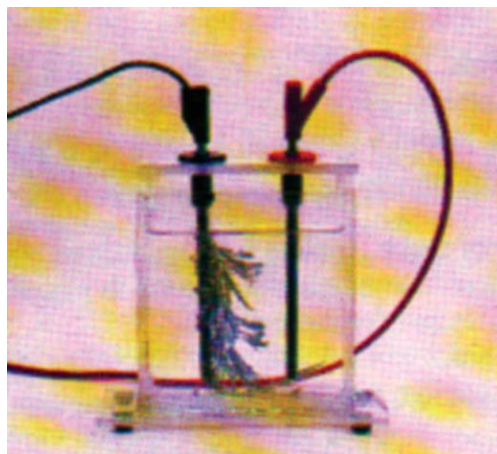


Figure 9b. Dépôt d'étain

1. Qu'observe-t-on au niveau de la cathode et au niveau de l'anode ?
2. Comment peut-t-on interpréter la décoloration de l'encre ajoutée au voisinage de l'anode ?
3. Ecrire les demi-équations qui correspondent aux transformations se produisant aux deux électrodes ainsi que l'équation chimique de la réaction qui se produit dans l'électrolyseur.

I.2. Interprétation

Lorsque la valeur de la tension U_{AC} devient égale à 1,7 V environ, on observe la formation d'un solide à la cathode et un dégagement gazeux à l'anode (**figure 9 b**).

Le solide obtenu de couleur grise est de l'étain Sn. Le gaz dégagé est du dichlore Cl_2 identifié par la réaction de décoloration de l'encre ajoutée.

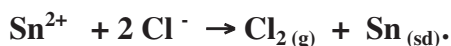
A la cathode, les ions étain Sn^{2+} sont réduits à l'état d'étain métallique Sn selon la demi-équation:



A l'anode, les ions chlorure Cl^- sont oxydés en dichlore Cl_2 selon la demi-équation :



L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction s'obtient en combinant les deux demi-équations précédentes:



Au cours de cette électrolyse les électrodes ne subissent aucune transformation chimique, il s'agit d'une électrolyse à **électrodes inattaquables**.

Le dichlore dégagé est responsable de la décoloration de l'encre au voisinage de l'anode.

Remarque

En augmentant la tension U_{AC} appliquée aux électrodes, on peut obtenir du dioxygène à l'anode et du dihydrogène à la cathode en plus du dichlore et de l'étain. Le dioxygène et le dihydrogène qui se forment sont issus de l'électrolyse de l'eau.

Exercice d'entraînement

Enoncé

On effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse de bromure de cuivre (II) avec deux électrodes inattaquables en graphite. Il se dépose du cuivre métallique à la cathode et il se forme du dibrome Br_2 à l'anode.

1/ Préciser les couples redox qui interviennent au cours de l'électrolyse.

2/ Ecrire les demi-équations des transformations s'effectuant aux électrodes. En déduire l'équation chimique de la réaction de cette électrolyse.

3/ Déterminer la masse m du métal cuivre déposé à la cathode après une électrolyse de durée 30 min sous un courant électrique constant d'intensité I égal à 1 A.

Solution

1/ Les couples redox mis en jeu lors de cette électrolyse sont $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$.

2/ Les électrons circulent de la cathode vers l'anode.

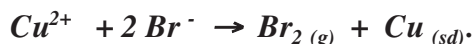
A la cathode, les ions cuivre (II) Cu^{2+} sont réduits en cuivre métallique Cu :



A l'anode, les ions bromure Br^- sont oxydés en dibrome Br_2 :



L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction est :



3/ En utilisant la relation entre la quantité de matière formée n_M et la quantité d'électricité Q débitée sous un courant constant, on en déduit la masse de cuivre déposée:

$$m = \frac{Q \cdot M_{\text{Cu}}}{2F} = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{Cu}}}{2F}$$

Application numérique :

$$m = \frac{1 \times 30 \times 60 \times 63,5}{2 \times 96500} = 0,59 \text{ g}$$

II. APPLICATIONS INDUSTRIELLES

II.1. Préparation des métaux

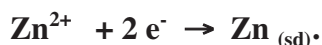
L'électrolyse est un procédé très utilisé pour préparer des solides métalliques et des gaz très purs bien qu'il soit coûteux car il consomme beaucoup d'énergie électrique.

II.1.1. Préparation du zinc

Plus de la moitié de la production mondiale de zinc est obtenue par électrolyse. Le minerai de zinc, constitué essentiellement de sulfure de zinc ZnS , est traité pour obtenir une solution de sulfate de zinc ZnSO_4 .

L'électrolyse de la solution de sulfate de zinc acidifiée à l'acide sulfurique est effectuée dans de grandes cuves en béton. Les anodes sont en plomb et les cathodes sont en aluminium. Cette électrolyse est conduite sous une tension continue de 3,5 V avec une intensité de courant pouvant atteindre 8000 A.

Le métal zinc Zn est déposé à la cathode suite à la réduction des ions Zn^{2+} :



Le zinc prélevé de la cathode est fondu dans des fours électriques puis il est coulé en lingots. Le métal obtenu contient plus de 99,95 % de zinc pur.

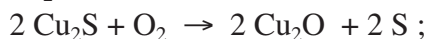
ZINC : Le zinc est un corps simple de couleur grise bleuâtre, sa densité est égale à 7,14 et sa température de fusion est de 420 °C à la pression atmosphérique. Le zinc est employé soit sous forme massive, soit allié à d'autres métaux. Il est principalement utilisé comme revêtement protecteur anti-corrosion des aciers et en photogravure. On le trouve également dans les plaques des piles électrochimiques sèches.

II.1.2. Préparation du cuivre

Le métal cuivre peut se trouver à l'état natif mais ces gisements sont à peu près épuisés.

On le trouve surtout à l'état de sulfure de cuivre Cu_2S . Le sulfure est traité par :

- le dioxygène O_2 selon la réaction :



- ou le sulfate de fer (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ pour obtenir du sulfate de cuivre (II) CuSO_4 selon la réaction d'oxydoréduction :



Les ions cuivre (II) sont ensuite réduits à la cathode en cuivre métallique.

CUIVRE : Le cuivre est un corps simple de couleur rouge brique, sa densité est égale à 8,96 et sa température de fusion est de 1083°C. Les plus grands gisements de cuivre du monde sont des gîtes d'imprégnation de minerais cuprifères sulfurés. Leurs teneurs moyennes en cuivre sont de 1,5 à 5%. Les principaux pays producteurs sont l'Alaska, le Chili, la Rhodésie, l'Oural et les Etats Unis.

D. LES ACCUMULATEURS

I. DEFINITION

Lorsqu'une pile est usée, plutôt que de la jeter, il est possible **théoriquement** de la recharger, c'est-à-dire de reformer, par électrolyse, les réactifs utilisés dans la pile et consommés partiellement ou totalement au cours de son fonctionnement. Mais l'électrolyse peut produire des gaz tels que le dihydrogène et le dioxygène qui peuvent déformer et détruire l'enveloppe de la pile. Dans la pratique les piles ne sont pas rechargeables. Pour la plupart des piles commercialisées l'électrolyse ne permet pas de redonner le système initial mais elles donnent souvent des produits inutilisables.

Un **accumulateur** est une pile rechargeable c'est-à-dire qu'il est possible par apport d'énergie électrique de reconstituer les réactifs chimiques initiaux une fois la réaction d'oxydoréduction avec production d'énergie électrique est terminée.

Un accumulateur est une pile rechargeable.

L'accumulateur est capable de convertir l'énergie électrique en énergie chimique et réciproquement. On appelle respectivement ces deux opérations **charge** et **décharge**.

Un accumulateur possède donc un cycle de fonctionnement correspondant à deux phases :

a) **la décharge** où l'accumulateur joue le rôle d'un **générateur**. Dans cette phase le système chimique subit une **réaction spontanée**.

b) **la charge** où l'accumulateur joue le rôle d'un **électrolyseur** alimenté par un générateur de tension continue. Dans cette phase le système subit une **réaction imposée**.

Les accumulateurs les plus utilisés sont l'accumulateur plomb acide, la pile cadmium-nickel Cd-Ni et la pile nickel-métal hydrure Ni-MH.

II. L'ACCUMULATEUR PLOMB-ACIDE

II.1. Description

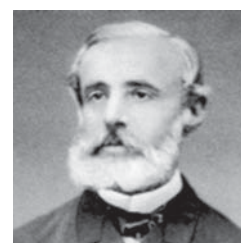
Une batterie au plomb est constituée d'un ensemble d'accumulateurs plomb-acide disposé en série (six accumulateurs pour les batteries de 12 V et trois accumulateurs pour les batteries de 6 V).

Un élément d'accumulateur possède une tension nominale de 2 V, il comprend :

a) trois grilles en alliage de plomb dont les orifices sont remplis de dioxyde de plomb PbO_2 sous forme de pâte. Ces grilles, reliées électriquement entre elles, constituent le pôle positif de l'accumulateur;

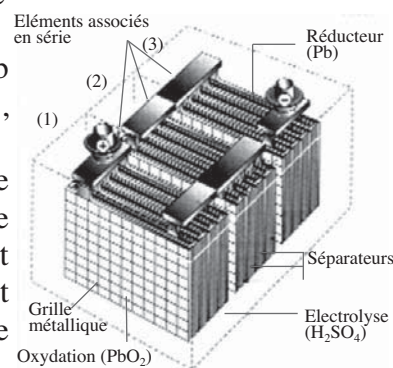
b) quatre grilles en alliage de plomb contenant du plomb spongieux. Ces grilles, reliées électriquement entre elles, constituent le pôle négatif de l'accumulateur.

Ces grilles sont alternativement disposées dans un bac en matière plastique rempli d'acide sulfurique (de concentration molaire égale à 6 ou 7 mol.L^{-1} environ). Les grilles de même nature sont maintenues écartées par des séparateurs constitués d'un isolant poreux (laine de verre ou matière plastique) qui permet le passage des ions (**figure 10**).



Gaston Planté

Physicien français (1834-1889).
Il a inventé l'accumulateur au plomb en 1859.



Les deux couples redox impliqués dans le fonctionnement de l'accumulateur au plomb sont :



Un accumulateur au plomb peut être symbolisé par exemple par :



Les réactions se produisant aux électrodes lors de la décharge et la charge de l'accumulateur sont les suivantes:

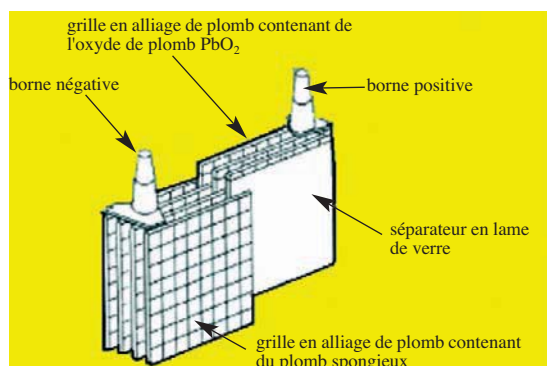
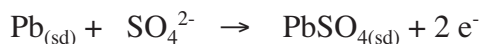


Figure 10. Vue éclatée du montage des grilles dans un accumulateur au plomb.

a) Décharge de l'accumulateur

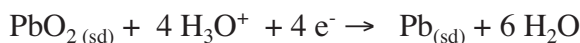
- A la cathode

Le plomb est oxydé en ions Pb^{2+} qui s'associent avec les ions sulfate SO_4^{2-} issus de la dissociation ionique de l'acide sulfurique pour former le sulfate de plomb PbSO_4 qui se dépose à la surface de la cathode :

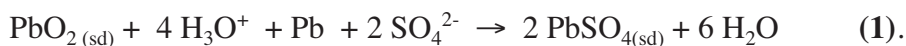


- A l'anode

Le dioxyde de plomb PbO_2 est réduit en plomb selon :

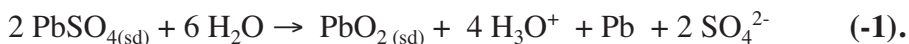


La réaction qui se produit spontanément pendant le processus de décharge de l'accumulateur est :



b) Charge de l'accumulateur

En fournissant à l'accumulateur déchargé une énergie électrique au moins égale à celle qu'il a perdue pendant la décharge, on peut réaliser la réaction inverse **(-1)** de la réaction de décharge **(1)**:



Pendant ce processus l'électrolyte s'enrichit en ions hydronium H_3O^+ et on reforme les espèces réactives $\text{PbO}_{2(\text{sd})}$ et $\text{Pb}_{(\text{sd})}$ utiles pour que l'accumulateur puisse débiter de nouveau un courant.

II.2. Utilisation

Les batteries au plomb servent à alimenter les composants électriques des véhicules à moteur à explosion, particulièrement le démarreur. L'alternateur produit un courant qui recharge la batterie. Les batteries de 12 V (comportant 6 éléments d'accumulateurs) sont généralisées sur les voitures; alors que les véhicules lourds, les bus, les bateaux, etc. utilisent les batteries de 24 V. Elles peuvent aussi permettre l'éclairage et le fonctionnement de certains appareils électriques (poste T.V, gyrophare, etc.).

Théoriquement une batterie au plomb peut se prêter à une infinité de cycles de charge et décharge. En réalité au cours du temps des phénomènes irréversibles réduisent la capacité de la batterie à stocker l'énergie électrique et peuvent conduire à sa détérioration. Les principales causes de dégradation d'une batterie au plomb sont :

a) la sulfatation

Le sulfate de plomb $\text{PbSO}_{4(\text{sd})}$ formé au cours de la décharge par la réaction (1) se détache en partie des électrodes et ne peut plus être transformé en dioxyde de plomb $\text{PbO}_{2(\text{sd})}$ pendant le processus de charge: c'est la **sulfatation**.

La sulfatation réduit la capacité de la batterie à stocker l'énergie électrique et conduit lentement à sa détérioration.

b) l'oxydation des électrodes

Lorsque le niveau de l'électrolyte dans une batterie diminue considérablement à cause d'une utilisation intensive ou d'une température extérieure assez élevée, les électrodes entrent en contact avec l'air et s'oxydent. A la longue, la capacité de la batterie à emmagasiner de l'énergie électrique est affectée même si le niveau de l'électrolyte est ajusté.

III. L'ACCUMULATEUR CADMIUM-NICKEL

III.1. Description

Un élément d'accumulateur cadmium nickel possède une tension nominale de 1,2 V et il est constitué de :

a) plusieurs toiles en acier recouvertes de **cadmium Cd**. Ces toiles, reliées électriquement entre elles, constituent le **pôle négatif** ;

b) plusieurs toiles en acier recouvertes **d'oxyde de nickel hydraté** $\text{NiO}(\text{OH})$. Ces toiles, reliées électriquement entre elles, constituent le **pôle positif**.

Ces toiles sont alternativement disposées dans une solution d'hydroxyde de potassium KOH de concentration égale à 5 mol.L^{-1} , elles sont maintenues écartées par des séparateurs constitués d'un isolant en feutre synthétique (*figure 11*).

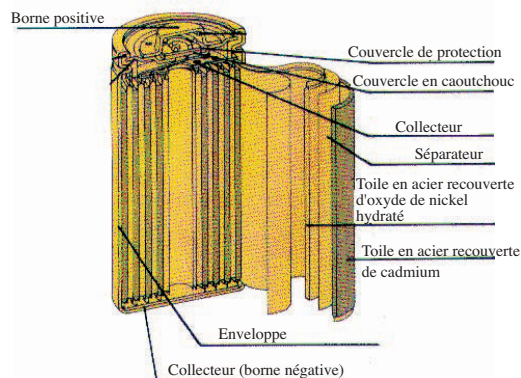
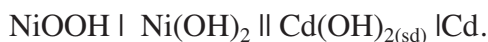


Figure 11. Vue éclatée du montage des grilles dans un accumulateur au Cadmium-Nickel.

Les deux couples redox mis en jeu dans l'accumulateur cadmium-nickel sont :



Un accumulateur cadmium-nickel peut être symbolisé par:



Dans ce symbole le double trait symbolise l'électrolyte constitué de la solution d'hydroxyde de potassium KOH.

a) Décharge de l'accumulateur

- A la cathode

L'oxyde de nickel hydraté est réduit en dihydroxyde de nickel (II):



- A l'anode

Le cadmium Cd est oxydé en ions Cd^{2+} qui précipitent en dihydroxyde de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$ par suite de la présence des ions hydroxyde issus de la dissociation ionique de la potasse :



La réaction qui se produit spontanément pendant le processus de décharge de l'accumulateur est :



b) Charge de l'accumulateur

En fournissant à l'accumulateur déchargé une énergie électrique au moins égale à celle qu'il a perdue pendant la décharge, on peut réaliser la réaction inverse (-2) de la réaction de décharge (2):



Pendant ce processus on reforme les espèces actives $\text{NiOOH}_{(\text{sd})}$ et $\text{Cd}_{(\text{sd})}$.

III.2. Utilisation

Les piles cadmium-nickel servent à alimenter les appareils radio portables, les téléphones mobiles, les caméras vidéo, etc.

Elles sont les plus utilisées parmi les piles rechargeables car elles ont plusieurs avantages:

- a) elles permettent une charge rapide et simple;
- b) elles permettent un grand nombre de cycle de charge-décharge ;
- c) elles sont bon marché.

Toute fois ces piles présentent l'inconvénient d'utiliser le cadmium qui est un métal toxique et polluant.

IV. L'ACCUMULATEUR NICKEL-MÉTAL HYDRURE

IV.1. Description

Les piles nickel-métal hydrure ou Ni-MH ont été commercialisé en 1990.

Un élément d'accumulateur Ni-MH a une tension nominale de 1,2 V et il est constitué de :

a) plusieurs toiles en acier recouvertes d'oxyde de nickel hydraté NiOOH. Ces toiles, reliées électriquement entre elles, constituent le pôle positif.

b) plusieurs toiles en alliage hydrurable (pouvant stocker de l'hydrogène atomique) à base de lanthane La et de nickel du type LaNi_5 . Ces toiles, reliées électriquement entre elles, constituent le pôle négatif.

Les piles Ni-MH utilisent comme électrolyte l'hydroxyde de potassium KOH (*figure 12*).

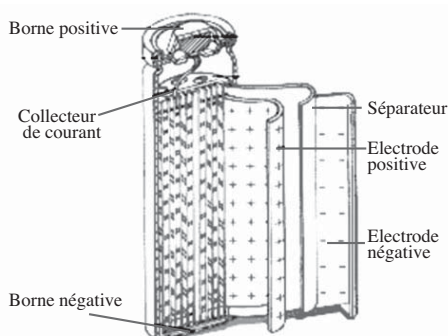


Figure 12. Vue éclatée du montage des grilles dans un accumulateur nickel-métal hydrure

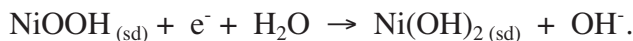
Les deux couples redox mis en jeu sont :



où M est l'alliage à base de lanthane et de nickel.

Les réactions, se produisant aux électrodes pendant la décharge sont complexes, elles peuvent être schématisées par les demi-équations :

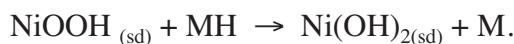
- **A la cathode**



- **A l'anode**



La réaction qui se produit spontanément pendant le processus de décharge de l'accumulateur est :



A la charge, ce sont les transformations inverses qui se produisent aux électrodes de l'accumulateur.

IV.2. Utilisation

Les accumulateurs Ni-MH sont conseillés pour alimenter les walkmans, les jouets, les radios, etc.

Les piles Ni-MH sont à privilégier sur les piles Cd-Ni pour les raisons suivantes :

- a) elles ne contiennent pas de cadmium et sont donc moins polluantes;
- b) elles ont une capacité à emmagasiner de l'énergie électrique de 20 à 30 % supérieure à celle d'une pile Cd-Ni ;
- c) elles ont une durée de vie plus longue que les piles Cd-Ni.

Exercice résolu

Énoncé

Les fils d'aluminium utilisés comme conducteurs électriques sont recouverts de nickel Ni afin d'éviter la formation d'une couche d'alumine isolante qui peut engendrer des problèmes de contact.

Pour le nickelage de ces fils, on plonge le fil d'aluminium et une tige de nickel qui jouent tous les deux le rôle d'électrodes dans un bain électrolytique contenant l'ion nickel Ni^{2+} . Soit un fil d'aluminium de longueur $L = 300 \text{ m}$ et de diamètre $d = 2,0 \text{ mm}$ qu'on désire recouvrir d'une couche de nickel d'épaisseur $e = 1,5 \mu\text{m}$ par électrolyse pendant une durée $\Delta t = 1 \text{ min}$.

1/ Le fil d'aluminium à nickeler joue-t-il le rôle d'anode ou de cathode ?

2/ Ecrire les équations chimiques des transformations aux électrodes.

3/ Calculer la masse m de nickel déposée en une minute.

4/ Calculer l'intensité du courant électrique I nécessaire à un tel dépôt.

Données : la masse volumique du nickel ρ_{Ni} est égale à $8,9 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$;

la masse molaire atomique du nickel est égale à $58,7 \text{ g.mol}^{-1}$.

Méthode et conseils de résolution	Solution
- La cathode est le siège d'une réduction. - L'anode est le siège d'une oxydation.	1/ L'électrolyse a pour but de recouvrir le fil d'aluminium par une couche de nickel suite à la réduction des ions nickel (II) Ni^{2+} . Or la cathode est l'électrode siège d'une réduction donc le fil d'aluminium à nickeler joue le rôle de cathode. 2/ A l'anode : $\text{Ni}_{(\text{sd})} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^-$ A la cathode $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}_{(\text{sd})}$.
- La surface du fil à recouvrir avec du nickel est la surface de ses deux bases circulaires et sa surface latérale.	3/ La masse de nickel à déposer en une durée $\Delta t = 1 \text{ min}$. $m = \rho \cdot V \quad (\text{I})$ où V est le volume de nickel déposé.

$V = S.e$ avec S l'aire de la surface à recouvrir avec du nickel:

$$S = 2 \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 + \pi.d.L$$

La relation (I) devient :

$$m = \rho.S.e = \rho.e \left[2 \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 + \pi.d.L \right] \quad \text{(II)}.$$

Comme la longueur du fil d'aluminium est très grande par rapport à sa section on peut considérer comme négligeable le terme $2 \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2$ devant $\pi.d.L$.

La relation (II) peut alors s'écrire sous la forme :

$$m = \rho.\pi.d.L.e$$

Application numérique :

$$m = 8,9 \times 10^3 \times 3,14 \times 2 \times 10^{-3} \times 300 \times 1,5 \times 10^{-6}$$

$$m = 25,15 \times 10^{-3} \text{ kg} = 25,15 \text{ g}.$$

4/ La quantité n_{Ni} de Ni déposée pendant l'électrolyse de durée Δt est proportionnelle à la quantité d'électricité mise en jeu pendant la même durée Δt .

$$n_{\text{Ni}} = \frac{Q}{nF} \quad \text{(III)}$$

avec F la constante de Faraday et n le nombre d'électrons mis en jeu ($n = 2$).

Or $n_{\text{Ni}} = \frac{m}{M_{\text{Ni}}}$ et $Q = I.\Delta t$, la relation (III) devient :

$$\frac{m}{M_{\text{Ni}}} = \frac{I.\Delta t}{n.F}$$

D'où :

$$I = \frac{n.F.m}{M_{\text{Ni}}.\Delta t}$$

Application numérique:

$$I = \frac{2 \times 96500 \times 25,15}{58,7 \times 60} = 1377 \text{ A}.$$

L'ESSENTIEL DU COURS

- L'électrolyse est une réaction imposée qui se produit grâce à l'énergie électrique fournie par un générateur.
- La quantité de matière n_s d'une substance formée ou consommée respectivement par la réduction à la cathode ou par l'oxydation à l'anode est proportionnelle à la quantité d'électricité Q mise en jeu par l'électrolyse.

$$n_s = \frac{Q}{nF}$$

où n est le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday égale à 96 500 coulombs par mole ($C \cdot mol^{-1}$).

- On distingue deux types d'électrolyse:
 - a) l'électrolyse à anode soluble ;
 - b) l'électrolyse à électrodes inattaquables.
- Les principales applications industrielles de l'électrolyse sont :
 - a) La préparation et l'affinage de métaux ;
 - b) la galvanostégie qui consiste à déposer une couche métallique mince et adhérente sur des objets conducteurs ;
 - c) la galvanoplastie qui consiste à déposer un métal afin de reproduire un objet de faible relief.
- Un accumulateur est une pile rechargeable.
- Un accumulateur se comporte comme une pile lors de sa décharge et comme un électrolyseur lors de sa charge.
- Les accumulateurs les plus utilisés sont :
 - a) l'accumulateur plomb-acide qui met en jeu les couples redox PbO_2/Pb et $PbSO_4/Pb$;
 - b) la pile cadmium-nickel (Cd-Ni) qui met en jeu les deux couples redox $Cd(OH)_{2(sd)}/Cd$ et $NiOOH/Ni(OH)_2$;
 - c) la pile nickel-métal hydrure (Ni-MH) qui met en jeu les couples redox $NiOOH/Ni(OH)_2$ et M/MH .

Adresses de sites Internet conseillés

- <http://chimie.scola.ac-paris.fr/flash/electrolys.htm>.
- <http://dspt.club.fr/batterie.htm>

FICHE EXPERIMENTALE

I. OBJECTIF

Réaliser l'électrolyse de l'eau et l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium et identifier les produits obtenus.

II. TRAVAIL EXPERIMENTAL

A. Electrolyse de l'eau

Introduire dans une cuve d'électrolyse munie de deux électrodes en graphite de l'eau. Ajouter une dizaine de millilitre d'une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire égale à 1 mol.L^{-1} pour assurer une bonne conductibilité électrique de la solution. Coiffer chacune des deux électrodes d'un tube à essais rempli de la même solution d'acide sulfurique. Relier les électrodes aux bornes d'un générateur de courant continu. Fermer le circuit électrique au moyen d'un interrupteur. Augmenter progressivement la tension imposée aux électrodes à une valeur U_{\min} tel qu'un dégagement de bulles de gaz puisse être observé aux deux électrodes. Augmenter la tension à une valeur tel que le débit de gaz soit plus important. Laisser l'électrolyse se poursuivre et ne l'arrêter que si l'un des deux tubes est rempli complètement de gaz.

B. Electrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium

En manipulant sous la hotte, introduire dans un tube en U munie de deux électrodes en graphite une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl à 50 g.L^{-1} par exemple. Relier les électrodes aux bornes d'un générateur de courant continu. Fermer le circuit électrique au moyen d'un interrupteur. Augmenter progressivement la tension imposée aux électrodes à une valeur U'_{\min} tel qu'un dégagement de bulles de gaz puisse être observé à l'électrode relié à la borne positive du générateur. Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine à la solution en contact direct avec la cathode. Noter le changement de couleur.

III. EXPLOITATION

A. Pour l'électrolyse de l'eau

- Relever la valeur de la tension minimale U_{\min} .
- Identifier le gaz dégagé à l'anode en présentant à l'extrémité du tube une bûchette enflammée présentant un point incandescent.
- Identifier le gaz dégagé à la cathode en présentant à l'extrémité du tube une bûchette enflammée.
- Ecrire les demi-équations des transformations s'effectuant aux électrodes. En déduire l'équation chimique de la réaction qui a eu lieu au cours de cette électrolyse.

A. Pour l'électrolyse de la solution aqueuse de chlorure de sodium

- Relever la valeur de la tension minimale U'_{\min} .
- Identifier le gaz dégagé à l'anode et expliquer le changement de couleur de l'indicateur coloré.
- Ecrire les demi-équations des transformations s'effectuant aux électrodes. En déduire l'équation chimique de la réaction qui a eu lieu au cours de cette électrolyse.

EXERCICES D'EVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

A. Tester ses connaissances

- 1/ Quelle est la différence entre une réaction spontanée et une réaction imposée ?
- 2/ Donner les définitions de l'électrolyse, de l'anode et de la cathode.
- 3/ Décrire l'électrolyse d'une solution aqueuse de bromure de cuivre (II).
- 4/ Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction de l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure d'étain (II).
- 5/ Définir l'électrolyse à anode soluble. Donner quelques applications industrielles de cette électrolyse.
- 6/ Quelle est la différence entre la galvanostégie et la galvanoplastie ?
- 7/ Donner la définition d'un accumulateur. Citer trois exemples d'accumulateur.

B. Répondre par vrai ou faux

- 1/ L'électrolyse est une réaction chimique imposée, due à la circulation d'un courant électrique débité par un générateur.
- 2/ L'électrode à laquelle se produit la réduction est l'anode et l'électrode à laquelle se produit l'oxydation est la cathode.
- 3/ Lors d'une électrolyse la quantité d'électrons consommée à la cathode est égale à celle formée à l'anode.
- 4/ Au cours d'une électrolyse à anode soluble, la concentration en électrolyte augmente nettement.
- 5/ Pour préparer du zinc métallique on fait l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (II) avec des électrodes en cuivre.
- 6/ Un accumulateur est le siège d'une réaction spontanée lors de sa décharge et d'une réaction imposée lors de sa charge.
- 7/ Parmi les piles rechargeables, les piles cadmium-nickel sont les moins nocives pour l'environnement.

VERIFIER SES ACQUIS

C. Q.C.M.

Choisir la bonne réponse.

- 1/ Au cours d'une électrolyse il se produit une réaction :
 - a) spontanée;
 - b) amorcée;
 - c) imposée.

- 2/ La quantité d'électricité mise en jeu au cours d'une électrolyse est proportionnelle à:
 - a) la masse des réactifs consommés;
 - b) la quantité de matière des produits formés.
 - c) la masse des produits formés.

- 3/ Pour recouvrir de nickel une pièce d'aluminium par électrolyse, il faut que l'anode soit en :
 - a) aluminium;
 - b) nickel;
 - c) graphite.

- 4/ Pour réduire une mole de Cu^{2+} en Cu par électrolyse, il faut une quantité d'électricité égale à:
 - a) 1 F;
 - b) 2 F;
 - c) 0,5 F.

- 5/ La batterie d'une voiture est un accumulateur qui met en jeu les couples redox :
 - a) $\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$ et $\text{NiOOH} / \text{Ni(OH)}_2$;
 - b) $\text{NiOOH} / \text{Ni(OH)}_2$ et M / MH ;
 - c) PbO_2 / Pb et $\text{PbSO}_4 / \text{Pb}$.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Les masses molaires atomiques sont données dans le tableau périodique à la fin du manuel.

Le volume molaire des gaz est égal à $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice n°1

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de bromure de cuivre (II) avec des électrodes inattaquables en graphite. On observe un dépôt rougeâtre à l'une des électrodes. Les seuls couples redox mis en jeu lors de cette électrolyse sont : $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$.

1. Quelles sont les entités chimiques initialement présentes en solution ?
2. Préciser sur un schéma le sens de déplacements des porteurs de charges.
3. Identifier le dépôt rougeâtre. Sur quelle électrode a lieu ce dépôt ? Écrire la demi-équation de la transformation qui a lieu à l'autre électrode ?
4. Écrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction qui se produit pendant l'électrolyse. S'agit-il d'une réaction spontanée ?

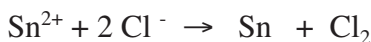
Exercice n°2

On effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de cuivre (II) CuCl_2 avec deux électrodes inattaquables en graphite. Il se dépose du cuivre métallique à la cathode et il se forme du dichlore Cl_2 à l'anode. L'électrolyse est effectuée en maintenant l'intensité du courant I constante égale à 2 A.

1. Préciser les couples redox qui interviennent au cours de l'électrolyse.
2. Écrire les demi-équations des transformations s'effectuant aux électrodes. En déduire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction qui se produit pendant cette électrolyse.
3. Déterminer la masse m du métal cuivre et le volume V du dichlore obtenu après une heure d'électrolyse.

Exercice n°3

La réaction d'oxydoréduction de l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure d'étain (II) SnCl_2 est :



1. Faire un schéma annoté du montage permettant de réaliser cette électrolyse.
2. Écrire les demi-équations des transformations se produisant à l'anode et à la cathode.
3. L'électrolyse dure 30 minutes et l'intensité du courant est maintenue constante égale à 2,80 A.
 - a) Déterminer la quantité d'étain déposé.
 - b) En déduire la masse d'étain déposé.
 - c) Déterminer le volume de gaz dégagé.

Exercice n°4

Les accumulateurs cadmium-nickel sont très utilisés en électronique portable. Ils font intervenir les couples $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}$ et $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$. Au sein de l'accumulateur la réaction spontanée est celle qui met en jeu les réactifs cadmium Cd et NiOOH .

1. Écrire les demi-équations des transformations aux électrodes et l'équation chimique de la réaction qui se produit pendant la charge. Dans ce cas l'accumulateur joue-t-il le rôle de pile ou d'électrolyseur ?

2. Ecrire les demi-équations des transformations aux électrodes et l'équation chimique de la réaction qui se produit pendant la décharge. Dans ce cas l'accumulateur joue-t-il le rôle de pile ou d'électrolyseur ?

Exercice n°5

Par le procédé d'électrolyse à anode soluble, on souhaite purifier une barre de 15 g de cuivre dont le pourcentage massique des impuretés est de 2,0 %.

1. Donner le principe de ce procédé.
2. Ecrire les demi-équations des transformations s'effectuant aux électrodes.
3. Déterminer la durée de l'électrolyse pour une intensité de courant constante égale à 2,0 A.

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°6

On veut déposer par électrolyse à anode soluble une couche d'argent d'épaisseur 50 μm sur une cuillère dont l'aire de la surface est égale à 100 cm^2 .

1. Comment faut-il procéder ?
2. Ecrire les demi-équations des transformations aux électrodes.
3. Calculer la masse d'argent à déposer sur la cuillère.
4. Déterminer la durée de l'opération d'argenture sachant que l'intensité du courant est maintenue constante et égale à 10,0 A durant l'électrolyse.

Donnée : masse volumique de l'argent $\rho_{\text{Ag}} = 10,5 \text{ g.cm}^{-3}$.

Exercice n°7

On dépose par électrolyse du nickel métallique sur un objet en fer. L'électrolyse est réalisée à partir d'une solution de sulfate de nickel (II) en utilisant l'objet à recouvrir et du graphite comme électrodes. A l'électrode en graphite on observe un dégagement gazeux de dioxygène résultant de l'oxydation de l'eau.

1. L'objet en fer doit-il constituer la cathode ou l'anode ?
2. Ecrire les demi-équations électroniques des réactions aux électrodes ainsi que l'équation de la réaction bilan de l'électrolyse.
3. Déterminer la masse de nickel déposée sur l'objet en fer après 45 minutes d'électrolyse sous une intensité constante de 1,8 A.
4. Déterminer le volume de dioxygène dégagé.

Exercice n°8

Le recouvrement des plaques d'acier d'une couche de zinc par électrolyse permet de les protéger contre la corrosion. La protection est jugée efficace lorsqu'on aura déposé 40,0 g de zinc par mètre carré de plaque d'acier.

On réalise l'électrolyse à partir d'une solution de sulfate de zinc (II) ZnSO_4 de concentration molaire égale à 0,5 mol.L^{-1} et de volume 100 L. L'intensité du courant est maintenue constante égale à 100 A.

1. Déterminer la durée nécessaire pour recouvrir 5 plaques de 0,35 m^2 de surface chacune.
2. Calculer la concentration finale du bain d'électrolyse.

EXERCICE DOCUMENTAIRE

AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DU CUIVRE

La première étape de la fabrication du cuivre métallique aboutit à la production de cuivre noir ou « blister », contenant de 98 % à 99,5 % de cuivre. Pour être utilisé dans l'industrie électrique, le cuivre doit être pur à 99,9 %. Les blisters sont raffinés par un procédé d'électrolyse à anode soluble.

Les blisters sont coulés en feuilles de 350 kg, de 1 m^2 de surface et de 13 à 50 mm d'épaisseur, qui constituent les anodes d'un électrolyseur. Les cathodes sont formées de cuivre raffiné, initialement minces et de masse égale à 8 kg.

Le bain d'électrolyse est une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 de concentration massique égale à 124 g.L^{-1} et d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration massique égale à 185 g.L^{-1} . L'électrolyse, réalisée à 65°C et sous une tension de 0,2 à 0,3 V, dure de 21 à 28 jours. Pour chaque anode soluble, on obtient deux cathodes de 140 à 150 kg d'une teneur minimale de 99,9 % de cuivre. La consommation d'énergie électrique est d'environ 250 kWh par tonne de cuivre. Une raffinerie de cuivre qui produit 600 tonnes par jour, utilise 1092 cuves d'électrolyse avec 46 anodes par cuve.

Questions

1. Calculer la concentration molaire volumique des ions cuivre II Cu^{2+} dans le bain électrolytique.
2. Faire un schéma d'une électrolyse sur lequel apparaîtront le sens du courant électrique, le sens de déplacement et la nature des porteurs de charge.
3. Ecrire les demi-équations des transformations s'effectuant aux électrodes sachant que seul le couple Cu^{2+}/Cu intervient.
4. En déduire l'équation d'oxydoréduction de la réaction d'électrolyse.
5. Expliquer le terme « anode soluble ».
6. La concentration en ions Cu^{2+} de la solution varie-t-elle au cours de l'électrolyse ?

DOCUMENT

COMMENT CHANGER NOTRE COMPORTEMENT EN MATIERE D'UTILISATION DES PILES ?

Les piles usées sont des déchets dangereux. Elles sont à l'origine de rejets de métaux lourds toxiques (mercure, plomb, cadmium, nickel, zinc) dans l'environnement. Lorsqu'ils se retrouvent dans la chaîne alimentaire, suite à leur dispersion dans la nature, ces métaux lourds peuvent se révéler très toxiques pour l'être humain et l'animal. Ces matières sont en effet bien souvent cancérogènes et peuvent occasionner des allergies, d'eczémas et des atteintes du système nerveux.

Face à ces dangers réels, il serait impératif de changer notre comportement en matière d'utilisation des piles. Si les piles sont indispensables pour certains usages (pace maker, appareils auditifs), de nombreux appareils peuvent s'en passer. Par exemple, les montres et les réveils peuvent fonctionner à l'énergie mécanique. Les calculatrices peuvent utiliser de l'énergie solaire etc...

Lorsqu'on est amené à faire un achat, préférer des appareils fonctionnant avec d'autres sources d'énergie ou sur secteur. Ils sont plus écologiques et beaucoup plus économiques.

Il est conseillé de renoncer aux gadgets à piles (cartes de vœux musicales, baskets lumineuses...) qui finissent souvent leur vie à la poubelle. Il est également conseillé d'offrir aux enfants des jouets sans piles.

Si on ne peut faire autrement que d'utiliser des piles, choisissons des piles rechargeables. Leur utilisation est déjà plus écologique. Parmi les piles rechargeables choisissons les piles NiMH qui sont les moins nocives pour l'environnement ou à la limite des piles sans mercure.

Après utilisation, ne pas jeter les piles dans la nature ou dans la poubelle et participer à la collecte pour le recyclage des piles.

REPONSES AUX EXERCICES

CHAPITRE 1

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ b 2/ a 3/ a

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ F. 2/ F. 3/ F. 4/ F. 5/ F. 6/ F. 7/ F. 8/ V. 9/ V

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

A partir de l'instant $t = 10$ min, la quantité d'eau oxygénée restante dans le système est égale à 6.10^{-3} mol et elle reste constante.

Equation chimique		$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$				
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 : $18.10^{-3} - x_f = 6.10^{-3}$

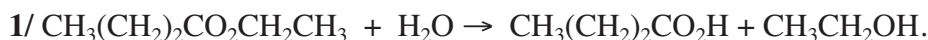
D'où : $x_f = 12.10^{-3}$ mol. Comme $x_f = 12.10^{-3}$ mol, en conséquence la quantité de I^- restante est égale à zéro : la réaction qui s'est produite est totale.

Exercice n°2

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} ; \text{ d'où : } x_f = x_{\max} \tau_f = 0,76 \times 0,02 = 1,52.10^{-2} \text{ mol.}$$

Soit : $n_{\text{HF}} = n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 4,8.10^{-3}$ mol et $n_{\text{F}^-} = n_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = 1,52.10^{-2}$ 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 $C_1 = 2,88 \text{ mol.L}^{-1}$;

$\tau_f =$ avec $x_f = C_1 \cdot V = 0,634 \text{ mol}$ et $x_{\max} = 1 \text{ mol}$; d'où : $\tau_f = 0,634$.

4/ $n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = 0,634 \text{ mol}$; $n_{\text{ester}} = 0,366 \text{ mol}$; $n_{\text{eau}} = 4,366 \text{ mol}$.

Exercice n°4

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°5

1/ $5 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{ MnO}_4^- + 6 \text{ H}_3\text{O}^+ \rightarrow 10 \text{ CO}_{2(\text{g})} + 2 \text{ Mn}^{2+} + 14 \text{ H}_2\text{O}$.

2/ $2 \text{ Fe}^{3+} + 2 \text{ I}^- \rightarrow 2 \text{ Fe}^{2+} + \text{I}_2$.

3/ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{ Fe}^{2+} + 14 \text{ H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{ Cr}^{3+} + 6 \text{ Fe}^{3+} + 21 \text{ H}_2\text{O}$.

4/ $\text{IO}_3^- + 5 \text{ I}^- + 6 \text{ H}_3\text{O}^+ \rightarrow 3 \text{ I}_2 + 9 \text{ H}_2\text{O}$.

Exercice n°6

1/ $\text{I}_2 + 2 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{ I}^-$.

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°7

1/ Les couples redox mis en jeu sont $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et I_2/I^- .

2/ $x_1 = 10^{-5} \text{ mol}$.

Exercice n°8

1/ L'équivalence est signalée par la décoloration de la solution.

2/ $C = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

3/ $x = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

UTILISATION DES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°1

- 1/ a) Pour favoriser 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	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 $t = 30 \text{ min}$ 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/ $n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = 0,026 \text{ mol}$; $n_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 0,326 \text{ mol}$; $n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,174 \text{ mol}$.

Exercice n°2

1/ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

2/ $\tau_f = 0,63$. τ_f est inférieur à l'unité la réaction est limitée.

Exercice n°3

- 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°4

- 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)	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,62 \cdot 10^{-4}$	$2,22 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$3,64 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$

b) Courbe.

Exercice n°5

- 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) $[\text{I}_2] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. $x_f = 10^{-3} \text{ mol}$. c) $[\text{I}^-] = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

CHAPITRE 2

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

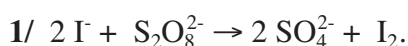
1/ b 2/ c

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/ $\Pi = \frac{[\text{I}_2][\text{SO}_4^{2-}]^2}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]^2}$

3/

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 min, $[\text{I}_2] = 5,5 \text{ mmol.L}^{-1}$, soit : $y = 5,5 \text{ mmol.L}^{-1}$

$\Pi(t_1) = 0$; $\Pi(t_2) = 2,15$.

Exercice n°2

1/ $\text{R}'\text{CO}_2\text{R} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}'\text{-COOH} + \text{R-OH}$, 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, $n_{\text{ester}} = n_{\text{eau}} = 0,866 \text{ mol}$ et $n_{\text{alco}} = n_{\text{acide}} = 0,434 \text{ mol}$.

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 : $n_{\text{HF}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ et $n_{\text{F}^-} = n_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Exercice n°4

1/ $2 \text{I}^- + 2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{Fe}^{2+}$.

$$2/ \Pi = V \frac{(C_2 V_2)^2 (C_3 V_3)}{(C_1 V_1)^2 (C_4 V_4)^2} = 2,5 \cdot 10^4.$$

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 SYNTHÈSE

Exercice n°5

1/ a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$.

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 : $n(\text{éthanol})_f = 1,67 \text{ mol}$, $n(\text{acide})_f = 0,67 \text{ mol}$, $n(\text{eau})_f = 3,33 \text{ mol}$ et $n(\text{ester})_f = 1,33 \text{ mol}$.

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

1/ a) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$.

b) $K > 10^4$; donc la réaction est pratiquement totale.

c) $K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$ à l'équilibre dynamique.

2/ a) $\Pi = 1,56 \cdot 10^{-1}$.

b) $\Pi < K$: le système évolue dans le sens direct.

c) $n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = 0 \text{ mol}$; $n_{\text{NH}_3} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n_{\text{NH}_4^+} = n_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Exercice n°7

1/ $n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $n_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}} = 16,68 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

2/ 3/

Temps (min)	0	5	15	30	45	60	75	90	120	165	180
$n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$ (mmol)	8,33	6,80	4,30	2,70	2,00	1,73	1,60	1,55	1,48	1,33	1,32
$n_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}}$ (mmol)	16,68	15,15	12,65	11,05	10,35	10,08	9,95	9,9	9,83	9,68	9,67
$n_{\text{ester}} = n_{\text{H}_2\text{O}}$ (mmol)	0	1,53	4,03	5,63	6,33	6,60	6,73	6,78	6,85	7	7,01
Π	0	$22,7 \cdot 10^{-3}$	0,30	1,06	1,94	2,49	2,85	3,0	3,23	3,80	4,10

4/ à l'équilibre dynamique, $\Pi = 4$. 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 ($0 < t < 70\text{h}$).

La partie rectiligne correspond à l'état d'équilibre chimique du système ($t > 70\text{h}$).

2/ $n_{\text{ester calculé}} = 0,745 \text{ mol}$; $n_{\text{ester déduit de la courbe}} = 0,780 \text{ mol}$. 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).

CHAPITRE 3

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 rapidité 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 tétraoxyde 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 4

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

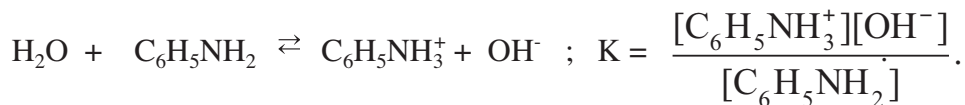
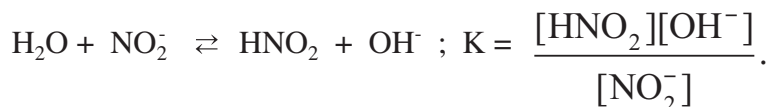
1/ Il s'agit d'une réaction acide-base, car il y a un transfert d'ion H^+ de H_2SO_3 vers PO_4^{3-} ou de HPO_4^{2-} vers HSO_3^- .

2/ Les couples acide/base mis en jeux sont : H_2SO_3 / HSO_3^- et HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} .



$$3/ K = \frac{[HPO_4^{2-}][HSO_3^-]}{[H_2SO_3][PO_4^{3-}]} \quad \text{à l'équilibre dynamique.}$$

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 $25^\circ C$, on a :
 $pK_a + pK_b = 14$

Couple acide-base	pK_b	K_b
HCO_2H / HCO_2^-	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	$8,71 \cdot 10^{-13}$
$C_2H_5NH_3^+ / C_2H_5NH_2$	3,2	$6,31 \cdot 10^{-4}$

2/ Classement des acides du plus fort au plus faible (ordre de force décroissante) :
 HSO_4^- , HCO_2H , NH_4^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$.

Classement des bases de la plus faible à la plus forte (ordre de force croissante) :
 SO_4^{2-} , HCO_2^- , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

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 SYNTHÈSE

Exercice n°6

1/ $\text{HSO}_4^- + \text{HCO}_2^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_2\text{H}$

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		$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$			
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 ionisée dans l'eau.

d) $\text{p}K_a = 9,2$

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) $\text{p}K_a = 10,7$.

2/ a) $\text{p}K_a = 15,74$.

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 $\text{p}K_a$ 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.

$$\text{b) } K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]}.$$

c) $V_{\text{CO}_2} = 0,213 \text{ L}$.

CHAPITRE 5

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ b

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

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 2.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°2

1/ $[\text{OH}^-] = 2,1.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

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/ $C = 1,15.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

2/ $\tau_{f1} = 1,17.10^{-2}$ et $\tau_{f2} = 4,90.10^{-4}$.

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/ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,16.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 3,16.10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = 3,16.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

2/ $n = 6,32.10^{-5} \text{ mol}$.

UTILISATION DES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

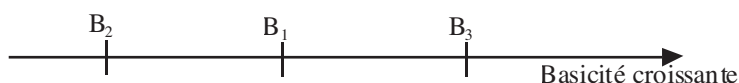
Exercice n°7

1/ $pK_{a1} = 4,2$. 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 $pK_{a1} < pK_{a2}$.

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°8

1/ $C_2H_5OH + O_2 \rightarrow CH_3CO_2H + H_2O$.

2/ $CH_3CO_2H + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+$.

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 6

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ a 2/ b

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ F. 2/ V. 3/ V. 4/ F. 5/ V. 6/ V.

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1



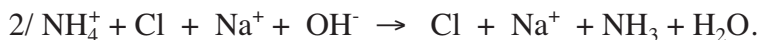
2/ $K = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} = 10^{14}$.

K est supérieur à 10^4 ; la réaction est donc totale.

3/ Non. Le mélange est acide.

Exercice n°2

1/ $V = 10 \text{ mL}$.



3/ A l'équivalence, le pH est supérieur à 7 ; le rouge de phénol et ou le phénophtaléine convient.

Exercice n°3

1/ $C_B = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$.

2/ La dilution ne fait pas varier la quantité de matière, d'où $V_A = 15 \text{ mL}$

Exercice n°4

1/ Courbe

2/ D'après la courbe le volume V_{BE} de la solution de base permettant d'obtenir l'équivalence ;

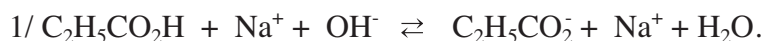
$V_{BE} = 8,0 \text{ mL}$. On en déduit : $C_A = 0,008 \text{ mol.L}^{-1}$.

3/ $\text{p}K_a = 3,79$; soit : $K_a = 1,62 \cdot 10^{-4}$.

4/ Les indicateurs proposés ne conviennent pas pour effectuer ce dosage car ils virent bien avant l'équivalence.

UTILISATION DES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°5



2/ $x_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

3/ $[\text{OH}^-] = 5,62 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$.

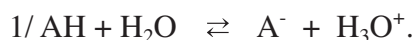
$x_f = 5 \cdot 10^{-5} - 5,62 \cdot 10^{-10} \times 3 \cdot 10^{-2} \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

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°6



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°7

1/ a) Courbe 1 : $V_{\text{BE}} = 20 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 7$. Courbe 2 : $V_{\text{BE}} = 10 \text{ mL}$ 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°8

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 .

Exercice n°9

- 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°10

- 1/ $\text{H}_3\text{O}^+ + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$.
- 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°11

- 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°12

- 1/ a) les coordonnées du point d'équivalence ($V_{\text{BE}} = 12 \text{ mL}$, $\text{pH} = 8$)
b) pK_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 7

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 :

Ni^{2+}/Ni et Co^{2+}/Co ; Ni^{2+}/Ni et Ag^+/Ag ; Ni^{2+}/Ni et In^{3+}/In ; Co^{2+}/Co et Ag^+/Ag ; Co^{2+}/Co et In^{3+}/In et Ag^+/Ag et In^{3+}/In .

Exercice n°2

1/ Schéma de la pile.

2/ $\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}||\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$.

3/ $\text{Fe} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Pb}$.

Exercice n°3

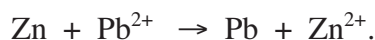
1/ a) Schéma de la pile.

b) $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$.

2/ a) La borne de droite est la borne positive. Le courant circule dans le circuit extérieur de Pb vers Zn.

b) A gauche : $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$. A droite : $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$.

La réaction chimique qui se produit quand la pile débite du courant est :



Exercice n°4

1/ a) Schéma de la pile.

b) $\text{Sn} + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{Co}$.

2/ a) $E < 0$.

b) Le courant circule dans le circuit extérieur de Sn vers Co.

c) $\text{Co} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Sn}$.

UTILISATION DES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

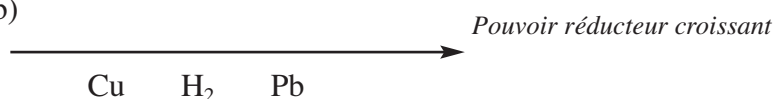
Exercice n°5

- 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.

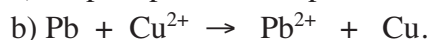
Exercice n°6

- 1/ a) $\text{Pb} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

b)



- 2/ a) Le pôle positif de la pile correspond au cuivre.

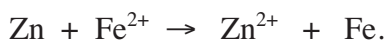
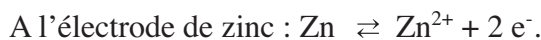
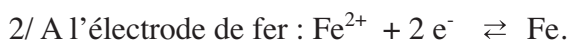
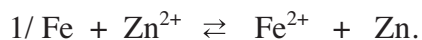


Dans le circuit extérieur à la pile, le courant circule de la borne de cuivre Cu vers la borne de plomb Pb et les électrons circulent en sens inverse.



$$E < 0.$$

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 8

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) $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+} \parallel \text{Ni}^{2+}|\text{Ni}$. $\text{Zn} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}$.
- 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) $E^\circ = 0,98 \text{ V}$.
- 2/ a) $\Pi = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = 1$. 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/ $\text{Co} + \text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{Cd}$.
- 2/ a) $E = E^\circ - 0,03 \log \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]}$.
 b) $E^\circ = -0,12 \text{ V}$.
 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.
 $\text{Fe} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.
 c) $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$.

2/ a) $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} (0,1 \text{ mol.L}^{-1}) \parallel \text{Fe}^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) \mid \text{Fe}$.

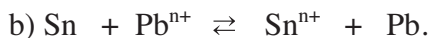


b) $E^\circ = -0,13 \text{ V}$.

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+} .

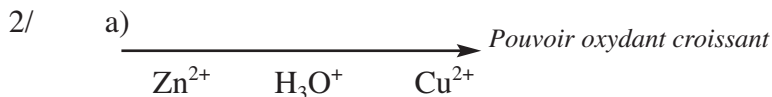
c) $K = 2,15$.

$$3/ E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi$$
$$n = 2.$$

4/ $[\text{Pb}^{n+}] = 0,064 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Sn}^{n+}] = 0,136 \text{ mol.L}^{-1}$.

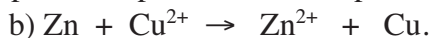
Exercice n°6

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) $\text{Co} \mid \text{Co}^{n+} (x \text{ mol.L}^{-1}) \parallel \text{Cd}^{n+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) \mid \text{Cd}$.

$$\text{b) } E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log x.$$

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

- 1/a) $\text{Al} \mid \text{Al}^{3+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) \parallel \text{H}_3\text{O}^+ (1 \text{ mol.L}^{-1}) \mid \text{H}_2 (P = 1 \text{ atm}) \mid \text{Pt}$.
Schéma de la pile.
b) $2 \text{ Al} + 6 \text{ H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{ Al}^{3+} + 3 \text{ H}_{2(g)} + 6 \text{ H}_2\text{O}$.
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 $[\text{Al}^{3+}] = 1,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

CHAPITRE 10

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ c 2/ b 3/ b 4/ b 5/ c

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

1. Les entités chimiques initialement présentes en solution sont Cu^{2+} et Br^- issus de la dissociation ionique de CuBr_2 selon : $\text{CuBr}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Br}^-$.
2. En solution, les ions Cu^{2+} migrent vers la cathode et les ions bromure Br^- migrent vers l'anode.
3. Il s'agit d'un dépôt de cuivre Cu. Le cuivre se dépose à la cathode. A l'autre électrode on obtient du dibrome selon : $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_{2(g)} + 2\text{e}^-$.
4. $2\text{Br}^- + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Br}_{2(g)} + \text{Cu}_{(sd)}$. Il s'agit d'une réaction imposée.

Exercice n°2

1. Cu^{2+}/Cu et Cl_2/Cl^- .
2. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(sd)}$ et $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2\text{e}^-$. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + \text{Cu}_{(sd)}$
3. $m_{\text{Cu}} = \frac{Q \cdot M_{\text{Cu}}}{2F} = 2,37 \text{ g}$. $V(\text{Cl}_2) = 0,89 \text{ L}$.

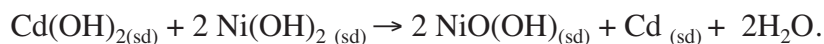
Exercice n°3

2. $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}_{(sd)}$ et $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2\text{e}^-$.
 - a) $n_{\text{Sn}} = 0,026 \text{ mol}$.
 - b) $m_{\text{Sn}} = 3,1 \text{ g}$.
 - c) $V(\text{Cl}_2) = 0,62 \text{ L}$.

Exercice n°4

1. Pendant la charge on a :
 - à la cathode : $\text{Ni}(\text{OH})_{2(sd)} + \text{OH}^- \rightarrow \text{NiO}(\text{OH})_{(sd)} + \text{e}^- + \text{H}_2\text{O}$;
 - à l'anode : $\text{Cd}(\text{OH})_{2(sd)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}_{(sd)} + 2\text{OH}^-$.

L'équation chimique de la réaction est :

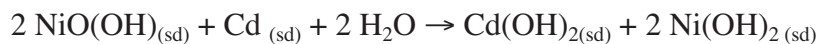


2. Pendant la décharge on a :

- à la cathode : $\text{NiO}(\text{OH})_{(\text{sd})} + \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{sd})} + \text{OH}^-$;

- à l'anode : $\text{Cd}_{(\text{sd})} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{sd})} + 2 \text{e}^-$.

L'équation chimique de la réaction est :



Exercice n°5

2. $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{sd})}$ et $\text{Cu}_{(\text{sd})} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$.

3. $t = 6,2$ heures.

Exercice n°6

1. Il faut réaliser une électrolyse en utilisant une anode en argent et une cathode constituée par la cuillère elle-même plongeant dans une solution de nitrate d'argent AgNO_3 .

2. A l'anode : $\text{Ag}_{(\text{sd})} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$. A la cathode: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(\text{sd})}$.

3. $m_{\text{Ag}} = 5,25$ g.

4. $t = 470$ s = 7,8 min.

Exercice n°7

1. L'objet en fer doit constituer la cathode.

2. A la cathode : $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}_{(\text{sd})}$. A l'anode : $6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^-$.

L'équation de la réaction bilan de l'électrolyse est :



3. $m_{\text{Ni}} = 1,48$ g.

4. $V(\text{O}_2) = 0,30$ L.

Exercice n°8

1. $t = 2066$ s = 34,4 min.

2. $C' = 0,393 \text{ mol.l}^{-1} \approx 0,4 \text{ mol.l}^{-1}$.

1

18

57	138.91	La	LANTHANE
58	140.12	Ce	CÉRIUM
59	140.91	Pr	PRASEODYME
60	144.24	Nd	NÉODYME
61	(145)	Pm	PROMÉTHIUM
62	150.36	Sm	SAMARIUM
63	151.96	Eu	EUROPIUM
64	157.25	Gd	GADOLINIUM
65	158.93	Tb	TERBIUM
66	162.50	Dy	DYSPROSIUM
67	164.93	Ho	HOLMIUM
68	167.26	Er	ERBIUM
69	168.93	Tm	THULIUM
70	173.04	Yb	YTTÉRIUM
71	174.97	Lu	LUTÉTIUM

89	(227)	Ac	Actinium
90	232.04	Th	Thorium
91	231.04	Pa	Protactinium
92	238.03	U	Uranium
93	(237)	Np	Neptunium
94	(244)	Pu	Plutonium
95	(243)	Am	Americium
96	(247)	Cm	Curium
97	(247)	Bk	Berkelium
98	(251)	Cf	Californium
99	(252)	Es	Einsteinium
100	(257)	Fm	Fermium
101	(258)	Md	Mendelevium
102	(259)	No	Nobelium
103	(262)	Lr	Lawrencium