

Maquette : Nicolas Piroux
Composition et mise en page : Exegraph
Schémas : Rémi Picard
Assistante d'édition : Mélanie Billard

www.hachette-education.com

© HACHETTE LIVRE 2006, 43, quai de Grenelle, F 75905 Paris Cedex 15.
I.S.B.N. 2.01.13.5441.2

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés pour tous pays.

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes des articles L. 122-4 et L. 122-5, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et, d'autre part, que « les analyses et les courtes citations » dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite ».

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, sans autorisation de l'éditeur ou du Centre français de l'exploitation du droit de copie (20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris), constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

Avant-propos

Indications pour l'utilisation du livre du professeur

Les chapitres du livre du professeur présentent :

- Le rappel du programme (Bulletin Officiel hors série n° 4 du 30 août 2001) correspondant au chapitre, en indiquant les contenus, les compétences exigibles et les exemples d'activités, ainsi que les commentaires lorsque nous l'avons jugé utile ;
- la liste du matériel, des produits, des indications pour leur emploi en toute sécurité. L'usage du matériel déjà présent aujourd'hui dans les lycées a systématiquement été recherché lorsque c'était possible ;
- des commentaires sur le déroulement du chapitre permettant aux auteurs de préciser leurs choix pédagogiques et de donner toutes les indications nécessaires pour la réussite des expériences proposées ainsi que des explications théoriques complémentaires destinées aux professeurs. Les activités préparatoires proposées, les activités expérimentales illustrant le cours, le contenu et la place des séances de travaux pratiques, les activités documentaires proposées sont ainsi justifiées ;
- le corrigé complet des exercices du livre de l'élève ;
- une dizaine d'exercices complémentaires avec leurs solutions détaillées. La présentation de ces exercices permet leur photocopie pour usage direct ;
- de nombreuses références bibliographiques et documentaires (livres, revues, logiciels, cédérom, sites internet...).

Nous souhaitons par ce document, complément indispensable du livre de l'élève, apporter une aide efficace aux professeurs qui devront appliquer ce programme.

Comme pour le livre de l'élève, nous acceptons bien volontiers les critiques et remarques de nos collègues pour ce livre ; nous les en remercions par avance.

Les auteurs

Sommaire

Sommaire

1. La chimie : science de la nature et industrie	5
LA TRANSFORMATION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE EST-ELLE TOUJOURS RAPIDE ?	
2. Transformations lentes ou rapides	9
3. Suivi temporel d'une réaction chimique	19
4. Vitesse d'une réaction chimique	34
> Sujets BAC	48
LA TRANSFORMATION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE EST-ELLE TOUJOURS TOTALE ?	
5. L'équilibre chimique	50
6. Quotient de réaction ; constante d'équilibre	58
7. Constante d'acidité d'un couple acide / base	69
8. Titrages acido-basiques	80
> Sujets BAC	92
LE SENS SPONTANÉ D'ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME EST-IL PRÉVISIBLE ? PEUT-IL ÊTRE INVERSÉ ?	
9. Évolution spontanée d'un système	94
10. Les piles	106
11. Transformations forcées	121
> Sujets BAC	136
COMMENT CONTRÔLER LES TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE ?	
12. Synthèse et hydrolyse des esters	139
13. Estérification – hydrolyse : un équilibre chimique	152
14. Contrôle de l'évolution d'un système	163
> Sujets BAC	178

La chimie : science de la nature et industrie

chapitre

1

chimie

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

Introduction : les questions qui se posent au chimiste (1 H.C.E. : 1 Heure Classe Entière)

Objectifs

L'objectif de cette introduction est de faire apparaître aux élèves l'importance et la place des activités du chimiste dans le monde contemporain, au travers de leurs apprentissages antérieurs et de la perception qu'ils ont de la chimie dans leur environnement quotidien et dans l'industrie.

Il s'agit de leur faire prendre conscience des nombreuses questions auxquelles le chimiste est confronté. Certaines font l'objet du programme de la classe de Terminale S, à savoir comprendre les processus d'évolution des systèmes susceptibles de transformations chimiques, les contrôler, maîtriser les protocoles opératoires et disposer d'outils de mesure permettant de réaliser des « contrôles de qualité ».

Exemples d'activités

Film vidéo, analyse d'un article, intervention d'un chimiste en vue de permettre un questionnement sur la perception des activités du chimiste.

Contenus

- Inventorier les activités du chimiste et les enjeux de la chimie dans la société.
- Dégager quelques questions qui se posent au chimiste dans ses activités professionnelles.

Compétences exigibles

Aucun.

Commentaires

Le travail du chimiste dans le monde contemporain peut être classé par types d'activités, dont certaines ont déjà été vues par les élèves au laboratoire : extraire, identifier, analyser, créer, purifier, protéger, recycler, formuler, etc.

Il est envisagé dans cette introduction de dégager quelques préoccupations du chimiste dans la société à travers une réflexion sur le rendement, la durée de fabrication et donc les coûts de production en chimie industrielle (chimie lourde et chimie fine), les impacts sur l'environnement avec le recyclage et l'élimination des matériaux.

L'enseignant s'efforce d'organiser les réflexions et les réponses des élèves en les classifiant en vue de faire émerger les quatre questions que le programme explore :

- La transformation d'un système chimique est-elle toujours rapide ?
- La transformation d'un système chimique est-elle toujours totale ?
- Le sens spontané d'évolution d'un système est-il prévisible ? Et son corollaire, le sens d'évolution d'un système chimique peut-il être inversé ?
- Comment le chimiste contrôle-t-il les transformations de la matière ?

Après avoir donné des éléments de réponse aux trois premières questions, la dernière partie permet de montrer quelques exemples de stratégies mises en œuvre par le chimiste pour résoudre quelques-uns des problèmes qu'il rencontre ; les exemples de cette partie sont essentiellement pris en chimie organique.

Tout comme dans les classes de Seconde et de Première scientifique, l'entrée par l'expérience et le questionnement des élèves continue d'être privilégiée pour l'introduction de chaque nouveau concept.

Comme le proposent les commentaires du programme, ce chapitre a pour but de sensibiliser les élèves à la place de la chimie dans notre société, aux activités quotidiennes du chimiste et aux questions auxquelles celui-ci est confronté. Il permettra au professeur de présenter les quatre parties constituant le programme de chimie en Terminale.

Le chapitre, tel qu'il a été conçu, se découpe en quatre parties indépendantes :

- une double page qui sélectionne quelques domaines dans lesquels la chimie est incontournable ;
- une double page sur l'image de la chimie auprès du public ;
- une double page sur les activités du chimiste en laboratoire ;
- deux doubles pages sur les préoccupations du chimiste qui introduisent les quatre grands thèmes du programme de Terminale S.

Les domaines d'activités (entrée du chapitre)

Cette double page inclut la page d'entrée du chapitre. On peut y voir une mosaïque de photographies mettant en scène quelques domaines dans lesquels la chimie est présente : cosmétique, sport, alimentation, vêtements, pharmacie...

La page de droite détaille plus particulièrement quatre domaines d'activités : la santé, l'art, la beauté et l'agriculture. Elle est introduite par un texte de Peter ATKINS ; les molécules, donc la chimie, sont au cœur du monde qui nous entoure.

Le texte sur l'art montre un domaine dans lequel le grand public ne s'attend guère à trouver la chimie : la restauration d'œuvres d'art. La chimie est en effet présente de la réalisation de l'œuvre picturale (peinture, vernis, pigments...) à sa restauration.

Les textes sur la santé, la beauté et l'agriculture essaient de montrer les deux visages de la chimie : celle qui effraie et celle qui rend d'immenses services. Ils servent d'introduction au texte de la double page suivante. Le but est bien sûr de ne surtout pas stigmatiser la chimie. Les tristes images de catastrophes ou de guerres ne sont qu'une des facettes d'une autre réalité : la chimie qui progresse et qui sauve des vies.

Trois molécules sont représentées dans le bandeau dont deux sont citées dans les textes proposés sur la santé et la beauté. L'AZT est utilisé dans le traitement du SIDA ; la dihydroxyacétone est un des principes actifs des autobronzants. La nitroglycérine est un constituant de certains explosifs.

Les molécules représentées ne contiennent pas de doubles liaisons : cela peut être le prétexte avec les élèves de vérifier la valence de chaque atome engagé.

La chimie, entre passé et présent

Ce document est un extrait d'un texte écrit par Bernadette BENSAUDE-VINCENT dans le numéro spécial 280281 de l'Actualité chimique de novembre-décembre 2004 (dont nous recommandons la lecture) : « *le chimiste et le profane* ». Le texte intégral a été publié sous le titre : « *Chimie et société : des relations tumultueuses* ».

Bernadette BENSAUDE-VINCENT est professeur d'histoire et de philosophie des sciences à l'Université Paris X-Nanterre. Elle est l'auteur d'ouvrages sur l'histoire des sciences, dont le livre « *Faut-il avoir peur de la chimie ?* » paru en janvier 2005.

Le texte proposé dans le livre de Terminale part du constat suivant : la chimie fait peur et elle est perçue dans l'opinion publique comme dangereuse. Elle est accusée de tous les maux (pollution, odeur, enlaidissement du paysage...). Elle est associée aux usines et aux déchets. C'est sur elle que la crise de confiance du public envers la science semble se cristalliser.

Mais l'auteur pose la question suivante : est-ce la chimie qui est responsable ou est-ce le comportement de l'Homme ? La chimie n'est ni bonne, ni mauvaise : elle est ce que l'Homme en fait.

On ne peut pas mettre en cause « l'irrationalité du public », car trop de problèmes ont été mis en avant ces dernières années (catastrophes en série, scandales à répétitions, pollutions médiatisées...). Après l'enthousiasme de ces deux derniers siècles, les chimistes doivent désormais opérer avec prudence. Les solutions pour réconcilier le public et la chimie existent (biodegradabilité, tri sélectif, recyclage, choix de procédés plus sûrs, tests d'innocuité...), mais elles ont un prix. Les enjeux politiques, économiques, écologiques, éthiques et sociaux s'affrontent et l'on oppose malheureusement trop souvent les bénéfices des entreprises à la protection de l'environnement.

Nous avons voulu axer ce premier chapitre sur cette dualité, car elle mérite d'être abordée et discutée avec les élèves. On se situe à la frontière de la réflexion philosophique. Nous pensons en particulier que le précepte « *tout est chimique* », développé notamment dans le programme de Seconde, a peut-être l'effet inverse de l'impact positif recherché, car le mot « *chimie* » reste étroitement lié à « *risque* » dans l'imaginaire collectif. Les chimistes et le public n'entendent pas la même chose lorsque ce mot est prononcé. Expliquer que les espèces synthétiques ne sont pas plus mauvaises que les espèces naturelles ne peut pas convaincre les détracteurs et l'on frôle souvent le sophisme (et la mauvaise foi !) en disant que si tout est chimie et que la nature est bonne, alors la chimie est bonne.

Les activités du chimiste

Cette partie permet de revoir les techniques expérimentales étudiées dans les années antérieures.

Les élèves pourront utiliser les fiches techniques des pages 350 et 351 pour reconnaître le matériel utilisé au laboratoire.

Réponses aux questions

1. Entraînement à la vapeur et macération (extraction par solvant).
2. Support élévateur / chauffe-ballon / ballon / tête de colonne / thermomètre / réfrigérant / allonge coudée / éprouvette.
3. On la récupère par décantation.
4. On chauffe pour accélérer la réaction et on chauffe à reflux pour maintenir une température constante dans le milieu réactionnel et pour éviter la perte des espèces.
5. La distillation repose sur la différence de volatilité entre deux ou plusieurs espèces. La chromatographie repose sur la différence de solubilité des espèces avec la phase mobile et la différence d'affinité avec la phase fixe. L'identification avec le banc KOFLER repose sur une caractéristique physique : la température de fusion.
6. UV ; révélation chimique (permanganate de potassium, ninhydrine, vapeurs de diiode...).

Les préoccupations du chimiste

Les quatre préoccupations évoquées reprennent les quatre parties du programme. Nous avons préféré amener les élèves à se poser les questions énoncées dans le programme à partir de textes et non pas d'activités expérimentales. Nous avons opté pour cette approche, pensant que le professeur en ce début d'année, n'a que peu de temps à consacrer à cette introduction. Il peut être intéressant de donner ce travail à faire aux élèves à la maison et d'y consacrer un peu de temps en classe pour les corriger.

Nous nous sommes efforcés de nous placer sous l'angle environnemental afin d'habituer peu à peu les élèves à l'expression « *chimie verte* » et ce dans le même esprit que le texte présenté dans la deuxième double page. On qualifie de « *chimie verte* » l'ensemble des principes et des techniques qui ont pour but de réduire ou d'éliminer l'usage ou la formation de substances dangereuses et/ou toxiques lors de la conception, de la production et de l'utilisation des produits chimiques. Dans chaque texte, les mots-clés importants sont colorés en orange.

A. La transformation d'un système est-elle toujours rapide ?

La pollution par les matières plastiques est un fléau contre lequel la chimie a des solutions. À travers une réflexion sur la cinétique des dégradations, l'élève est amené à se poser quelques questions citoyennes.

Réponses aux questions

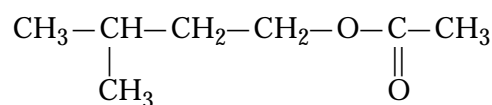
7. Les procédés de fabrication consomment de l'énergie : plus le temps de réaction est long, plus l'énergie consommée est grande. Il en est de même pour les déchets rejetés : plus leur temps de dégradation est important, plus la pollution engendrée perdure dans le temps.
8. Le consommateur peut se dire que, dans la mesure où les déchets sont biodégradables, ils peuvent les

rejeter dans la nature. La pollution risque donc d'augmenter, en particulier la pollution visuelle.

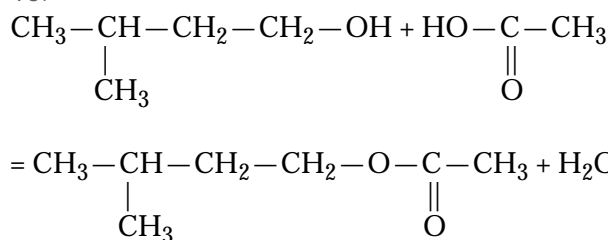
B. La transformation d'un système est-elle toujours totale ?

Nous avons choisi de montrer aux élèves que, dans la mesure où certaines réactions n'étaient pas totales (c'est-à-dire ne s'arrêtaient pas avec l'épuisement de l'un des réactifs, conformément à ce qu'ils ont appris dans les années antérieures), les chimistes devaient trouver des solutions (en améliorant notamment les procédés) pour arriver au produit attendu sans consommer plus d'énergie ni de réactifs et sans accroître la pollution inconsidérément.

9. Remarque préliminaire : le modèle moléculaire de la molécule ne fait pas apparaître la double liaison. Il appartient à l'élève de vérifier la valence des atomes.



- 10.



11. a. $m(\text{acide}) = 30,0 \text{ g}$ et $M(\text{acide}) = 60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, donc $n(\text{acide}) = n_0 = 0,500 \text{ mol}$;

$m(\text{alcool}) = 44,0 \text{ g}$ et $M(\text{alcool}) = 88,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, donc $n(\text{alcool}) = 0,500 \text{ mol} = n_0$.

- b. On obtient $n_f = \frac{43,0}{130,0} = 0,331 \text{ mol}$.

Le professeur, selon son envie, pourra ajouter par exemple ces questions :

- a. Si le rendement était de 100 %, quelle quantité n_f d'arôme devrait-on obtenir ? Retrouver la valeur du rendement indiqué dans le texte.
- b. Quelle quantité n_0 de réactifs faudrait-il utiliser pour synthétiser la quantité n_f d'éthanoate de 3-méthylbutyle avec un rendement de 66 % ?
- c. Expliquer alors l'avant dernier paragraphe du texte.

C. Le sens d'évolution d'un système peut-il être inversé ?

Ce texte fait le point sur la pile à combustible appelée parfois dans les médias, par abus de langage, moteur à hydrogène. Le professeur pourra faire remarquer à ses élèves qu'un moteur thermique à allumage (celui utilisé classiquement) peut brûler du dihydrogène pur après quelques modifications (soupapes, piston, allumage...). Les moteurs à « hydrogène » dont on parle actuellement sont en fait basés sur une pile à combustible qui transforme le dihydrogène et le dioxygène de l'air en

eau. De l'eau sort donc du pot d'échappement, mais ce n'est pas pour autant que l'on peut nommer ce moteur « moteur à eau » (car dans ce dernier, c'est l'eau que l'on consomme).

Dans une pile à combustible, le dihydrogène (peu présent sur Terre) doit être synthétisé, puis conditionné, transporté et stocké. Toutes ces étapes consomment de l'énergie, énergie qu'il faut prendre en compte dans le calcul du rendement et dans l'évaluation de la pollution. Des chercheurs ont comparé différentes technologies utilisées (essence, essence hybride, diesel, diesel hybride, hydrogène avec reformeur fixe, hydrogène avec reformeur embarqué). Ils ont mesuré l'impact de ces technologies sur l'environnement (consommation d'énergie au kilomètre parcouru et rejet de dioxyde de carbone). Il en ressort que les résultats ne sont pas en faveur de la pile à combustible pour le moment.

Ce texte a deux objectifs :

- montrer qu'un système peut être inversé sur l'exemple de la pile à combustible ;
- sensibiliser les élèves qu'une « vraie » démarche scientifique conduit à étudier tous les paramètres pouvant influencer sur le résultat. Si l'on ne considère que le rejet d'eau lors du fonctionnement de la voiture, il est évident que la pile à combustible est non polluante. Et c'est ce que les médias tendent à montrer. Malheureusement, il faut aussi tenir compte de la fabrication du véhicule, de la production du carburant, du fonctionnement et de l'entretien de la voiture.

Réponses aux questions

12. Réponse apportée dans le dernier paragraphe ci-dessus.
13. Les deux réactions sont inverses l'une de l'autre.

D. Comment le chimiste contrôle-t-il les transformations de la matière ?

On reste dans le domaine des carburants afin de faire le point sur les procédés de réduction de la pollution.

Le texte montre que l'amélioration de procédés permet de progresser sans cesse dans le contrôle des rejets ou la consommation d'énergie.

Réponses aux questions

14. Un catalyseur accélère une réaction chimique sans apparaître dans le bilan.
15. Voir le texte précédent.

Bibliographie

Ouvrages

- *Molécules au quotidien*, Peter ATKINS, Dunod.
- *Si la chimie m'était contée*, Paul ARNAUD, Belin.

Revue

- « Attention chimique ! Plaidoyer pour une autocritique de la communication de la chimie », EASTES, Richard EMMANUEL.
- « Chimie verte », *L'actualité chimique*, n°9, septembre 2001.
- « Le chimiste et le profane », *L'actualité chimique*, n°280281, novembre-décembre 2004.
- « La chimie, elle est partout ! », *Science et Vie Junior*, n° 60, avril 2005.
- *Sciences et Avenir*, n° 676, juin 2003.

Sites Internet

- www.cite-sciences.fr
- www.sfc.fr
- www1.environnement.gouv.fr
- www.cnrs.fr
- www.lemonde.fr
- www.christophe-lepetit.com
(dossier sur Entomed « *les activités du chimiste* »)

Transformations lentes ou rapides

chapitre

2
chimie

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

A. La transformation d'un système chimique est-elle toujours rapide ? (2 T.P., 9 H.C.E.)

Objectifs

L'objectif de cette partie consiste à sensibiliser l'élève à l'importance du paramètre temps en chimie. Les transformations chimiques ne sont pas toutes rapides, comme cela a été envisagé jusqu'à présent ; elles peuvent même être très lentes. Il est parfois souhaitable d'accélérer ces transformations, par exemple quand on veut optimiser le coût ou réduire la durée des synthèses chimiques, ou bien lorsqu'il s'agit d'éliminer des matériaux usés. Il est parfois souhaitable de les ralentir, par exemple dans le but de conserver des aliments ou d'éviter les phénomènes de corrosion. Il est possible d'intervenir sur différents facteurs, tels que la température ou la concentration des réactifs, introduits expérimentalement, puis interprétés à l'aide d'un modèle microscopique.

Contenus

1. Transformations lentes et rapides

- Mise en évidence expérimentale de transformations lentes et rapides.
- Mise en évidence expérimentale des facteurs cinétiques : température et concentration des réactifs.
- Rappels sur les couples oxydant/réducteur et sur l'écriture des équations de réactions d'oxydoréduction.

Compétences exigibles

- Écrire l'équation de la réaction associée à une transformation d'oxydoréduction et identifier dans cette équation les deux couples mis en jeu.
- Définir un oxydant et un réducteur.
- Montrer, à partir de résultats expérimentaux, l'influence des facteurs cinétiques sur la vitesse de réaction.

Exemples d'activités

- *Expériences mettant en évidence qualitativement des transformations lentes et rapides et les facteurs cinétiques, température et concentration des réactifs, à l'aide :*
 - d'observations visuelles : $H_2O_2 + I^-$ et $S_2O_3^{2-} + H^+$, tests caractéristiques utilisant le réactif de Fehling et le réactif de Tollens, par exemple ;
 - d'un capteur de pression, d'une balance, d'un conductimètre, etc.
- Illustrations dans la vie courante : cuisson à l'autocuiseur, conservation des aliments par le froid, etc.

Commentaires

Les qualificatifs « lent » et « rapide » n'ont pas de valeur absolue. Ils dépendent de la question que l'on se pose sur le système, et de l'instrumentation utilisée pour y répondre. Si l'on se contente d'un suivi à l'œil, des modifications de couleurs ou d'aspect s'effectuant à l'échelle du dixième de seconde (durée de la persistance rétinienne) paraîtront quasi instantanées. Cette échelle de temps serait en revanche inadaptée si l'on s'intéressait aux mécanismes réactionnels. De façon générale, la résolution en temps d'une évolution suppose que le temps de réponse de l'instrument d'analyse soit petit par rapport au temps de relaxation du système vers l'état final.

Matériel

Activités préparatoires

A. Tous les systèmes évoluent-ils à la même vitesse ?

- Deux béchers de 50 mL.
- Deux éprouvettes graduées de 10 mL.
- Deux pipettes graduées de 5 mL.
- Une solution de dioxyde de soufre SO_2 (aq) à $0,3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
- Une solution d'acide oxalique à $0,3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
- Une solution acidifiée de permanganate de potassium à $0,02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

B. Comment repérer l'équivalence lors d'un titrage ?

- Deux béchers de 50 mL.
- Un erlenmeyer de 100 mL.
- Une pipette jaugée de 10 mL.
- Un pipeteur.
- Une burette graduée de 25 mL.
- Un agitateur magnétique et un barreau aimanté.
- Un support et deux pinces.
- Une solution de Lugol (préparation pharmaceutique).
- Une solution de thiosulfate de sodium à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Du thiodène ou de l'empois d'amidon.

Cours

> Activité 1

- Deux tubes à essai.
- Un bouchon adapté aux tubes.
- Deux pipettes simples.
- Une solution de chlorure de fer (III) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'iodure de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Cyclohexane.

> Activité 3

- Trois béchers de 50 mL.
- Trois burettes graduées.
- Eau distillée.
- Une solution de permanganate de potassium à $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acide oxalique à $0,500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Un chronomètre.

> Activité 4

- Un bain-marie.
- Un thermomètre.
- Deux béchers de 50 mL.
- Une burette graduée.
- Une pipette jaugée de 10 mL.
- Une solution d'acide oxalique à $0,500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de permanganate de potassium à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Rechercher et expérimenter

Influence des concentrations en ions iodure et de l'eau oxygénée

Pour chaque binôme :

- Quatre tubes à essai.
- Deux burettes graduées.
- Une pipette graduée de 10 mL.
- Trois béchers de 100 mL.
- Trois béchers de 50 mL.
- Eau distillée.
- Une solution d'iodure de potassium à $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'eau oxygénée à $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Un chronomètre.

Influence de la température

Pour chaque binôme :

- Un bain-marie.
- Un thermomètre.
- Quatre béchers de 50 mL.
- Une solution d'iodure de potassium à $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'eau oxygénée à $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

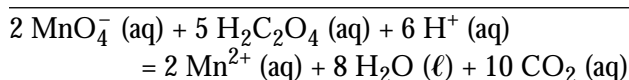
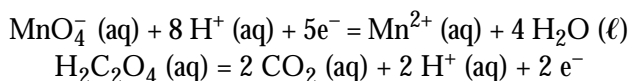
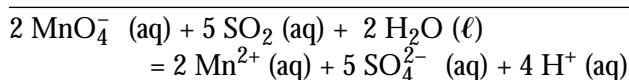
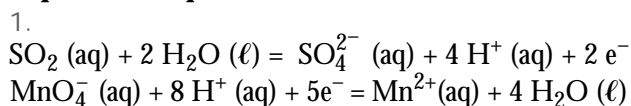
Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

A. Tous les systèmes évoluent-ils à la même vitesse ?

L'activité préparatoire A montre que deux systèmes n'évoluent pas à la même vitesse. Nous avons choisi deux réactions mettant en jeu une même solution de permanganate de potassium. L'une est lente (avec l'acide oxalique) ; l'autre est rapide (avec le dioxyde de soufre).

Réponses aux questions

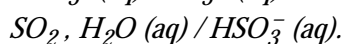
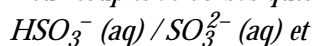


2. Celle avec le dioxyde de soufre est rapide ; celle avec l'acide oxalique est lente.

Si le professeur souhaite introduire l'acido-basicité, il lui est possible de remplacer « solution de dioxyde de soufre » par « solution de sulfite de sodium ». Il posera alors la première question suivante :

En milieu acide, les ions sulfite $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$ se transforment en dioxyde de soufre SO_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$.

Deux couples acido-basiques sont mis en jeu :



Écrire les demi-équations relatives à chaque couple.

En déduire l'équation de la réaction acido-basique.

B. Comment repérer l'équivalence lors d'un titrage ?

L'activité préparatoire B est un dosage iodométrique avec indicateur (ce dosage a été déjà réalisé en classe de Première S).

Le Lugol est une préparation antiseptique achetée en pharmacie. C'est une solution aqueuse d'iode de potassium à $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\approx 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) contenant $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\approx 0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de diiode. Le diiode I_2 se trouve en fait sous la forme d'ions triiodure I_3^- (aq) qui donnent la couleur brune au mélange.

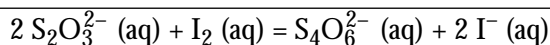
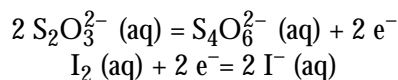
La disparition progressive de la couleur jaune-orange de la solution titrée ne permet pas de bien repérer l'instant où cette coloration disparaît totalement. On utilise alors du thiodène ou de l'empois d'amidon.

La coloration observée, lorsqu'on ajoute de l'empois d'amidon dans une solution de diiode, est due à la formation d'un complexe entre la molécule de diiode et l'amidon. Celui-ci est un polymère du glucose constitué de deux types de chaînes : l'amylose, à chaîne linéaire, et l'amylopectine, à chaîne ramifiée. Ces chaînes s'enroulent en hélice et les molécules de diiode pénètrent à l'intérieur de ces hélices. On peut observer une coloration marron au lieu de la coloration bleu-noir attendue : cela dépend de la longueur des chaînes du polymère.

Toutefois, il est indispensable, afin de ne pas fausser la valeur du volume versé à l'équivalence, d'ajouter l'empois d'amidon lorsqu'on se rapproche de l'équivalence (et non pas au début du dosage) : en effet, dans le cas contraire, du diiode serait prisonnier de l'empois d'amidon et risquerait de ne pas être titré. Il faut donc demander aux élèves de réaliser deux dosages : l'un rapide pour lequel les élèves notent le volume versé à l'équivalence, puis un dosage précis où ils versent la solution titrante à la burette jusqu'à $V_E - 2 \text{ mL}$, en ajoutant l'empois d'amidon à ce moment-là.

Réponses aux questions

1.



2. Après avoir construit un tableau d'avancement, on trouve :

$$C_1 \cdot V_1 - x_E = 0 ;$$

$$C_2 \cdot V_{2E} - 2 x_E = 0 ;$$

$$\text{d'où : } C_1 \cdot V_1 = \frac{C_2 \cdot V_{2E}}{2} .$$

Cours

1. Qu'est-ce qu'une réaction d'oxydoréduction ?

Ce paragraphe est une révision de Première S sur la notion de couple oxydant/réducteur.

L'exercice d'entraînement est une réponse à l'*activité préparatoire A*.

Nous avons choisi volontairement de noter toutes les réactions avec le signe « égal » au lieu de la simple flèche. En ce début d'année, les élèves de Terminale S ne connaissent que des réactions totales évoquées depuis la classe de Seconde. En effet, jusqu'ici, la totalité des transformations traditionnellement étudiées jusqu'en classe de Première se sont achevées lors de la

disparition d'une des espèces chimiques initialement présentes. La flèche simple permettait de donner du sens physique à la notion d'avancement.

Nous aurions pu garder le symbolisme de la simple flèche jusqu'à ce que la notion d'équilibre chimique soit introduite au *chapitre 5*. Toutefois, pour habituer les élèves à cette écriture, aujourd'hui couramment utilisée en chimie, nous avons préféré l'introduire dès ce deuxième chapitre. Pour justifier ce choix aux élèves, on pourra dire, en première approche, que le bilan de matière et de charge explique en partie cette écriture.

L'I.U.P.A.C. recommande d'utiliser le signe = pour exprimer la relation stœchiométrique qui ne présuppose pas dans quelle direction le système évolue.

2. Comment distinguer une transformation rapide d'une transformation lente ?

Ce paragraphe reprend et explique l'*activité préparatoire A*.

Nous avons choisi, pour amener la notion de réaction lente ou rapide, de ne faire réfléchir les élèves que sur des transformations mettant en jeu les ions permanganate et ce, dans un souci de simplification.

Il peut être utile, en anticipant sur le *chapitre 9*, de préciser qu'il existe des systèmes stables dans lesquels aucune réaction ne peut se produire. On pourra également signaler que les systèmes chimiques cinétiquement inertes sont très fréquents en oxydoréduction (permanganate de potassium, eau de chlore, eau de Javel...).

3. Comment déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution ?

Ce paragraphe sur les titrages, iodométriques en particulier, a été placé dans ce chapitre pour deux raisons :

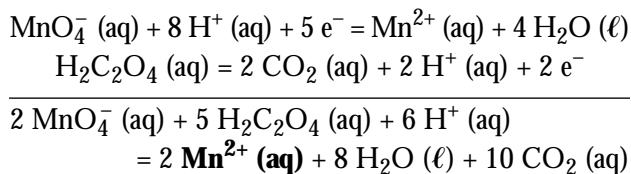
– il s'agit d'une révision de Première S et, afin de ne pas alourdir le chapitre suivant, nous avons préféré le réintroduire ici « en douceur » ;

– cela permet d'introduire une autre propriété inhérente à un titrage : la réaction de titrage doit être « rapide ». Jusqu'en Première S, on ne pouvait donner que la condition « unique », puisque les élèves n'avaient pas de notion de cinétique (« rapide »), ni celle d'équilibre (« totale »).

4. Comment accélérer ou ralentir une transformation chimique ?

Nous avons choisi, pour traiter ce paragraphe, de faire encore réfléchir les élèves sur une transformation mettant en jeu les ions permanganate. Nous avons fait ce choix dans un souci d'unité, même s'il est bien évident que la réaction avec l'acide oxalique est autocatalytique. Mais cet aspect ne nous intéresse pas dans ce cas et ne perturbe pas l'exploitation des manipulations. La dernière phrase du *paragraphe 4.1* rend compte, pour le professeur, de ce phénomène d'autocatalyse (« *En général, cette vitesse est indépendante des concentrations en produits de la réaction* »).

Les ions manganèse Mn^{2+} (aq) sont des catalyseurs de la réduction des ions permanganate MnO_4^- (aq) par l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (aq). Ces ions sont en même temps le produit de la réaction (la réaction fabrique donc son propre catalyseur) :



Dans une autocatalyse, deux facteurs agissent en sens inverse :

– d'une part, l'augmentation de la concentration du catalyseur tend à accroître la vitesse de disparition des réactifs ;

– d'autre part, la diminution de la concentration des réactifs consommés tend à faire diminuer cette même vitesse.

Il en résulte que dans un premier temps, la réaction s'accélère (l'effet catalytique est important). Dans un second temps, on observe une décélération (l'effet dominant est la diminution de la concentration des réactifs).

Les temps de décoloration proposés correspondent à la disparition de la teinte rose des ions permanganate. La solution ne sera alors pas incolore (très légèrement jaune) : cette couleur est liée à la présence d'intermédiaires réactionnels (voir article du BUP cité en référence).

Cette expérience est délicate à mettre en œuvre : il est indispensable de respecter les concentrations et les volumes donnés dans le protocole, sinon, l'expérience conduit aux résultats inverses de ceux attendus (diminution de la vitesse avec augmentation des réactifs). Effectivement, l'effet de la concentration initiale en acide oxalique est inhabituel : pour des concentrations proches de celles du rapport stœchiométrique correspondant à l'équation de la réaction ci-dessus, la vitesse de décoloration du permanganate est ralentie quand la concentration initiale en acide oxalique augmente. Cela correspond à un effet d'inhibition. En revanche, pour des concentrations initiales élevées, la vitesse de la réaction augmente avec la concentration initiale d'acide oxalique. Dans ce cas, c'est la teinte jaune paille qui subsiste plusieurs minutes après que le permanganate ait entièrement disparu.

Rechercher et expérimenter

1. Quelles sont les causes de la lente dégradation des papyrus ?

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

1. *Scribes* : hommes dont le métier était d'écrire à la main.

Macromolécule : assemblage (en général par polymérisation) d'un très grand nombre de molécules engendrant une molécule ayant une masse molaire moléculaire élevée. L'assemblage de macromolécules donne une chaîne macromoléculaire.

Photo-oxydation : oxydation réalisée grâce à la lumière.

2. *Papyrus* : c'est une plante (atteignant parfois 5 à 6 m de hauteur) qui avait de nombreuses fonctions dans la vie quotidienne des Égyptiens. Sa tige pouvait être utilisée pour la fabrication d'objets très divers, comme des tapis, des sandales ou des bateaux ; sa racine était employée comme combustible. Sa tige était découpée en sections de taille homogène et à la longueur voulue, entre 35 et 45 cm. Chaque morceau était ensuite écorcé minutieusement et découpé en bandes, que l'on trempait dans l'eau durant environ une heure. Puis, une première série de bandes verticales, selon le format souhaité, étaient juxtaposées pour constituer la couche inférieure de renforcement (les bandes devaient être aussi jointives que possible). Une deuxième série de bandes horizontales de 10 à 20 cm, posées perpendiculairement à la première, formaient la seconde couche destinée à recevoir l'écriture. Enfin, l'ensemble était pressé jusqu'au séchage complet de la feuille ainsi formée. L'action de la presse suffisait pour faire adhérer les deux couches de papyrus : l'ajout d'une colle était donc inutile.

3. *Lignine* : macromolécule complexe, hautement polymérisée, imprégnant les parois celluloseuses des cellules des tissus lignifiés. La lignine se trouve principalement localisée dans les structures intercellulaires et fournit la cohésion aux matériaux ligneux. Elle leur confère une résistance mécanique accrue, mais limitant leur élasticité. La lignine représente environ 25 % du poids du bois sec.

4. *Oxydation* : perte d'un ou plusieurs électrons par une espèce.

II. Exploitation du texte

1. Groupe hydroxyle : $-\text{OH}$

2. $R-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = R-\text{CO}_2\text{H} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$

3. En phase aqueuse, les espèces sont solubilisées et entrent plus facilement en contact.

4. Elle accélère le vieillissement.

5. Enfermé dans une enceinte contenant diverses concentrations d'oxydes d'azote ou de soufre, le papyrus vieillit plus ou moins vite.

2. Comment étudier l'influence des facteurs cinétiques ?

La solution d'eau oxygénée n'est pas stable et doit être fraîchement préparée.

Des systèmes sont constitués en mélangeant trois réactifs : I^- (aq), H_2O_2 (aq) et H^+ (aq). Deux des trois réactifs gardent la même concentration initiale : la concentration du troisième est variable.

Réponses aux questions

1.

Bécher	A	B	C
V(I ⁻) (mL)	30	15	5
[I ⁻] ₀ (mol · L ⁻¹)	0,24	0,12	0,040
V(H ₂ O ₂) (mL)	15	15	15
[H ₂ O ₂] ₀ (mol · L ⁻¹)	0,015	0,015	0,015
V(H ₂ SO ₄) (mL)	5	5	5
[H ⁺] ₀ (mol · L ⁻¹)	0,20	0,20	0,20
V(H ₂ O) (mL)	0	15	25
t _F (min)	3	10	37

2. Les vitesses sont différentes.

3. L'eau oxygénée est le réactif limitant dans chaque cas.

$$n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 15 \times 10^{-3} \times 0,050 = 7,5 \times 10^{-4} \text{ mol ;}$$

$$\text{donc } n_f(\text{I}_2) = 7,5 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

4. L'état final est le même : seules les vitesses pour atteindre l'état final ont été différentes.

5.

Bécher	D
V(I ⁻) (mL)	15
[I ⁻] ₀ (mol · L ⁻¹)	0,12
V(H ₂ O ₂) (mL)	30
[H ₂ O ₂] ₀ (mol · L ⁻¹)	0,030
V(H ₂ SO ₄) (mL)	5
[H ⁺] ₀ (mol · L ⁻¹)	0,20
V(H ₂ O) (mL)	0
t _F (min)	3,5

6. On le compare avec le mélange B : la durée pour atteindre l'état final est plus petite pour une concentration en eau oxygénée plus grande.

7. Le système au bain-marie évolue plus rapidement.

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

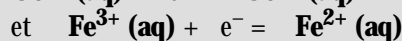
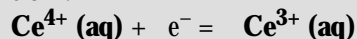
1. 1. Parmi les réactifs, l'oxydant est l'ion **Ce⁴⁺ (aq)**, car il **capte** un électron.

L'ion **Fe²⁺ (aq)** est le réducteur, car il **cède** un électron.

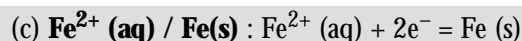
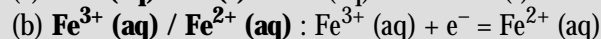
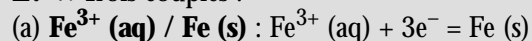
2. Les couples d'oxydoréduction mis en présence sont donc :

Ce⁴⁺ (aq) / Ce³⁺ (aq) et **Fe³⁺ (aq) / Fe²⁺ (aq)**.

Ils vérifient les deux demi-équations d'oxydoréduction :



2. 1. Trois couples :



2. L'ion Fe³⁺ est oxydant dans les couples (a) et (b).

L'ion Fe²⁺ est oxydant dans (c) mais réducteur dans (b) : c'est un ampholyte d'oxydoréduction.

3. Rapides : **b.** et **c.** ; lentes : **a.** ; infiniment lentes : **d.**

4. **a.** Faux : il existe des réactions rapides.

b. Vrai.

c. Vrai.

5. **a.** Faux. Il peut être contenu dans l'erenmeyer.

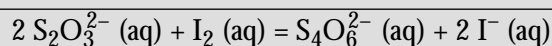
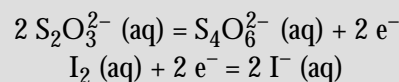
b. Vrai.

c. Faux. Tout dépend de la stoechiométrie de la réaction.

d. Vrai.

e. Vrai.

6. 1.



2. L'équivalence est signalée par la disparition de la couleur bleue que prend la solution contenant des molécules I₂ en présence d'empois d'amidon ou de thiodène.

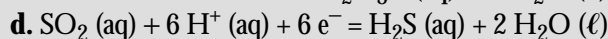
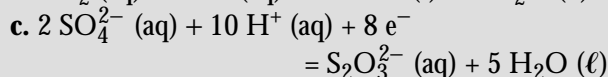
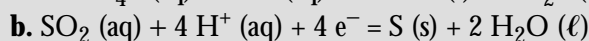
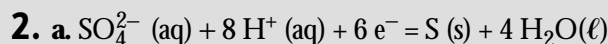
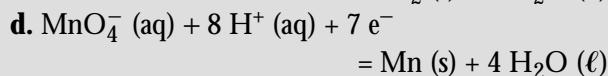
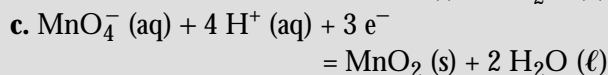
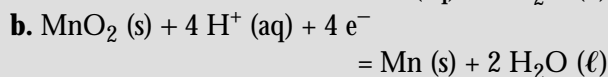
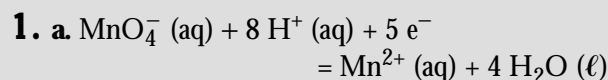
$$3. n_f(\text{I}_2) = \frac{n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}$$

7. 1. Cette opération permet de porter le mélange à sa température d'ébullition tout en permettant que les réactifs restent en contact : elle accélère donc la réaction.

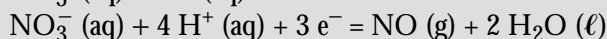
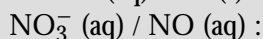
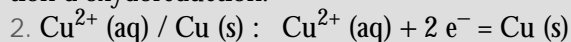
2. La température est le facteur cinétique.

8. La dilution du milieu réactionnel diminue les concentrations des réactifs (et des produits) ; l'eau glacée diminue la température du milieu réactionnel : ces deux facteurs diminuent la vitesse d'évolution du système.

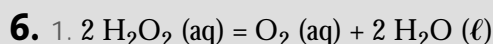
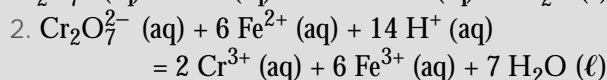
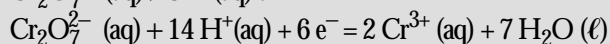
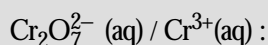
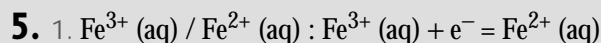
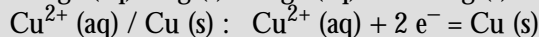
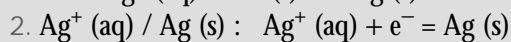
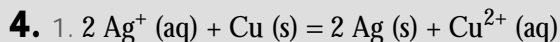
Exercices



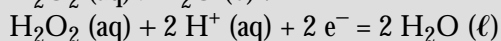
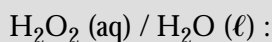
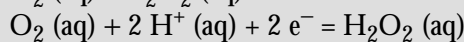
3. 1. Le passage de Cu (s) à Cu²⁺ (aq) met en jeu deux électrons ; la réaction globale est donc une réaction d'oxydoréduction.



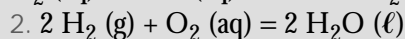
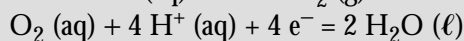
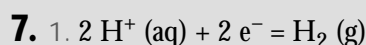
3. Cu (s) est le réducteur et les ions NO₃⁻ (aq) sont les oxydants.



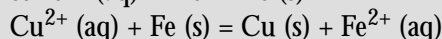
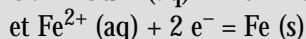
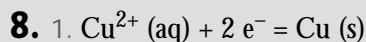
2. L'eau oxygénée est à la fois oxydée et réduite :
H₂O₂ (aq) + H₂O₂ (aq) = O₂ (aq) + 2 H₂O (ℓ)



3. La réaction est infiniment lente.



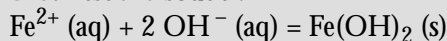
3. Elle est instantanée.



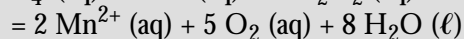
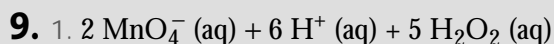
2. **a.** On observe un dépôt rouge de Cu (s) sur la limaille de fer et une décoloration de la solution.

b. Réaction lente.

3. **a.** Test à la soude :



b. Rapide.

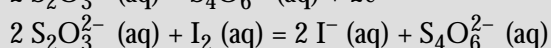
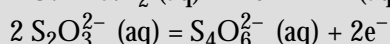
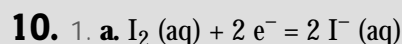


2. Décoloration de la solution violette.

3. $\frac{C \cdot V}{5} = \frac{C' \cdot V'_E}{2}$; d'où :

$$C = \frac{5 \times C' \times V'_E}{2 \times V} = \frac{5 \times 0,010 \times 16,8}{2 \times 20,0}$$

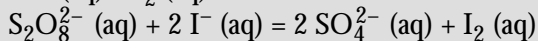
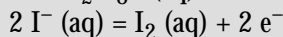
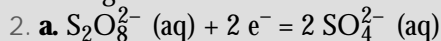
$$= 0,021 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



b. La coloration brune due au diiode disparaît.

c. Oui.

d. Changement de coloration.



b. Il apparaît du diiode qui donne une coloration brune à la solution (les autres espèces sont incolores).

c. Non, car cette réaction est lente.

11. 1. L'aldéhyde, qui a un caractère réducteur.

2. La température.

12. 1. Le diiode formé donne sa couleur brune à la solution.

2. **a.** Pour avoir le même volume de solution.

b. Tube A : [H₂O₂]₀ = 9,0 mmol · L⁻¹ ;

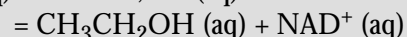
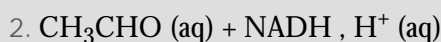
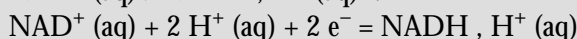
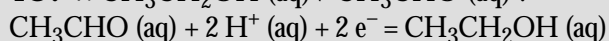
tube B : [H₂O₂]₀ = 15,0 mmol · L⁻¹ ;

tube C : [H₂O₂]₀ = 27,0 mmol · L⁻¹ ;

[I⁻]₀ = 0,12 mol · L⁻¹.

c. La vitesse de diiode augmente quand la concentration en eau oxygénée augmente.

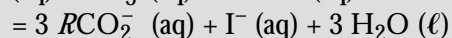
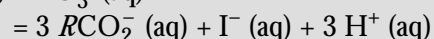
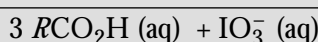
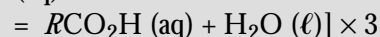
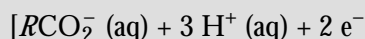
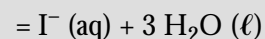
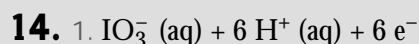
13. 1. CH₃CH₂OH (aq) / CH₃CHO (aq) :



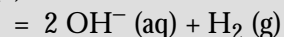
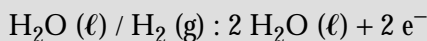
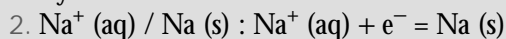
3. Il s'agit d'une réduction.

4. La fermentation est une réaction infiniment lente.

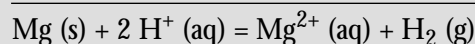
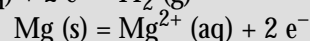
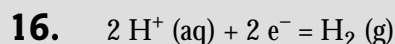
5. Plus rapide en plein soleil.



15. 1. Le passage de Na (s) à Na⁺ (aq) met en jeu 1 électron ; la réaction globale est donc une réaction d'oxydoréduction.



3. Na (s) est le réducteur et l'eau est l'oxydant.



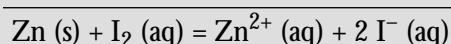
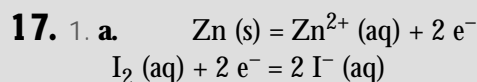
$$n_0(\text{Mg}) = \frac{33,0}{24,3} = 1,36 \text{ mmol (réactif limitant) ;}$$

$$n_0(\text{H}^+) = 10,0 \times 1,0 = 10,0 \text{ mmol ;}$$

$$n_f(\text{H}_2) = x = n_0(\text{Mg}) = 1,36 \text{ mmol ; donc}$$

$$V_f(\text{H}_2) = n_f(\text{H}_2) \cdot V_m = 1,36 \times 24,3 = 33,0 \text{ mL.}$$

La réaction n'est donc pas terminée
(31,0 mL < 33,0 mL).



b. La coloration brune du diode s'atténue au cours du temps. La masse de zinc diminue.

2. **a.** C'est un facteur cinétique.

b. Le zinc étant en large excès, $\text{I}_2 \text{ (aq)}$ est le réactif limitant ; il doit donc disparaître entièrement en fin de réaction.

c. $n_{\text{I}^{-}} = 2 n_0(\text{I}_2) = C_0 \cdot V_0 = 0,020 \times 50,0 = 1,0 \text{ mmol}$;

$$[\text{I}^{-}]_{\text{f}} = \frac{n_{\text{I}^{-}}}{V_0} = \frac{1,0}{50,0} = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 20,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{I}^{-}]_{800} = \frac{2 n_{800}(\text{I}_2)}{V_0} = 2 \times [\text{I}_2]_{800} = 2 \times 2,0$$

$$= 4,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$\frac{[\text{I}^{-}]_{\text{f}}}{[\text{I}^{-}]_{800}} = \frac{20,0}{4,0} = 5.$$

3. **a.** La solution est diluée deux fois :

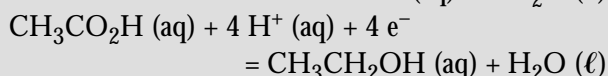
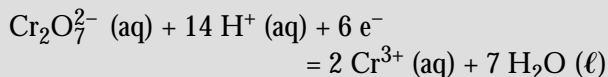
$$C'_0 = \frac{C_0}{2} = \frac{0,020}{2} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b. La concentration diminue : la vitesse d'évolution diminue également.

4. Non : la température est un facteur cinétique.

18. Afin de déterminer l'alcoolémie, on fait réagir l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH (aq)}$ avec les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ (aq)}$.

1. Les demi-équations d'oxydoréduction mises en jeu dans la transformation sont :



a. Quel est l'oxydant dans la première demi-équation ? Justifier.

b. Quel est le réducteur dans la deuxième demi-équation ? Justifier.

2. Donner l'équation de la réaction.

3. Quel est le nom de l'espèce issue de la transformation de l'éthanol ?

4. **a.** Donner le nom du groupe caractéristique contenu dans l'éthanol.

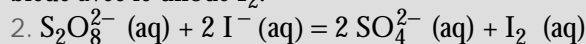
b. Même question pour le produit d'oxydation de l'éthanol.

5. Les solutions aqueuses contenant des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ (aq)}$ sont orangées et celles contenant des ions chrome $\text{Cr}^{3+} \text{ (aq)}$ sont vertes.

a. Quelle est l'évolution de la couleur du mélange ?

b. À quelle condition un alcootest est positif ?

19. 1. L'empois d'amidon donne une coloration bleue avec le diiode I_2 .



3. **a.** En utilisant des béchers identiques pour un même volume de solutions, on peut considérer que la disparition de la coloration bleue a lieu dans les mêmes conditions : on estime de la même façon Δt .

b. $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_i \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1})$ 1 : 8,9 ; 2 : 7,1 ; 3 : 5,3 ; 4 : 3,6 ; 5 : 1,8.

c. Le facteur cinétique mis en évidence est la concentration initiale en ions peroxydisulfate.

d. Δt . $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_i$: 1 : 881 ; 2 : 845 ; 3 : 848 ; 4 : 896 ; 5 : 947.

La durée nécessaire pour former une quantité donnée de diiode est pratiquement inversement proportionnelle à la concentration initiale en ions peroxydisulfate.

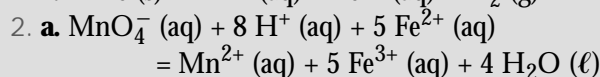
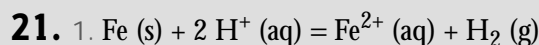
20. 1. L'observation permet la comparaison des concentrations instantanées en diiode dans les deux mélanges.

Les deux mélanges contiennent les mêmes réactifs et sont à la même température : ils ne diffèrent que par les concentrations initiales en réactifs. Dans la solution diluée, les concentrations de tous les réactifs ont été divisées par 3 par rapport à la solution initiale : l'expérience met donc en évidence le rôle des concentrations en réactifs.

2. Si la dilution était effectuée avec de l'eau glacée, la différence de coloration entre les deux mélanges serait plus grande que dans l'expérience précédente, car la diminution de température et la dilution tendent toutes deux à ralentir la réaction.

3. Si la dilution est effectuée avec de l'eau chaude, les deux facteurs cinétiques (augmentation de température et dilution) agissent en sens inverse : comme on ne sait pas quel est l'effet prépondérant, il n'est pas possible de répondre.

4. Dans les deux mélanges, H_2O_2 constitue le réactif limitant, mais $[\text{H}_2\text{O}_2]_{iA} = 3 [\text{H}_2\text{O}_2]_{iB}$. La réaction étant totale, dans l'état final, on aura $[\text{I}_2]_{iA} = 3 [\text{I}_2]_{iB}$ et leurs colorations différeront.



b. La coloration rose persistante signale l'équivalence ;

$$\text{on a alors : } \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{5} = n_{\text{éq}}(\text{MnO}_4^{-}) ;$$

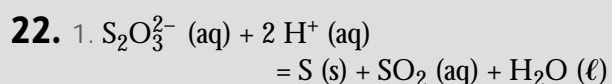
$$\text{soit : } n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot C_2 \cdot V_{2\text{éq}} = 1,68 \text{ mmol.}$$

Cette quantité est le 1/100^e de celle du métal fer contenu dans l'échantillon de fonte :

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 0,168 \text{ mol.}$$

$$3. m(\text{Fe}) = 0,168 \times 55,8 = 9,37 \text{ g.}$$

$$\% \text{ Fe} = \frac{9,37}{10} = 0,937 = 93,7 \%$$



2. Elle dépend des cinq paramètres.
3. a. Pour estimer de la même façon la durée de l'opacification.

b.

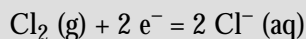
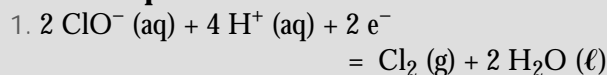
V_1 (mL)	40,0	20,0	10,0	5,0
V_2 (mL)	10,0	10,0	10,0	10,0
V_3 (mL)	0	20,0	30,0	35,0
$[H^+]_i$ (mmol · L ⁻¹)	800	400	200	100
$[S_2O_3^{2-}]_I$ (mmol · L ⁻¹)	40	40	40	40

c. $S_2O_3^{2-}$ (aq).

d. Le réactif limitant est l'ion thiosulfate, mais le réactif dont l'influence est étudiée est l'ion H^+ (aq).

e. On observe que t_d est d'autant plus faible que $[H^+]_0$ est grand : la vitesse d'évolution croît quand $[H^+]_0$ croît.

23. A. Préparation d'une solution d'eau de Javel



2. Oxydant : ClO^- (aq) ; réducteur : Cl^- (aq).

3. a. 48 L.

$$b. n(\text{Cl}_2) = \frac{\text{°Chl}}{V_m} = \frac{48}{22,7} = 2,1 \text{ mol ;}$$

$$n(\text{ClO}^-) = n(\text{Cl}_2) = 2,1 \text{ mol.}$$

$$\text{Donc : } [\text{ClO}^-] = 2,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; [\text{Cl}^-] = 2,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

B. Vieillessement de la solution

1. a. La température.

b. Oui : la décomposition sera d'autant moins rapide.

c. La concentration est un facteur cinétique.

2. a. b. La lumière est un facteur cinétique.

c. À conserver à l'abri de la lumière.

3. H_3O^+ (aq) est un acide dans le couple H_3O^+ (aq) / H_2O (ℓ).

Exercices complémentaires

Énoncés

1. Oxydant ou réducteur

1. Reconnaître, parmi les espèces suivantes, les oxydants et les réducteurs :

a. H^+ (aq) ; b. Zn (s) ; c. Cl^- (aq) ; d. Cu^{2+} (aq)

e. H_2 (g) ; f. Cu (s) ; g. Cl_2 (g) ; h. Zn^{2+} (aq).

2. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.

2. L'élément azote

Établir les demi-équations d'oxydoréduction des couples suivants :

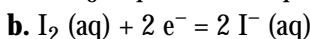
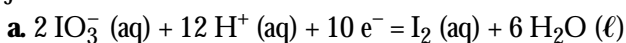
a. NO_3^- (aq) / N_2 (g) ; b. N_2 (g) / NH_4^+ (aq) ;

c. NO_3^- (aq) / NH_4^+ (aq) ; d. NO_3^- (aq) / NO (g).

3. Amphotérisation de l'iode

En milieu acide, les ions iodure I^- (aq) réagissent avec les ions iodate IO_3^- (aq) pour donner du diiode I_2 (aq). Toutes les espèces sont incolores sauf le diiode.

1. Établir l'équation de la réaction mise en œuvre connaissant les demi-équations d'oxydoréduction mises en jeu :



2. Comment met-on en évidence son déroulement ?

4. Réaction amphotérique

L'action de l'ozone sur le dioxyde de soufre dissous dans les gouttes d'eau en suspension dans l'atmosphère fournit de l'acide sulfurique et du dioxygène : c'est l'une des causes des pluies acides.

1. Quels sont les couples oxydant / réducteur mis en jeu ? Écrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes.

2. Établir l'équation de cette réaction.

5. Dosage d'oxydoréduction

D'après concours, Nantes 2005.

On dispose d'une solution de permanganate de potassium K^+ (aq) + MnO_4^- (aq) de concentration molaire C_0 inconnue.

On prépare une solution incolore d'acide oxalique en dissolvant 5,0 g du solide cristallisé $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 100 mL d'eau distillée.

On titre alors à chaud $V_0 = 10,0$ mL de la solution de permanganate de potassium par la solution d'acide oxalique acidifiée.

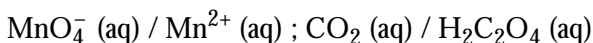
1. Écrire l'équation de la réaction de titrage.

2. Déterminer la concentration molaire C_1 de la solution d'acide oxalique.

3. Comment repère-t-on l'équivalence du titrage ?

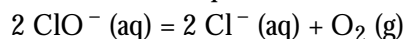
4. Le volume versé à l'équivalence est égal à 12,0 mL. Déterminer la concentration molaire C_0 de la solution de permanganate de potassium.

Données :



6. Stabilité de solutions aqueuses d'hypochlorite

1. Les solutions d'hypochlorite de sodium se décomposent selon la réaction d'équation :



Montrer que cette réaction est une réaction d'oxydoréduction ; écrire les demi-équations des couples mis en jeu.

2. En fait, sauf en présence de certains oxydes (MnO_2 , NiO_2 ...) ou sous l'action de la lumière, aucun dégagement de dioxygène n'est perceptible.

Comment peut-on qualifier le déroulement de la réaction précédente ?

7. Dosage de l'étain

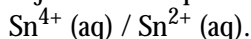
On dispose d'une solution contenant des ions Sn^{2+} , de concentration inconnue C_1 à déterminer. Le mode opératoire proposé est décrit ci-dessous.

Dans un erlenmeyer de 100 mL, verser $V_1 = 10,0$ mL de la solution d'étain (II) à doser ; sous forte agitation, ajouter lentement $V_2 = 5,0$ mL d'une solution de diiode à $C_2 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Lors des premiers ajouts, on observe une décoloration de la solution de diiode au contact de la solution à doser, puis la coloration jaune-orange persiste. On ajoute 5 gouttes d'empois d'amidon. La solution prend une coloration très sombre.

On dose le diiode qui n'a pas réagi par une solution de thiosulfate de sodium $2 \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})$ à $C_3 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence est repérée par la décoloration totale du mélange contenu dans l'erlenmeyer.

1. Lors d'un dosage volumétrique, qu'appelle-t-on « équivalence » ? Quel est le rôle de l'empois d'amidon ?

2. **a.** Écrire l'équation de la réaction, sachant que l'un des couples mis en jeu est le couple :

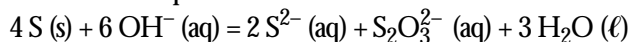


b. Écrire l'équation de la réaction entre le diiode et l'ion thiosulfate.

c. Lors du dosage, le volume équivalent est égal à $V_{3E} = 4,6$ mL. Déterminer la valeur de la concentration C_1 ainsi obtenue.

8. Le soufre en milieu basique

Lorsqu'on chauffe du soufre en fleur dans une solution concentrée de soude, on observe peu à peu la disparition du solide par suite de la réaction :



1. Pourquoi s'agit-il d'une réaction d'oxydoréduction ? Justifier la réponse.

2. Établir les demi-équations des couples d'oxydoréduction concernés.

3. Quels sont les facteurs cinétiques utilisés au cours de cette opération ?

9. Hydrolyse d'un chloroalcane

On introduit, dans un bécher, 75 mL d'eau distillée et une cellule conductimétrique. On relève la conductance du mélange initial, puis on ajoute 25 mL d'une solution incolore de 2-chloro-2-méthylpropane $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ dans l'éthanol. On déclenche le chronomètre et l'agitateur pour homogénéiser la solution, puis on note l'indication du conductimètre. On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre l'eau et le 2-chloro-2-méthylpropane.

1. Écrire la formule du 2-chloro-2-méthylpropane. Il sera, par la suite, noté plus simplement RCl .

2. Quelle est la réaction qui se produit ? Écrire son équation. À quel type appartient cette réaction ?

3. Quelle est la grandeur que l'on mesure avec un conductimètre ? Rappeler son expression en fonction des caractéristiques de la solution et de la cellule de mesure.

4. Au cours de l'expérience, la grandeur mesurée varie lentement. À quoi sont dues les variations observées ? Dans quel sens se produisent-elles ? Peut-on les relier à l'évolution chimique du système ?

5. **a.** Exprimer la grandeur mesurée en fonction de la composition de la solution.

b. Faire un tableau d'avancement et exprimer la grandeur mesurée en fonction de l'avancement x de la réaction.

Corrigés

1. **a.** $\text{H}^+ (\text{aq})$ oxydant : $2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 (\text{g})$

b. $\text{Zn} (\text{s})$ réducteur : $\text{Zn} (\text{s}) = \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

c. Cl^- réducteur : $2 \text{Cl}^- (\text{aq}) = \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^-$

d. Cu^{2+} oxydant : $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu} (\text{s})$

2. **a.** $2 \text{NO}_3^- (\text{aq}) + 12 \text{H}^+ (\text{aq}) + 10 \text{e}^- = \text{N}_2 (\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\ell)$

b. $\text{N}_2 (\text{g}) + 8 \text{H}^+ (\text{aq}) + 6 \text{e}^- = 2 \text{NH}_4^+ (\text{aq})$

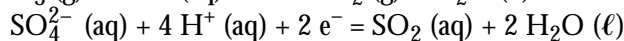
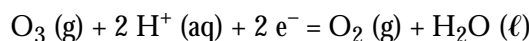
c. $\text{NO}_3^- (\text{aq}) + 10 \text{H}^+ (\text{aq}) + 8 \text{e}^- = \text{NH}_4^+ (\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\ell)$

d. $\text{NO}_3^- (\text{aq}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 3 \text{e}^- = \text{NO} (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\ell)$

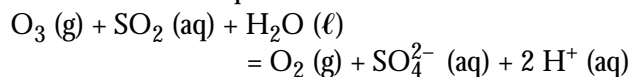
3. 1. $\text{IO}_3^- (\text{aq}) + 6 \text{H}^+ (\text{aq}) + 5 \text{I}^- (\text{aq}) = 3 \text{I}_2 (\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\ell)$

2. L'apparition de la coloration jaune du diiode en solution aqueuse met en évidence le déroulement de la réaction.

4. 1. Les couples mis en jeu sont $\text{O}_3 (\text{g}) / \text{O}_2 (\text{g})$ et $\text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) / \text{SO}_2 (\text{aq})$. Leurs demi-équations d'oxydo-réduction sont :



2. On en déduit l'équation :



5. 1. $2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 6 \text{H}^+ (\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{aq}) = 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O} (\ell) + 10 \text{CO}_2 (\text{aq})$

$$2. C_1 = \frac{m_1}{M_1 \cdot V_1} = \frac{5,0}{126 \times 0,100}$$

$$= 4,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

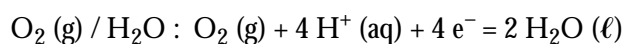
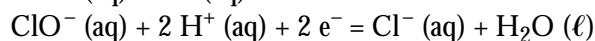
3. Décoloration de la solution.

$$4. \frac{C_0 \cdot V_0}{2} = \frac{C_1 \cdot V_{1E}}{5}; \text{ d'où :}$$

$$C_0 = \frac{2 \times 4,0 \times 10^{-1} \times 12,0}{10} = 9,6 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

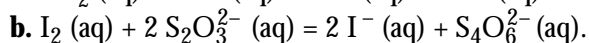
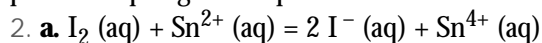
6. 1. $\text{ClO}^- (\text{aq}) / \text{Cl}^- (\text{aq})$ constitue un couple oxydant / réducteur, donc la réaction est une réaction d'oxydoréduction.

$\text{ClO}^- (\text{aq}) / \text{Cl}^- (\text{aq})$:



2. La réaction est, dans ces conditions, infiniment lente.

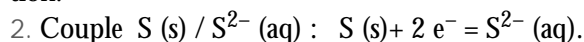
7. 1. L'« équivalence » est réalisée lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Le rôle de l'empois d'amidon est de rendre plus précis le repérage de l'équivalence.



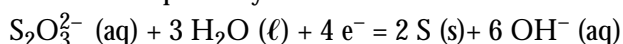
c. $C_2 \cdot V_2 = C_1 \cdot V_1 + \frac{(C_3 \cdot V_{3E})}{2}$;

soit : $C_1 = 0,048 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

8. 1. Le passage de S à S^{2-} met en jeu 2 électrons ; la réaction globale est donc une réaction d'oxydoréduction.



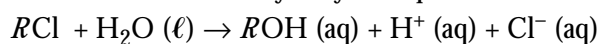
On déduit, de l'équation de réaction, la demi-équation de l'autre couple d'oxydoréduction concerné :



3. Pour accélérer la réaction, on élève la température et on utilise une solution concentrée de soude.

9. 1. $(CH_3)_3CCl$.

2. La réaction est une hydrolyse d'équation :



C'est une réaction de substitution.

3. Un conductimètre permet de déterminer la *conductivité* σ de la portion de solution comprise entre les plaques de la cellule de mesure : $G = k \cdot \sigma$ en notant k la constante de la cellule et G la conductance de la solution. La conductivité σ d'une solution ionique dépend de la composition de la solution et de sa température.

4. La réaction produit des ions solvatés $H^+(aq)$ et $Cl^-(aq)$, qui augmentent la conductivité du milieu réactionnel : l'évolution chimique du système peut donc être suivie par conductimétrie.

5. **a.** Soit σ_0 la conductivité initiale et σ_t la conductivité au temps t et x l'avancement de la réaction :

$$\sigma(t) = \sigma(0) + \lambda_{H^+} \cdot [H^+](t) + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-](t)$$

On a alors :

$$G(t) = k \cdot (\sigma(0) + \lambda_{H^+} \cdot [H^+](t) + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-](t)) \\ = G(0) + k \cdot (\lambda_{H^+} \cdot [H^+](t) + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-](t))$$

b. Tableau d'avancement :

Équation	RCl	$+ H_2O$	$= ROH + H^+ + Cl^-$		
Quantité à $t=0$	$C \cdot V$	excès	0	0	0
Quantité à $t>0$	$C \cdot V - x(t)$	excès	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
Quantité pour $t \rightarrow \infty$	0	excès	$C \cdot V$	$C \cdot V$	$C \cdot V$

D'après ce tableau : $[H^+](t) = [Cl^-](t) = \frac{x(t)}{V}$.

D'où : $G(t) = G(0) + k \cdot (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x(t)}{V}$.

Bibliographie

Revue

• « Cinétique chimique théorique et expérimentale », C. KAPPENSTEIN, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 644, mai 1982.

• « La conductimétrie dans le nouveau programme 1^e S », T. DULAURANS, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 875, n° 834, mai 2001.

• « Étude spectroscopique de la cinétique de la réaction $MnO_4^- + H_2C_2O_4$ en milieu sulfurique. Mise en évidence de deux intermédiaires réactionnels », V. PIMIENTA, D. LAVABRE, G. LEVY et J.-C. MICHEAU, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 1625, vol. 88, n° 768, novembre 1994.

Suivi temporel d'une réaction chimique

chapitre

3
chimie

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

A. La transformation d'un système chimique est-elle toujours rapide ?

Objectifs

D'un point de vue quantitatif, la transformation chimique est suivie à l'aide de courbes traduisant l'évolution temporelle de la quantité de matière d'une espèce du système. Les techniques préconisées sont le titrage d'oxydoréduction et la spectrophotométrie.

Contenus

2. Suivi temporel d'une transformation

- Tracé des courbes d'évolution de quantité de matière ou de concentration d'une espèce et de l'avancement de la réaction au cours du temps : utilisation du tableau descriptif d'évolution du système chimique, exploitation des expériences.
- Une nouvelle technique d'analyse : la spectrophotométrie.
 - L'absorbance A , grandeur mesurée par le spectrophotomètre.
 - Relation entre l'absorbance A et la concentration effective d'une espèce colorée en solution, pour une longueur d'onde donnée et pour une épaisseur de solution traversée donnée.
 - Suivi de la cinétique d'une transformation chimique par spectrophotométrie.

Compétences exigibles

- Justifier les différentes opérations réalisées lors du suivi de l'évolution temporelle d'un système ; exploiter les résultats expérimentaux.
- À partir de mesures expérimentales et du tableau descriptif de l'évolution du système, représenter, en fonction du temps, la variation des quantités de matière ou

des concentrations d'un réactif ou d'un produit et de l'avancement de réaction.

- Savoir utiliser, à une longueur d'onde donnée, la relation entre la concentration d'une espèce colorée en solution et l'absorbance.

Exemples d'activités

- *Suivi de l'évolution temporelle d'une transformation :*
 - par prélèvements successifs et titrages, par exemple réaction de H_2O_2 et I^- , dismutation de H_2O_2 , réaction de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et I^- ,
 - par utilisation d'un manomètre, d'un conductimètre, ou d'un spectrophotomètre.
- *Tracé des courbes d'évolution de quantité de matière ou de concentration d'une espèce et de l'avancement de la réaction au cours du temps.*
- *Utilisation d'un tableur-grapheur pour tracer la courbe, $x = f(t)$, par exemple.*
- *Expériences qualitatives illustrant le phénomène d'absorption en lumière visible.*
- *Observation du spectre d'absorption d'une espèce colorée en solution.*
- *Étude expérimentale de la relation entre la concentration effective d'une espèce colorée en solution et l'absorbance, pour une longueur d'onde donnée, dans un domaine de concentration donné.*
- *Suivi d'une transformation chimique par comparaison avec une échelle de teintes et/ou par spectrophotométrie.*

Commentaires

Le système chimique a été défini par des quantités de matière présentes à l'état initial, à un état intermédiaire et à l'état final, toutes reliées à l'avancement x . La fonction $x(t)$ donne donc accès directement à l'évolution du système.

La détermination de $x(t)$ se fait à partir de mesures de grandeurs reliées aux quantités de matière ou aux concentrations.

La spectrophotométrie ne fait l'objet d'aucun développement théorique ni technique (elle s'intègre bien dans les rappels sur la mesure en chimie, dans la continuité

du cours d'optique de Seconde, de Première et de Terminale scientifiques). Il s'agit simplement de montrer et d'utiliser le fait que l'absorbance A , grandeur mesurée par le spectrophotomètre, est proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée dans des conditions précises, pour des solutions suffisamment diluées et pour une longueur d'onde donnée.

Matériel

Activités préparatoires

A. Réaction entre les ions iodure et l'eau oxygénée

- Une solution d'eau oxygénée à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - Une solution d'acide sulfurique à $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - Une solution d'iodure de potassium à $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Ces concentrations n'ont pas à être connues avec précision.
- Bêchers.
 - Une pipette graduée avec un pipeteur.
 - Un chronomètre.
 - Éprouvettes.

B. Absorption de la lumière et couleur d'une solution

- Une solution aqueuse de bleu patenté (E131) à $0,05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ environ.
- Une solution aqueuse de tartrazine (E102) à $0,05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ environ.

Cours

1. Comment suivre, par des titrages, l'évolution temporelle d'un système ?

> Activité 1

- Une solution d'eau oxygénée à $0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acide sulfurique concentré.
- Une solution d'iodure de potassium à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de diiode à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de thiosulfate de potassium à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (mettre 20 mL de cette solution au réfrigérateur).
- Bêchers de 100 et 250 mL.
- Eau glacée.
- Deux burettes.

> Activité 2

- Une solution d'eau oxygénée à $0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ environ : cette solution n'est pas stable et doit être redosée par manganimétrie avant son emploi, car la concentration initiale $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ dans le mélange réactionnel doit être connue avec précision.
- Une solution d'acide sulfurique à $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ environ.
- Une solution d'iodure de potassium à $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Un bécher de 200 mL.

- Un chronomètre.
- Une pipette jaugée de 10,0 mL.
- Dix bêchers de 50 mL.
- Une propipette ou un pipeteur.
- Un agitateur.
- Du thiodène.
- Une burette de 20 ou 25 mL.

2. Comment suivre, par des mesures physiques, l'évolution temporelle d'un système ?

> Activité 3

- Un bécher.
- Une éprouvette.
- Un conductimètre.
- Un chronomètre.
- Un agitateur magnétique.
- 2-chloro-2-méthylpropane $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$.
- Éthanol à 95° .
- Eau distillée.

Remarque 1 : la conductivité initiale du mélange, due à l'autoprotolyse de l'eau et à des impuretés dissoutes, est négligeable.

Remarque 2 : en faisant varier la proportion d'éthanol dans le mélange, il est possible de montrer l'influence du solvant sur le déroulement de la réaction : la réaction est moins rapide si la proportion d'éthanol augmente.

3. Qu'est-ce que la spectrophotométrie ?

3.1. Couleur d'une solution

- Une solution de permanganate de potassium à $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ environ (1 L).
- Bêchers de diamètre croissant.
- Une burette.
- Six tubes à essais.
- Un porte-tubes.

3.2. Étude quantitative de l'absorption

> Activité 4

- Une solution de permanganate de potassium à $1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (la concentration doit être connue avec précision).

Remarque : on peut utiliser les solutions préparées au *paragraphe 3.1*.

- Un spectrophotomètre.

Régler la longueur d'onde à 540 nm ; faire le *blanc* en mesurant l'absorbance de la cuve remplie d'eau distillée, puis mesurer l'absorbance des différentes solutions en commençant par la plus diluée.

Rechercher et expérimenter

2.1. Courbe d'étalonnage

- Une solution S de diiode à $4,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'iodure de potassium à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Fioles jaugées de 50,0 mL.
- Un spectrophotomètre.

2.2. Suivi temporel de la réaction

- Une solution d'iodure de potassium à 10 mmol . L⁻¹.
- Une solution d'eau oxygénée à 0,10 mol . L⁻¹.
- Une solution d'acide sulfurique à 1 mol . L⁻¹.
- Bêchers de 100 mL.
- Un spectrophotomètre.
- Un chronomètre.

Déroulement du chapitre

La première partie de ce chapitre est consacrée au suivi temporel des réactions : la réaction entre les ions iodure et l'eau oxygénée est étudiée par une méthode chimique, puis nous revenons sur les méthodes physiques et plus particulièrement la conductimétrie, développée sur l'exemple de la réaction d'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane (CH₃)₃CCl.

Dans la seconde partie du chapitre, nous présentons la spectrophotométrie et la loi de BEER-LAMBERT.

Activités préparatoires

A. Réaction entre les ions iodure et l'eau oxygénée

Réponses aux questions

1. La coloration brun-jaune, due à I₂ (aq) (en fait I₃⁻) s'intensifie, car la concentration [I₂] augmente.
2. 2 H⁺ (aq) + 2 I⁻ (aq) + H₂O₂ (aq) = I₂ (aq) + 2 H₂O
H₂O₂ / H₂O et I₂ / I⁻.
3. Cette réaction est lente.
4. On sait doser l'oxydant I₂ par le thiosulfate.

Remarque : on sait également doser le *réducteur* H₂O₂ (dans le couple O₂ / H₂O₂) par le permanganate de potassium, mais ce dosage n'est pas réalisable en présence d'ions iodure : MnO₄⁻ oxyderait simultanément I⁻ et H₂O₂.

B. Absorption de la lumière et couleur d'une solution

Réponses aux questions

1. Les longueurs d'onde des radiations composant la lumière blanche sont comprises entre 400 nm et 700 nm.
2. La première expérience montre que ni l'eau ni le verre n'absorbent la lumière visible.
3. **a.** La tartrazine absorbe fortement les radiations comprises entre 400 et 490 nm, c'est-à-dire les radiations violettes et bleues.
- b.** D'après le *document* 3, la couleur jaune de la solution correspond aux couleurs complémentaires de celles qui sont absorbées.
- c.** Le bleu patenté absorbe fortement les radiations comprises entre 590 et 700 nm, c'est-à-dire les radiations jaunes, orangées et rouges. Le *document* 3 confirme que la couleur – bleue – de la solution correspond aux couleurs complémentaires de celles qui sont absorbées.

Cours

> Absorbance et intensité du faisceau lumineux

Bien que la définition de l'absorbance ne soit pas au programme, il peut être bon de connaître certains ordres de grandeur.

$$A = \log \frac{I_0}{I} \text{ où } I_0 \text{ et } I \text{ désignent respectivement}$$

l'intensité du faisceau lumineux en l'absence de la substance absorbante étudiée et en sa présence. I_0 représente donc l'intensité du faisceau lumineux sortant de la cuve pour le *blanc* ; I_0 tient compte de l'absorption du solvant, de la cuve et éventuellement d'autres solutés. On peut donc calculer la proportion de lumière transmise :

A	0,1	0,2	0,3	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\frac{I}{I_0}$	0,79	0,63	0,50	0,32	0,25	0,20	0,16	0,13

A	1,0	1,1	1,3	1,5	1,8	2	2,5	3
$\frac{I}{I_0}$	0,10	0,08	0,05	0,03	0,02	0,01	0,003	0,001

Tant que $A(\lambda)$ est inférieur à 0,30, moins de 50 % de l'intensité est absorbée par la substance étudiée ; quand $A(\lambda)$ est supérieur à 1,50, plus de 97 % de l'intensité est absorbée.

> La loi de BEER-LAMBERT

Concernant la loi de BEER-LAMBERT :

$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot C$, il faut se rappeler qu'elle n'est applicable qu'aux solutions diluées (pour pouvoir négliger les interactions entre molécules de soluté) et aux flux lumineux peu intenses (pour pouvoir négliger les absorptions multiphotoniques).

Il faut également noter qu'elle a été présentée en supposant qu'il n'existe qu'une seule espèce absorbant la radiation utilisée. Dans le cas où plusieurs substances absorberaient la radiation utilisée, on pourrait utiliser l'additivité des absorbances, mais ce cas ne semble pas être envisagé par le programme, bien qu'il soit très fréquent et que l'additivité soit une propriété facile à mettre en œuvre.

Enfin, on pourra signaler aux élèves que le coefficient $\varepsilon(\lambda)$ dépend non seulement de la substance dissoute mais aussi du solvant et de la température ; pour illustrer l'influence du solvant, on pourra présenter deux solutions de diiode, l'une aqueuse brune, l'autre, dans le toluène, violette.

> Sensibilité des mesures de concentration

Par définition, c'est le quotient $\frac{dA}{dC}$.

À partir de la loi de BEER-LAMBERT,

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot C, \text{ on obtient } \frac{dA}{dC} = \varepsilon \cdot \ell ; \text{ la sensi-}$$

bilité est maximale quand ε est maximal. C'est pourquoi, on utilise en général des radiations pour

lesquelles $\varepsilon(\lambda)$ est maximal, c'est-à-dire où le spectre présente un pic d'absorption.

► Précision des mesures de concentration

• D'après la loi de BEER-LAMBERT : $\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta A}{A}$;

d'autre part : $A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = \frac{1}{2,30} \cdot \ln \frac{\Phi_0}{\Phi}$.

$$\begin{aligned} \text{Donc : } \Delta A &= \frac{1}{2,30} \cdot \frac{\Delta \Phi}{\Phi} = \frac{1}{2,30} \cdot \frac{\Delta \Phi}{\Phi_0} \cdot \frac{\Phi_0}{\Phi} \\ &= \frac{1}{2,30} \cdot \frac{\Delta \Phi}{\Phi_0} \cdot 10^A. \end{aligned}$$

$$\text{Soit : } \frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta A}{A} = \frac{1}{2,30} \cdot \frac{\Delta \Phi}{\Phi_0} \cdot \frac{10^A}{A}.$$

Le rapport $\frac{\Delta \Phi}{\Phi_0}$ est caractéristique de l'appareil (mais

varie avec λ) ; pour $\frac{\Delta \Phi}{\Phi_0}$ donné, $\frac{\Delta C}{C}$ varie et est pro-

portionnel à $\frac{10^A}{A}$.

$\frac{10^A}{A}$ passe par un minimum assez plat entre $A = 0,10$ et $A = 1,20$; c'est dans cette zone d'absorbance que la précision est maximale, mais elle peut rester bonne en dehors de cette zone si $\frac{\Delta \Phi}{\Phi_0}$ est suffisamment petit.

Cependant, $\frac{10^A}{A}$ croît très rapidement quand A tend vers 0.

Conclusion : pour rechercher des traces de produits, il faut choisir une radiation pour laquelle $\varepsilon(\lambda)$ est maximal ; pour mesurer des concentrations plus importantes, cela n'est pas toujours nécessaire et peut même être gênant si A devient trop grand.

Rechercher et expérimenter

1. La loi de BEER-LAMBERT

s'applique-t-elle aux radiations UV ?

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

- La *glycémie* est définie comme la concentration de glucose dans le sang.
- Les principaux avantages de la spectrophotométrie sont son large domaine d'application, son caractère non destructeur et sa grande sensibilité.

II. Exploitation du texte

1. **a.** Le glucose étant un réducteur, on peut le doser grâce à une solution oxydante.

b. À 250 nm, l'absorbance est due à NADPH (dont la concentration est égale à la concentration initiale en glucose) et à NADP⁺ : il n'y a donc pas de relation entre A et la concentration en glucose.

2. Les principales sources des oxydes d'azote présents dans l'atmosphère urbaine sont les moteurs à combustion interne.

3. Dans l'atmosphère, les concentrations des polluants, tels que l'ozone O₃, des oxydes d'azote NO et NO₂ sont (heureusement !) très faibles. Pour obtenir des mesures fiables de concentration, il faut que l'absorbance correspondante A soit suffisante :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot C.$$

On choisit donc une longueur d'onde correspondant à un maximum d'absorption pour l'espèce étudiée et on augmente l'épaisseur traversée par le faisceau.

2. Comment suivre, par spectrophotométrie, la réaction entre l'eau oxygénée et les ions iodure ?

2.1. Courbe d'étalonnage

Régler le zéro d'absorbance, non pas avec de l'eau mais avec la solution d'iodure : cette solution, surtout si elle est ancienne, contient souvent des traces de diiode (formé par action de O₂ sur I⁻) ; cette démarche permet ainsi d'éviter une erreur systématique.

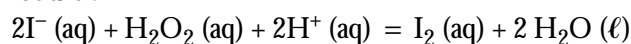
Réponses aux questions

3. $A \approx 0,8 \times C$, avec C en mmol . L⁻¹.

2.2 Suivi temporel de la réaction

Réponses aux questions

5. Équation de la réaction entre l'eau oxygénée et l'ion iodure :



$$6. [\text{I}_2] = \frac{A}{k}.$$

8. La vitesse diminue lorsque l'avancement augmente, c'est-à-dire lorsque les concentrations en réactifs diminuent.

9. La réaction est achevée si la courbe est horizontale.

10. Voir le tableau d'avancement ci-dessous.

$$n_0(\text{I}^-) = 0,2 \text{ mmol} ;$$

$$n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,2 \text{ mmol} ; n_0(\text{H}^+) = 20 \text{ mmol}.$$

$$x_f = 0,1 \text{ mmol} ; [\text{I}_2] = 2,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Équation	$2 \text{I}^- (\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$	+	$2 \text{H}^+ (\text{aq})$	=	$\text{I}_2 (\text{aq})$	+	$2 \text{H}_2\text{O}$
État initial	$n_0(\text{I}^-)$		$n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$		$n_0(\text{H}^+)$		0		-
En cours	$n_0(\text{I}^-) - 2x$		$n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - x$		$n_0(\text{H}^+) - 2x$		x		-
État final	$n_0(\text{I}^-) - 2x_f$		$n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - x_f$		$n_0(\text{H}^+) - 2x_f$		x_f		-

Savoir s'autoévaluer

1.

Équation	$2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{SO}_2 (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\ell) = 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 5 \text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq})$					
État initial $t = 0$	$n_{\text{MnO}_4^-}(0)$	$n_{\text{SO}_2}(0)$	excès	$n_{\text{Mn}^{2+}}(0)$	$n_{\text{SO}_4^{2-}}(0)$	$n_{\text{H}^+}(0)$
État à $t > 0$	$n_{\text{MnO}_4^-}(0) - 2x(t)$	$n_{\text{SO}_2}(0) - 5x(t)$	excès	$n_{\text{Mn}^{2+}}(0) + 2x(t)$	$n_{\text{SO}_4^{2-}}(0) + 5x(t)$	$n_{\text{H}^+}(0)$

2. On pose : $\Delta n_{\text{MnO}_4^-} = n_{\text{MnO}_4^-}(t) - n_{\text{MnO}_4^-}(0)$; donc : $x(t) = -\frac{\Delta n_{\text{MnO}_4^-}}{2}$.

$n_{\text{SO}_2}(t) = n_{\text{SO}_2}(0) + \frac{5}{2} \Delta n_{\text{MnO}_4^-}$; $n_{\text{SO}_4^{2-}}(t) = n_{\text{SO}_4^{2-}}(0) - \frac{5}{2} \Delta n_{\text{MnO}_4^-}$; $n_{\text{Mn}^{2+}}(t) = n_{\text{Mn}^{2+}}(0) - \Delta n_{\text{MnO}_4^-}$.

2. 1. La conductivité d'une solution ionique s'exprime : **c.** en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.

2. La conductivité d'une solution diluée de permanganate de potassium de concentration C est donnée par :

c. $\sigma = (\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{MnO}_4^-}) \cdot C$.

3. 1. Les réactions qui peuvent être suivies par conductimétrie sont celles qui mettent en jeu des ions : **b.** et **d.**

2. Les réactions qui peuvent être suivies par manométrie sont celles qui s'accompagnent d'une variation de la quantité de gaz : **a.**

4. 1. Équation de décomposition de l'eau oxygénée : $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) = \text{H}_2\text{O} (\ell) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g})$

2. $x(t) = 2 \frac{V}{V_m}$.

t (min)	0	5	10	15	20	30
$x(t)$ (mmol)	0	0,26	0,45	0,61	0,74	0,88
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol · L⁻¹)	60	47	37,5	29,5	23	16

$[\text{H}_2\text{O}_2](t) = [\text{H}_2\text{O}_2](0) - \frac{x(t)}{V_S}$.

5. 1. Concentrations des différents échantillons :

Échantillon	1	2	3	4
C (mol · L⁻¹)	0,10	0,05	0,02	0,005
A	0,555	0,278	0,110	0,029

2. La courbe $A = f(C)$ est une droite.

3. Une solution de sulfate de cuivre d'absorbance $A = 0,240$ a une concentration $C = 43 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercices

1. 1. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} (\text{aq}) + 2 \text{I}^- (\text{aq}) = 2 \text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) + \text{I}_2 (\text{aq})$

3. $x(t) = n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}(0) - n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}(t)$.

Donc : $n_{\text{SO}_4^{2-}}(t) = 2x(t) = 2(n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}(0) - n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}(t))$;

$n_{\text{I}_2}(t) = x(t) = n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}(0) - n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}(t)$;

$n_{\text{I}^-}(t) = n_{\text{I}^-}(0) - 2x(t) = n_{\text{I}^-}(0) - 2(n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}(0) - n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}(t))$.

t (min)	0	2,5	5	10	15	20	25	30
$n_{S_2O_8^{2-}}$ (mmol)	10,0	9,0	8,3	7,05	6,15	5,4	4,9	4,4
$x(t) = n_{I_2}(t)$ (mmol)	0,0	1,0	1,7	3,0	3,85	4,6	5,1	5,6
$n_{SO_4^{2-}}$ (mmol)	0,0	2,0	3,4	5,9	7,7	9,2	10,2	11,2
n_{I^-} (mmol)	50,0	48,0	46,6	44,1	42,3	40,8	39,8	38,8

Pour $t = 15$ min, le tableau fournit : $n_{S_2O_8^{2-}}(t) = 6,15$ mmol ; on en déduit : $x(t) = n_{I_2}(t) = 3,85$ mmol, puis $n_{SO_4^{2-}}(t) = 7,7$ mmol ; $n_{I_2}(t) = 3,85$ mmol ; $n_{I^-}(t) = 42,3$ mmol.

4. Pour $t = 7,5$ min, on lit sur la courbe $x = f(t)$: $x(t) = n_{I_2}(t) = 2,4$ mmol.

On en déduit : $n_{SO_4^{2-}}(t) = 4,8$ mmol ; $n_{I_2}(t) = 2,4$ mmol ; $n_{I^-}(t) = 45,2$ mmol.

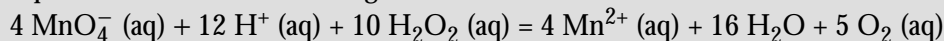
5. Le mélange initial n'est pas stœchiométrique, car $n_{I^-}(0) > 2n_{S_2O_8^{2-}}(0)$: l'ion peroxodisulfate est le réactif limitant. Lorsque l'évolution du système est achevée : $x(t) = n_{S_2O_8^{2-}}(0) = 10$ mmol ; $n_{SO_4^{2-}}(t) = 20,0$ mmol ; $n_{I_2}(t) = 10,0$ mmol ; $n_{I^-}(t) = 30,0$ mmol.

2. 1. Verrerie nécessaire : une pipette jaugée de 10,0 mL, un pipeteur, un erlenmeyer, une burette, un agitateur magnétique.

Avant de doser les échantillons prélevés, il faut effectuer une trempe pour arrêter la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.

2. L'apparition, dans le bécher, d'une coloration rose persistante signale l'équivalence.

Équation de la réaction de dosage :



3. $n_{H_2O_2}(t) = \frac{5}{2} C \cdot V_E(t) = 37,5 \cdot V_E(t)$, avec V_E en mL et $n_{H_2O_2}(t)$ en μmol .

t (s)	0	230	390	570	735	910	1 055
V_E (mL)	12,3	7,8	5,7	4,0	2,9	2,0	1,55
$n_{H_2O_2}(t)$ (μmol)	461	292,5	214	150	109	75	58,1

4. D'après le tableau d'avancement : $x(t) = \frac{n_{H_2O_2}(0) - n_{H_2O_2}(t)}{2}$.

t (s)	0	230	390	570	735	910	1 055
$x(t)$ (μmol)	0	84,2	124	156	176	190	201

3. 1. Tableau d'avancement :

Équation	CH_3CO_2Et	+	HO^-	=	$CH_3CO_2^-$	+	$EtOH$
À $t = 0$	$C(0)$		$C(0)$		0		0
À $t > 0$	$C(0) - \frac{x(t)}{V}$		$C(0) - \frac{x(t)}{V}$		$\frac{x(t)}{V}$		$\frac{x(t)}{V}$
À $t \rightarrow \infty$	0		0		$C(0)$		$C(0)$

2. Na^+ ne participe pas à la réaction, sa concentration reste constante dans le système.

3. Conductance $G(t)$ de la portion de solution comprise entre les plaques de la cellule de mesure : $G(t) = k \cdot \sigma(t)$

La conductivité $\sigma(t)$ est donnée par (en tenant compte de la présence des ions Na^+) :

$$\sigma(t) = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+](t) + \lambda_{\text{HO}^-} \cdot [\text{HO}^-](t) + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-](t) ;$$

$$\text{donc : } \sigma(t) = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot C(0) + \lambda_{\text{HO}^-} \cdot \left(C(0) - \frac{x(t)}{V} \right) + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} \cdot \frac{x(t)}{V}$$

$$\sigma(t) = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-}) \cdot C(0) + (\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} - \lambda_{\text{HO}^-}) \cdot \frac{x(t)}{V} .$$

$$4. \sigma(t) = \sigma(0) + (\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} - \lambda_{\text{HO}^-}) \cdot \frac{x(t)}{V} .$$

$$5. \text{ On a alors : } G(t) = k \cdot \left(\sigma(t) + (\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} - \lambda_{\text{HO}^-}) \cdot \frac{x(t)}{V} \right) = G(0) + k \cdot (\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} - \lambda_{\text{HO}^-}) \cdot \frac{x(t)}{V} .$$

$$\text{On exprime : } y(t) = \frac{G(t)}{G(0) - G(\infty)} = \frac{G(0)}{G(0) - G(\infty)} + k \cdot \left(\frac{\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} - \lambda_{\text{HO}^-}}{G(0) - G(\infty)} \right) \cdot \frac{x(t)}{V} .$$

$$\text{Or : } G(\infty) = G(0) + k \cdot (\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} - \lambda_{\text{HO}^-}) \cdot C(0) ; \text{ soit : } G(0) - G(\infty) = k \cdot (\lambda_{\text{HO}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}) \cdot C(0) ;$$

$$\frac{G(t)}{G(0) - G(\infty)} = \frac{G(0)}{G(0) - G(\infty)} - \frac{x(t)}{C(0) \cdot V} ; \text{ soit } x(t) = C(0) \cdot V \cdot (y(0) - y(t)) .$$

On calcule $x(t)$ pour $V = 1,0 \text{ L}$:

t (min)	0	5	9	13	20	27	∞
y(t)	1,56	1,315	1,19	1,11	0,99	0,9	0,56
x (mmol)	0	2,45	3,67	4,53	5,66	6,4	10

6. La moitié de l'ester initialement présent a été saponifié pour $x(t) = 5 \text{ mmol}$. On lit sur le graphique : $t = 16 \text{ min}$.

$$4. \text{ 1. et 2. } n(\text{H}_2)(t) = \frac{V(\text{H}_2)(t)}{V_m} = x(t) .$$

t (min)	0	1	2	3	4	5
V(H₂) (mL)	0	6,3	9,9	12	13,5	14
x (mmol)	0,00	0,26	0,41	0,50	0,56	0,59

$$3. n(\text{Zn}^{2+})(t) = x(t) = \frac{V(\text{H}_2)(t)}{V_m} ; n(\text{H}^+)(t) = n(\text{H}^+)(0) - 2x(t) = n(\text{H}^+)(0) - \frac{2 V(\text{H}_2)(t)}{V_m} ;$$

$$n(\text{Zn})(t) = n(\text{Zn})(0) - x(t) = n(\text{Zn})(0) - \frac{V(\text{H}_2)(t)}{V_m} .$$

Les ions chlorure étant spectateurs, leur quantité ne varie pas.

4. Il faut d'abord calculer les quantités initiales des différentes espèces :

$$n(\text{Zn})(0) = \frac{m}{M(\text{Zn})} = 15,3 \text{ mmol} ; n(\text{H}^+)(0) = C_A \cdot v = 20 \text{ mmol} .$$

Pour $t = 3 \text{ min}$, le tableau donne : $x(t) = 0,50 \text{ mmol}$.

On en déduit :

$$n(\text{Zn}^{2+})(t) = x(t) = 0,50 \text{ mmol} ;$$

$$n(\text{H}^+)(t) = n(\text{H}^+)(0) - 2x(t) = (20 - 2 \times 0,5) = 19,0 \text{ mmol} ;$$

$$n(\text{Zn})(t) = n(\text{Zn})(0) - x(t) = (15,3 - 0,5) = 14,8 \text{ mmol} .$$

$$\text{Concentration en ions zinc (II) : } [\text{Zn}^{2+}](t) = \frac{n(\text{Zn}^{2+})(t)}{v} = 0,0125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 12,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} .$$

$$5. V(\text{H}_2)(t) = 8,0 \text{ mL} \text{ correspond à un avancement } x(t) = \frac{V(\text{H}_2)(t)}{V_m} = 0,33 \text{ mmol} .$$

On lit sur la courbe la date correspondante : $t = 1,45 \text{ min}$.

Composition du mélange réactionnel à cet instant :

$$n(\text{Zn}^{2+})(t) = x(t) = 0,33 \text{ mmol} ;$$

$$n(\text{H}^+)(t) = n(\text{H}^+)(0) - 2x(t) = (20 - 2 \times 0,33) = 19,3 \text{ mmol} ;$$

$$n(\text{Zn})(t) = n(\text{Zn})(0) - x(t) = (15,3 - 0,33) = 15 \text{ mmol}.$$

5. 1.

Équation	$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	$=$	$\text{N}_2(\text{g})$	$+$	$1/2 \text{O}_2(\text{g})$	total gaz
Quantité à $t=0$	a		0		0	$n_g = a$
Quantité à $t>0$	$a - x(t)$		$x(t)$		$\frac{x(t)}{2}$	$n_g = a + \frac{x(t)}{2}$

$$2. P(0) = a \cdot \frac{R \cdot T}{V} ; P(t) = \left(a + \frac{x(t)}{2} \right) \cdot \frac{R \cdot T}{V} = P(0) + \frac{x(t)}{2} \cdot \frac{R \cdot T}{V}.$$

$$\text{D'où : } x(t) = \frac{2(P(t) - P(0)) \cdot V}{R \cdot T}.$$

$$3. x(t) = \frac{2(P(t) - 100) \times 10^3 \times 3,00 \times 10^{-3}}{8,314 \times (600 + 273)} = 8,27 \times 10^{-4} (P(t) - 100) \text{ mol et } P(t) \text{ en kPa}.$$

$$x(t) = 0,827 \cdot (P(t) - 100) \text{ mmol, avec } P(t) \text{ en kPa}.$$

$$4. a = P(0) \cdot \frac{V}{R \cdot T} = 41,3 \text{ mmol}.$$

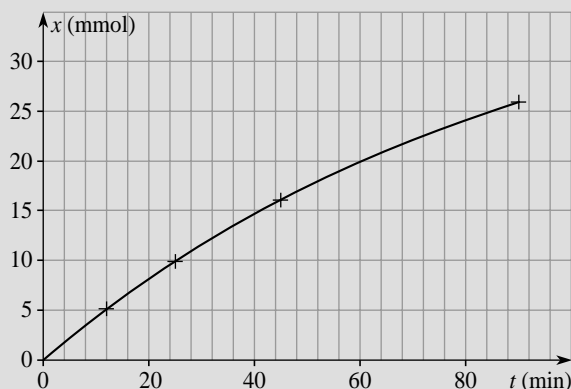
t (min)	0	12	25	45	90
$P(t)$ (kPa)	100	106,2	112	119,5	131,4
$x(t)$ (mmol)	0,00	5,13	9,92	16,1	26,0

Pour $t = 60$ min, on lit sur la courbe : $x(t) = 20$ mmol.

On en déduit :

$$n(\text{N}_2\text{O}) = 21 \text{ mmol} ;$$

$$n(\text{N}_2) = 2 n(\text{O}_2) = 20 \text{ mmol}.$$



5. Pour que la pression $P(t)$ soit proportionnelle à la quantité de gaz $n_g(t)$, il faut que T et V soient constants.

6. 2. Les radiations les plus absorbées par la solution ont des longueurs d'onde comprises entre 380 nm et 500 nm, ce qui correspond aux couleurs violettes, bleues et vertes.

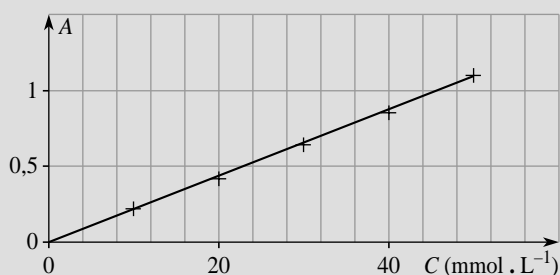
3. La couleur orangée de la solution résulte de la superposition des teintes des radiations non absorbées.

4. D'après la loi de BEER-LAMBERT : $A(\lambda, 2C) = 2 A(\lambda, C)$.

$$7. 1. C = C_0 \cdot \frac{V}{V'}$$

v (mL)	5	10	15	20	25
C (mmol . L ⁻¹)	10	20	30	40	50
A	0,217	0,415	0,640	0,855	1,100

2. Le graphe ci-dessous est une droite passant par l'origine : la loi de BEER-LAMBERT est vérifiée.



3. D'après l'équation de la droite d'étalonnage, on a, en exprimant C' en mmol . L⁻¹ : $A' = 0,022 \cdot C'$.

D'où : $C' = 33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

8. 1. Une solution de couleur rouge absorbe les radiations bleues et vertes : $\lambda \approx 520 \text{ nm}$ appartient à un domaine où le complexe absorbe fortement. D'autre part, ni *phen*, incolore, ni Fe^{2+} , vert très pâle, n'absorbent dans ce domaine de longueurs d'onde : l'absorption n'est due qu'au complexe.

2. **a. b.** D'après la loi de BEER-LAMBERT, $A(t)$ est proportionnelle à la concentration instantanée en complexe $C(t)$; $C(t)$ est décroissante et il en est de même de $A(t)$. En valeur absolue, la pente de la courbe diminue, car les concentrations des réactifs diminuent. L'acide étant en très fort excès par rapport au complexe, le facteur cinétique ainsi mis en évidence est la concentration en complexe.

3. D'après la loi de BEER-LAMBERT, la durée au bout de laquelle la moitié du complexe initialement présent s'est dissocié est celle pour laquelle $A(t) = \frac{A(t=0)}{2}$. On lit sur le graphique : $A(t) = 0,466$ pour $t = 157 \text{ min}$.

4. La durée d'un dosage étant très inférieure au temps de demi-décomposition du complexe, celui-ci peut être utilisé comme indicateur de fin de réaction.

9. 1. $2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 6 \text{H}^+ (\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{aq}) = 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O} (\ell) + 10 \text{CO}_2 (\text{aq})$

2.

Équation	$2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}$					
Quantité à $t = 0$	$n_{\text{MnO}_4^-}(0)$	$n_{\text{H}^+}(0)$	$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}(0)$	0	0	excès
Quantité pour $t > 0$	$n_{\text{MnO}_4^-}(0) - 2 x(t)$	$n_{\text{H}^+}(0) - 6 x(t)$	$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}(0) - 5 x(t)$	$2 x(t)$	$10 x(t)$	excès

$n_{\text{MnO}_4^-}(0) = 4 \text{ mmol}$; $n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}(0) = 10 \text{ mmol}$.

Le mélange initial est stoechiométrique : les deux réactifs sont entièrement consommés dans l'état final.

$[\text{MnO}_4^-](0) = C(0) = 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. D'après le tableau : $n_{\text{MnO}_4^-}(0) - n_{\text{MnO}_4^-}(t) = 2 x(t)$, soit : $x(t) = \frac{(C(0) - C(t)) \cdot V}{2}$.

4.

t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
C (mmol . L ⁻¹)	100	96	93	60	30	12	5	3	2
x (mmol)	0	0,08	0,14	0,8	1,4	1,76	1,9	1,94	1,96
$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}(t)$ (mmol)	10	9,6	9,3	6	3	1,2	0,5	0,3	0,2
$n_{\text{Mn}^{2+}}(t)$ (mmol)	0	0,16	0,28	1,6	2,8	3,52	3,8	3,88	3,92

On lit dans le tableau :

$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}(t) = 3 \text{ mmol}$; $n_{\text{CO}_2}(t) = 14 \text{ mmol}$; $n_{\text{MnO}_4^-}(t) = 1,2 \text{ mmol}$; $n_{\text{Mn}^{2+}}(t) = 2,8 \text{ mmol}$.

5. 6. On lit, sur la courbe, $x(t = 2,5 \text{ min}) = 0,36 \text{ mmol}$.

On en déduit : $n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}(t) = 8,2 \text{ mmol}$; $n_{\text{CO}_2}(t) = 3,6 \text{ mmol}$;

$n_{\text{MnO}_4^-}(t) = 3,28 \text{ mmol}$; $n_{\text{Mn}^{2+}}(t) = 0,72 \text{ mmol}$.

7. Méthode chimique : dosage de MnO_4^- après trempe du système. Méthode physique : spectrophotométrie.

10. 1. 2.

Équation	$\text{H}_3\text{CN}=\text{NCH}_3 (\text{g}) = \text{N}_2 (\text{g}) + \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3 (\text{g})$			total gaz
Quantité à $t = 0$	a	0	0	$n_g = a$
Quantité à $t > 0$	$a - x(t)$	$x(t)$	$x(t)$	$n_g = a + x(t)$

3. $P(0) = a \cdot \frac{R \cdot T}{V}$; $P(t) = (a + x(t)) \cdot \frac{R \cdot T}{V} = P(0) + x(t) \cdot \frac{R \cdot T}{V}$. D'où : $x(t) = \frac{(P(t) - P(0)) \cdot V}{R \cdot T}$.

4. $x(t) = 0,084 \cdot (P(t) - 57,3) \text{ mmol}$, avec $P(t)$ en kPa.

$$5. a = P(0) \cdot \frac{V}{R \cdot T} = 4,81 \text{ mmol}.$$

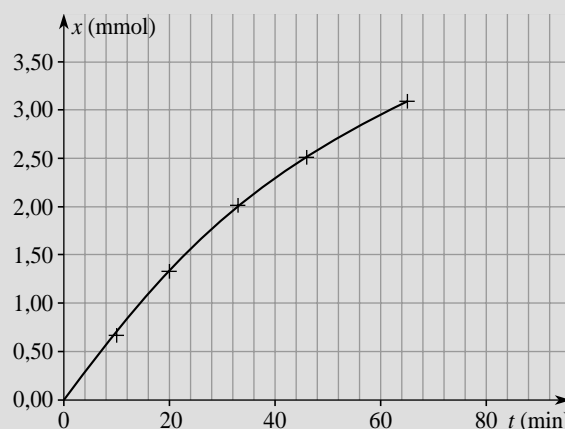
t (min)	0	10	20	33	46	65
$P(t)$ (kPa)	57,3	65,3	73,2	81,3	87,4	94,2
$x(t)$ (mmol)	0	0,67	1,34	2,016	2,52	3,1

Pour $t = 40$ min, on lit sur la courbe :
 $x(t) = 2,35$ mmol.

On en déduit :

$$n(\text{N}_2) = n(\text{C}_2\text{H}_6) = 2,35 \text{ mmol} ;$$

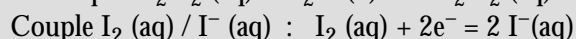
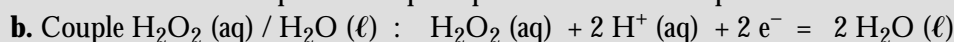
$$n(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2) = 2,46 \text{ mmol}.$$



6. Pour que la pression $P(t)$ soit proportionnelle à la quantité de gaz $n_g(t)$, il faut que T et V soient constants.

11. 1. a. Un oxydant est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.

Un réducteur est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.



2. a. D'après l'équation de la réaction, les proportions stœchiométriques correspondent à : $n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{n(\text{I}^-)}{2}$.

Or, $n_1(\text{I}^-) = n_1 = C_1 \cdot V_1 = 0,10 \times 20,0 \times 10^{-3} = 2,0$ mmol ;

$n_2 = n_1(\text{H}_2\text{O}_2) = C_2 \cdot V_2 = 0,10 \times 2,0 \times 10^{-3} = 0,20$ mmol.

Soit : $n_1(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{n_1(\text{I}^-)}{10}$, le mélange initial n'est pas stœchiométrique.

b.

Équation	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+	$2 \text{I}^-(\text{aq})$	+	$2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	=	$\text{I}_2(\text{aq})$	+	$4 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
État initial	n_2		n_1		excès		0		excès
État intermédiaire	$n_2 - x$		$n_1 - 2x$		excès		x		excès
État final	$n_2 - x_f$		$n_1 - 2x_f$		excès		x_f		excès

c. Soit $V_T = 20,0 + 8,0 + 2,0 = 30$ mL ; $[\text{I}_2] = \frac{x}{V_T}$.

d. Le réactif limitant est l'eau oxygénée : $x_{\text{max}} = 0,20$ mmol.

$$[\text{I}_2]_{\text{th}} = \frac{V_{\text{max}}}{V_T} = \frac{0,20}{30} = 6,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ lorsque la transformation est terminée.}$$

3. a. $x(500) = 0,0135$ mmol ;

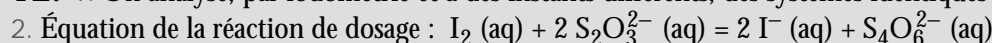
$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,065 \text{ mmol} ; n(\text{I}^-) = 1,73 \text{ mmol} ; n(\text{I}_2) = 0,013 \text{ mmol}.$$

b. $x(t) = n_1(\text{H}_2\text{O}_2) - n_1(\text{H}_2\text{O}_2)(t)$.

$$\text{Pour } n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{n_1(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}, x(t) = \frac{n_1(\text{H}_2\text{O}_2)}{2} = 0,10 \text{ mmol}.$$

Sur le graphique, on lit : $t = 3 \times 10^2$ s.

12. 1. On analyse, par iodométrie et à des instants différents, des systèmes identiques évoluant en parallèle.



L'équivalence est signalée par la disparition de la couleur bleue que prend la solution contenant des molécules I_2 en présence d'empois d'amidon ou de thiodène.

La quantité de diiode dans un ballon est donnée par : $n_{\text{I}_2}(\text{I}_2) = \frac{C_2 \cdot V_{2\text{E}}}{2} = 2,5 \times 10^{-5} \times V_{2\text{E}}$,
avec $n_{\text{I}_2}(\text{I}_2)$ en mol et $V_{2\text{E}}$ en mL.

3.

Ballons	A	B	C	D
t (min)	50	100	150	200
V_{E} (mL)	16,6	13,7	11,4	9,4
$n_{\text{I}_2}(t)$ (mmol)	0,415	0,343	0,285	0,235

4. a. Tableau d'avancement :

Équation	H_2 (g)	+	I_2 (g)	=	2HI (g)
Quantité à $t = 0$	$n_{\text{H}_2}(0)$		$n_{\text{I}_2}(0)$		0
Quantité pour $t > 0$	$n_{\text{H}_2}(0) - x(t)$		$n_{\text{I}_2}(0) - x(t)$		$2 x(t)$

On en tire : $x(t) = n_{\text{I}_2}(0) - n_{\text{I}_2}(t)$.

b.

t (min)	50	100	150	200
$n_{\text{I}_2}(t)$ (mmol)	0,415	0,343	0,285	0,235
$x(t)$ (mmol)	0,085	0,158	0,215	0,265
$n_{\text{H}_2}(t)$ (mmol)	4,92	4,84	4,79	4,740
$n_{\text{HI}}(t)$ (mmol)	0,170	0,315	0,431	0,530

Pour $t = 150$ min : $n_{\text{I}_2}(t) = 0,285$ mmol ; $n_{\text{H}_2}(t) = 4,79$ mmol ; $n_{\text{HI}}(t) = 0,431$ mmol.

c. Pour $t = 75$ min, $x(t) = 0,125$ mmol ; d'où : $n_{\text{I}_2}(t) = 0,375$ mmol ; $n_{\text{H}_2}(t) = 4,87$ mmol ;

$n_{\text{HI}}(t) = 0,250$ mmol.

5. La vapeur de diiode étant colorée en violet, la réaction peut être suivie par spectrophotométrie. En revanche, la manométrie n'est pas utilisable, car la réaction se déroule sans variation de la quantité de matière gazeuse.

13. 1. a. $5 \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O} = 10 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 16 \text{H}^{+}$.

b. $C = 2 C'$.

2. a. Une solution de couleur violette absorbe les radiations vertes et jaunes : $\lambda \approx 546$ nm appartient à un domaine où ϵ doit être grand.

b. La loi de BEER-LAMBERT est vérifiée, car la courbe $A = f(C)$ est une droite d'équation : $A = 2,23 \cdot C$, avec C en mmol $\cdot \text{L}^{-1}$.

D'où le coefficient d'extinction molaire de l'ion MnO_4^{-} : $\epsilon(\lambda = 546 \text{ nm}) = 2,23 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Cette forte valeur de ϵ montre que la transition électronique, qui correspond à un transfert de charge de $\text{O}^{\delta-}$ vers $\text{Mn}^{\delta+}$ est permise.

3. a. Non, car l'absorbance de la solution S' est trop éloignée du domaine d'étalonnage.

b. $\frac{C'}{10} = \frac{0,92}{2,23} = 0,413 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; d'où : $C = 8,25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

14. 1. Ces radiations ont des longueurs d'onde inférieures à 400 nm, limite du domaine visible : elles appartiennent au domaine des UV.

2. D'après la loi de BEER-LAMBERT, l'absorbance A de la solution est proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique absorbante : $A = k \cdot c$.

$A_2 = 0,53 > A_1 = 0,17$: la boisson 2 contient plus de caféine ; elle est plus excitante que la boisson 1.

3. D'après le document 1, $A_{271\text{nm}} = 0,5$. On reporte cette valeur sur le document 2 pour déterminer graphiquement la concentration : $C_S = 16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

15. A. 1. Demi-équation d'oxydoréduction : $\text{CO}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$.

2. **a.** $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$: solution intensément colorée en rose violacé ; $\text{Mn}^{2+} (\text{aq})$: solution très faiblement colorée en rose.

b. Demi-équation d'oxydoréduction : $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}$

3. $2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) = 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O} (\text{aq}) + 10 \text{CO}_2 (\text{aq})$

B. 2. **a.** $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}) = 0,63 \text{ g}$.

b. Diluer 10 fois la solution mère.

C. 1. La seule espèce colorée est l'ion $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$. La mesure de l'absorbance de la solution permet d'accéder à la concentration de cette espèce.

$[\text{MnO}_4^-](0) = 2,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $x(0) = 0 \text{ mmol}$.

2.

Équation	$2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}$					
Quantité à $t = 0$	$n_{\text{MnO}_4^-}(0)$	$n_{\text{H}^+}(0)$	$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}(0)$	0	0	excès
Quantité pour $t > 0$	$n_{\text{MnO}_4^-}(0) - 2 x(t)$	$n_{\text{H}^+}(0) - 6 x(t)$	$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}(0) - 5 x(t)$	$2 x(t)$	$10 x(t)$	excès

$$x(t) = \frac{([\text{MnO}_4^-](0) - [\text{MnO}_4^-](t)) \cdot V}{2}$$

t (s)	0	20	40	60	70	80	90	100	120	180
$[\text{MnO}_4^-]$ (mmol · L ⁻¹)		1,96	1,92	1,68	1,40	1,00	0,59	0,35	0,15	0,00
$x(t)$ (μmol)	0	1	2	8	15	25	35,0	41,2	46,3	50

3. Pour $t = 100 \text{ s}$: $n(\text{Mn}^{2+}) = 2 \times 41,2 = 82,4 \text{ μmol}$; $n(\text{MnO}_4^-) = 100 - 2 \times 41,2 = 17,6 \text{ μmol}$;

$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1\,500 - 5 \times 41,2 = 1,29 \times 10^3 \text{ μmol}$; $n(\text{CO}_2) = 10 \times 41,2 = 412 \text{ μmol}$.

5. Pour $t = 75 \text{ s}$: $x(t) = 21 \text{ μmol}$; $n(\text{Mn}^{2+}) = 42 \text{ μmol}$; $n(\text{MnO}_4^-) = 100 - 2 \times 41,2 = 58 \text{ μmol}$;

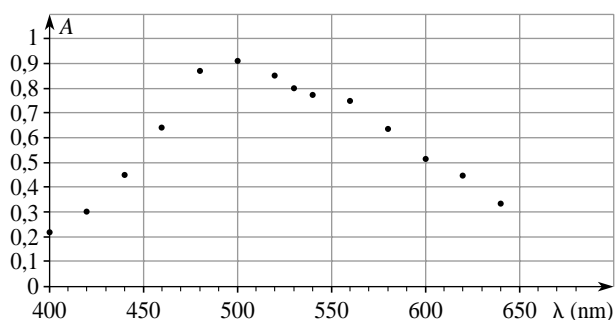
$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1,375 \times 10^3 \text{ μmol}$; $n(\text{CO}_2) = 210 \text{ μmol}$.

Exercices complémentaires

Énoncés

1. Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse de chlorure de titane (III) ($\text{Ti}^{3+} + 3 \text{Cl}^-$) à $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est représenté ci-dessous.



1. Quelles sont les radiations absorbées par le chlorure de titane (III) ? Quelle est leur couleur ?

2. Quelle est la couleur de cette solution ?

3. En comparant les aspects de solutions de chlorure de sodium et de chlorure de titane (III), préciser l'espèce qui est à l'origine de l'absorption de la lumière.

4. La cuve utilisée a une largeur de 1,0 cm. Déterminer la valeur du coefficient d'absorption pour la radiation visible la plus absorbée par la solution.

2. Dosage du titane (III)

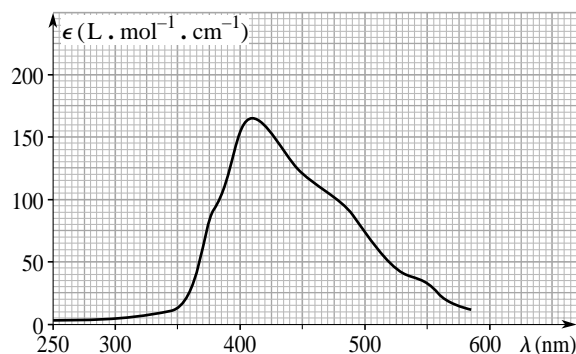
On réalise le dosage spectrophotométrique d'une solution S de chlorure de titane (III) ($\text{Ti}^{3+} + 3 \text{Cl}^-$). L'étalonnage du spectrophotomètre est fait avec cinq solutions étalons à la longueur d'onde $\lambda = 500 \text{ nm}$. La mesure de l'absorbance des diverses solutions étalons de concentrations C , avec une cuve d'épaisseur 1 cm, a donné les résultats suivants :

C (mmol · L ⁻¹)	50	100	150	200	300	350
A	0,23	0,45	0,70	0,90	1,34	1,56

- Justifier simplement la valeur de λ choisie.
- Tracer la courbe d'étalonnage $A = f(C)$. La loi de BEER-LAMBERT est-elle vérifiée ?
En déduire le coefficient d'extinction molaire $\epsilon(\lambda)$ de l'ion titane (III) dans les conditions de la mesure.
- Une solution de concentration C' inconnue a, dans les mêmes conditions de mesure, une absorbance $A'(\lambda_{\max}) = 0,78$. En déduire C' .

3. Analyser un spectre d'absorption

La courbe donnant le coefficient d'absorption molaire du dibrome gazeux est représentée ci-dessous.



- Quelles sont les radiations absorbées par la vapeur de dibrome ? Quelle est la couleur de cette vapeur ?
- a. Un flacon transparent, de volume V , contient du dibrome gazeux sous la pression de 25 Pa à 30 °C. Déterminer, en utilisant la loi du gaz parfait, la concentration molaire en dibrome, $\frac{n(Br_2)}{V}$, dans ce flacon.
b. La loi de BEER-LAMBERT s'applique aussi aux espèces en phase gazeuse. Calculer l'absorbance maximale du gaz sachant que l'épaisseur traversée par le faisceau lumineux est de 5 cm.

4. Évolution

- La réaction du dioxygène avec le monoxyde d'azote incolore donne du dioxyde d'azote de couleur rousse. Écrire son équation avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.
- Au bout d'un certain temps, la variation de la quantité de dioxygène est :

$$\Delta n_{O_2} = n_{O_2}(t) - n_{O_2}(0) = -3,5 \text{ mol.}$$

Calculer, en utilisant le tableau d'avancement, les variations des quantités de monoxyde et de dioxyde d'azote correspondantes.

- Tracer *qualitativement*, sur un même graphique, l'allure des courbes donnant les quantités de matière de NO, O₂ et NO₂ en fonction du temps pour un mélange initial équimolaire en monoxyde d'azote et en dioxygène.
- Proposer une méthode physique permettant de suivre cette réaction.

5. Oxydation du magnésium

On étudie l'action de l'acide chlorhydrique sur le magnésium pour donner du dihydrogène gazeux et des ions Mg²⁺ (aq). Pour cela, on introduit, dans un ballon, une masse $m_0 = 33$ mg de magnésium en ruban et un volume $V_0 = 10$ mL d'acide chlorhydrique à 1,0 mol · L⁻¹. On dilue avec 20 mL d'eau.

- Écrire l'équation de la réaction observée. Quel est le réactif en excès ? Quel volume maximal de gaz peut-on obtenir sachant que, dans les conditions de l'expérience, le volume molaire des gaz est 23,3 L · mol⁻¹ ?
- On mesure le volume V de gaz dégagé en fonction du temps.

t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7
V (mL)	0	1,3	2,9	5,5	8,2	10,9	13	15,9

t (min)	8	9	11	13	15	17	20
V (mL)	18,5	21,5	26,8	29,5	31,0	31,6	31,6

Exprimer l'avancement $x(t)$ en fonction de $V(t)$. En déduire les expressions de $n_{Mg}(t)$ et $n_{Mg^{2+}}(t)$.

- Utiliser éventuellement un tableur pour obtenir les valeurs de $x(t)$, de $n_{Mg}(t)$ et $n_{Mg^{2+}}(t)$. En déduire la composition du mélange réactionnel pour $t = 4$ min.
- Tracer les courbes $n_{Mg}(t)$ et $n_{Mg^{2+}}(t)$. En déduire le temps de demi-réaction, c'est-à-dire la durée nécessaire pour que la moitié du métal initialement présent ait été consommé.

6. Cinétique de décomposition du chlorure de sulfuryle

Le chlorure de sulfuryle se décompose en phase gazeuse, à température élevée, suivant la réaction d'équation :



Afin d'étudier cette réaction, une certaine quantité de chlorure de sulfuryle est introduite dans un récipient de volume constant, maintenu à 320 °C. On mesure alors la pression totale P_t dans le récipient en fonction du temps, ce qui conduit aux résultats suivants :

t (s)	0	100	210	250	350	380	450
P_t (bar)	0,519	0,628	0,722	0,746	0,800	0,826	0,850

- Montrer, en utilisant l'équation du gaz parfait, que la connaissance de la pression initiale P_0 et de la température suffit pour calculer la concentration initiale C_0 en chlorure de sulfuryle.
- Soit $\alpha(t)$ le coefficient de dissociation du chlorure de sulfuryle. Par définition, le coefficient de dissociation α est le rapport de la quantité de SO₂Cl₂ décomposé à la quantité initiale de SO₂Cl₂. Exprimer, en fonction de α et de C_0 , les concentrations des différents constituants du système réactionnel.
- Montrer que la connaissance de P_t et de P_0 permet de calculer $\alpha(t)$. En déduire, pour chacun des instants qui figurent dans le tableau, les concentrations en dioxyde de soufre et en chlorure de sulfuryle.

4. Tracer, sur la même feuille, les courbes donnant les concentrations en SO_2 et en SO_2Cl_2 en fonction du temps. Déterminer graphiquement l'instant où la moitié du réactif initial s'est décomposé.

Corrigés

1. 1. Tant que A est inférieur à 0,30, plus de 50 % de la lumière est transmise par la solution ; pour A supérieur à 0,70, plus de 80 % est absorbé. On peut donc considérer que cette solution de chlorure de titane (III) absorbe les radiations de λ comprises entre 460 et 570 nm, soit du bleu-vert au vert-jaune.

2. La couleur de cette solution est la superposition du violet et du rouge-orangé.

3. La solution de chlorure de sodium, $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, étant incolore, aucun des ions Na^+ et Cl^- n'absorbe la lumière : la couleur de la solution de chlorure de titane (III) ($\text{Ti}^{3+} + 3 \text{Cl}^-$) est donc due au cation Ti^{3+} , en réalité $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

4. $\varepsilon(\lambda = 500 \text{ nm}) \approx 4,55$.

Cette faible valeur de ε montre que la transition électronique correspondante ($d \rightarrow d$) est interdite par les règles de sélection.

2. 1. La solution ayant une coloration violette, elle doit absorber les radiations vertes et jaunes : pour $\lambda = 500 \text{ nm}$, ε doit donc être proche du maximum.

2. La loi de BEER-LAMBERT est vérifiée, car la courbe $A = f(C)$ est une droite d'équation $A = 4,45 \cdot C$ (C en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

D'où le coefficient d'extinction molaire de l'ion Ti^{3+} : $\varepsilon(\lambda = 500 \text{ nm}) = 4,45 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3. $C' = 0,175 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. 1. Les radiations absorbées par la vapeur de dibrome sont celles pour lesquelles le coefficient d'absorption molaire $\varepsilon(\lambda)$ est important : elles ont des longueurs d'onde comprises entre 360 nm (ultraviolet) et 550 nm. Seules les radiations orangée et rouge sont transmises : la vapeur nous apparaît rouge.

2. a. En assimilant la vapeur à un gaz parfait :

$$[\text{Br}_2] = \frac{R \cdot T}{P} = 101 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}, \text{ soit } 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b. D'après la courbe fournie, ε est maximal pour $\lambda = 420 \text{ nm}$ et vaut environ $167 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

On a alors : $A = \varepsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot C = 83,5$! Les radiations bleues sont complètement absorbées par la vapeur.

4. 1. 2. D'après le tableau d'avancement :

$$\Delta n_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2}(t) - n_{\text{O}_2}(0) = -x(t).$$

Donc :

$$\Delta n_{\text{NO}} = n_{\text{NO}}(t) - n_{\text{NO}}(0) = -2x(t) = -7 \text{ mol} ;$$

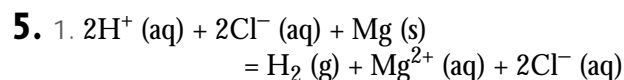
$$\Delta n_{\text{NO}_2} = n_{\text{NO}_2}(t) - n_{\text{NO}_2}(0) = +2x(t) = +7 \text{ mol}.$$

4. Méthode physique permettant de suivre cette réaction : manométrie ou spectrophotométrie.

La réaction met en jeu des corps gazeux et s'accompagne d'une variation de la quantité de matière gazeuse du système, l'étude de la pression du mélange gazeux, à

température et volume constants (ou du volume, à température et pression constantes), permet de suivre l'évolution du mélange.

Le dioxyde d'azote NO_2 (g) est un gaz roux : on peut utiliser la spectrophotométrie visible pour suivre la réaction.



$$n_{\text{Mg}}(0) = 1,36 \text{ mmol} ;$$

$n_{\text{H}^+}(0) = 100 \text{ mmol} > 2 n_{\text{Mg}}(0)$: le réactif en excès est l'acide chlorhydrique.

Volume maximal de gaz : $V_{\text{max}} = n_{\text{Mg}}(0) \cdot V_{\text{m}} = 31,6 \text{ mL}$.

$$2. \quad x(t) = n(\text{Mg}^{2+})(t) = \frac{V(t)}{V_{\text{m}}} ;$$

$$n(\text{Mg})(t) = n_{\text{Mg}}(0) - x(t) = \frac{V_{\text{max}} - V(t)}{V_{\text{m}}}.$$

3.

t (min)	0	1	2	3	4	5
V (mL)	0,0	1,3	2,9	5,5	8,2	10,9
$n(\text{Mg})$ (mmol)	1,36	1,30	1,23	1,12	1,00	0,89
$n(\text{Mg}^{2+})$ (mmol)	0	0,06	0,12	0,24	0,35	0,47
t (min)	6	7	8	9	11	13
V (mL)	13,0	15,9	18,5	21,5	26,8	29,5
$n(\text{Mg})$ (mmol)	0,80	0,67	0,56	0,43	0,21	0,09
$n(\text{Mg}^{2+})$ (mmol)	0,56	0,68	0,79	0,92	1,15	1,27
t (min)	15	17				
V (mL)	31,0	31,6				
$n(\text{Mg})$ (mmol)	0,03	0,00				
$n(\text{Mg}^{2+})$ (mmol)	1,33	1,36				

Pour $t = 4 \text{ min}$, le tableau donne : $x(t) = 0,50 \text{ mmol}$. On en déduit :

$$n(\text{Mg}^{2+})(t) = 0,35 \text{ mmol} ;$$

$$n(\text{H}^+)(t) = n(\text{H}^+)(0) - 2x(t)$$

$$= (100 - 2 \times 0,35) = 19,0 \text{ mmol} ;$$

$$n(\text{Mg})(t) = 1,0 \text{ mmol}.$$

4. Quand la moitié du métal initialement présent a été consommée, $n(\text{Mg}^{2+})(t) = n(\text{Mg})(t)$: la durée nécessaire est l'abscisse du point d'intersection des deux courbes ; on lit : $t = 6,9 \text{ min}$.

6. 1. D'après l'équation des gaz parfaits : $C_0 = \frac{P_0}{R \cdot T}$.

2. D'après le tableau d'avancement :

$$x(t) = n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}(0) - n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}(t) = \alpha(t) \cdot n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}(0).$$

On a donc, en divisant par V :

$$[\text{SO}_2\text{Cl}_2](t) = C_0 \cdot (1 - \alpha(t)) ;$$

$$[\text{SO}_2](t) = [\text{Cl}_2](t) = C_0 \cdot \alpha(t).$$

3. D'après l'équation des gaz parfaits : $P_0 = C_0 \cdot R \cdot T$; $P_t = (C_0 \cdot (1 + \alpha(t))) \cdot R \cdot T = P_0 \cdot (1 + \alpha(t))$.

$$\text{D'où : } \frac{P_t - P_0}{P_0} = \alpha(t).$$

$$\text{On en déduit : } [\text{SO}_2\text{Cl}_2](t) = \frac{2P_0 - P_t}{R \cdot T} ;$$

$$[\text{SO}_2](t) = [\text{Cl}_2](t) = \frac{P_t - P_0}{R \cdot T} .$$

En utilisant les unités du système international pour toutes les grandeurs (pascal pour les pressions et kelvin pour les températures), on obtient les concentrations en mol . m⁻³, ce qui correspond à des mmol . L⁻¹.

t (s)	0	100	210	250	350	380	450
P_t (bar)	0,519	0,628	0,722	0,746	0,800	0,826	0,850
[SO₂] (mmol . L⁻¹)	0,00	2,21	4,12	4,61	5,70	6,23	6,72
[SO₂Cl₂] (mmol . L⁻¹)	10,54	8,33	6,42	5,94	4,84	4,31	3,82

4. À l'instant où la moitié du réactif initial s'est décomposé, on lit sur la courbe : t = 305 s.

Bibliographie

Ouvrages

- *Thermodynamique et cinétique chimique*, L. SCHUFENECKER, G. SCACCHI et coll., Tec et doc, 1991.
- *Chimie inorganique et générale* (TP commentés), F. BRÉNON-AUDAT, F. RAFFLEGEAU, D. PRÉVOTEAU, Dunod, 2004.

Revue

- « Cinétique chimique théorique et expérimentale », C. KAPPENSTEIN, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 644, mai 1982.
- « Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet », R. MEYER et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 895, n° 784, mai 1996.

- « Spectroscopie : apprentissage et évaluation », C. DENIER et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 895, n° 784, mai 1996.

- « Cinétique de l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée et l'ion peroxodisulfate », A. GILLES, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 654, mai 1983.

- « Cinétique de l'oxydation de l'ion iodure par l'eau oxygénée par spectrophotométrie assistée par micro-ordinateur », M. LOZAR et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 764, mai 1994.

- « Étude cinétique automatisée de l'oxydation des ions I⁻ par l'eau oxygénée », J.-P. KUCHLY, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 457, n° 802, mars 1998.

- « Suivi de l'avancement d'une réaction chimique avec un capteur de pression », T. LEVÊQUE, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 701, n° 823, avril 2000. Cet article n'étudie pas la cinétique mais présente les contraintes imposées par la méthode manométrique.

- « Feu, flamme, incendies et physico-chimie », C. FRAPPART, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 663, n° 823, avril 2000.

- « Détermination de la concentration en ions thiocyanate dans la salive par spectrophotométrie », M. LAHTI et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 937, n° 834, mai 2001.

Utilisation de la spectrophotométrie :

- « L'authenticité des sirops naturels de grenade », J. CHERIF et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 445, n° 812, mars 1999.

- « Détermination de la concentration en ions thiocyanate dans la salive par spectrophotométrie », M. LAHTI et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 937, n° 834, mai 2001.

- « Titrages par spectrophotométrie d'absorption (phénols ; Cu (II)) », C. PETITFAUX, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 221, n° 815 (2), juin 1999.

- « La couleur », *Pour La Science*, dossier hors série, avril 2000.

Vitesse d'une réaction chimique

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

A. la transformation d'un système chimique est-elle toujours rapide ?

Contenus

2. Suivi temporel d'une transformation

- Vitesse de réaction
 - Définition de la vitesse volumique de réaction exprimée en unité de quantité de matière par unité de temps et de volume.

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} \quad \text{où } x \text{ est l'avancement de la réaction et } V$$

le volume de la solution.

- Évolution de la vitesse de réaction au cours du temps.
- Temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$
 - Définition et méthodes de détermination.
 - Choix d'une méthode de suivi de la transformation selon la valeur de $t_{1/2}$.

3. Quelle interprétation donner au niveau microscopique ?

- Interprétation de la réaction chimique en termes de chocs efficaces.
- Interprétation de l'influence de la concentration des entités réactives et de la température sur le nombre de chocs et de chocs efficaces par unité de temps.

Compétences exigibles

- Savoir que la vitesse de réaction augmente en général avec la concentration des réactifs et avec la température.
- Interpréter qualitativement, à l'aide d'une des courbes d'évolution tracées, la variation de la vitesse de réaction.

- Connaître la définition du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
- Déterminer, à l'aide de données expérimentales, le temps de demi-réaction ; déterminer $t_{1/2}$ à partir de résultats expérimentaux.

Exemples d'activités

- *Suivi de l'évolution temporelle d'une transformation.*
- *Tracé des courbes d'évolution de quantité de matière ou de concentration d'une espèce et de l'avancement de la réaction au cours du temps.*
- *Utilisation d'un tableur-grapheur pour tracer la courbe $x = f(t)$, par exemple, et déterminer la vitesse à différentes dates.*
- *Détermination de $t_{1/2}$ à partir de résultats expérimentaux.*
- *Modélisation des événements au niveau microscopique.*

Commentaires

La vitesse volumique de réaction est définie à partir de l'avancement. Cette définition présente l'avantage de ne pas être attachée à un réactif ou un produit particulier. Elle est également indépendante du volume utilisé. Dans le cas d'une réaction mettant en jeu une espèce colorée, elle est directement reliée à l'évolution de la concentration de cette espèce, donc à l'absorbance. La détermination de la valeur des vitesses ne doit pas donner lieu à des calculs ; il s'agit seulement de comparer ces vitesses (à l'aide des coefficients directeurs des tangentes des courbes si l'on ne dispose pas de tableur). Le temps de demi-réaction correspond au temps nécessaire pour que l'avancement soit parvenu à la moitié de sa valeur finale. Dans le cas d'une transformation considérée comme totale, il correspond au temps nécessaire pour qu'il y ait disparition de la moitié de la quantité de matière du réactif limitant.

Les éléments d'interprétation microscopique sont conçus pour permettre à l'élève de dépasser ses

perceptions physiologiques et d'enrichir ses représentations dans un cadre purement qualitatif. La réaction chimique nécessite la rencontre des entités réactives et s'effectue à l'occasion d'un choc entre ces entités ; cette image permet d'interpréter qualitativement l'effet de la concentration (agissant sur le nombre de chocs par unité de temps) et de la température (agissant sur le nombre de chocs par unité de temps et sur leur efficacité). La réaction chimique se produit à l'occasion d'un choc efficace entre entités réactives ou produites. Les notions de réaction directe et inverse, de même que la notion d'équilibre, peuvent ainsi être dégagées de façon intuitive.

Cette sensibilisation peut être réalisée à l'occasion d'un jeu, d'une simulation, pouvant donner lieu à une collaboration avec le professeur de mathématiques.

La double approche microscopique-macroscopique, initiée en classe de Seconde et de Première scientifique est ainsi réactivée en Terminale.

NB : à propos du niveau « microscopique », le choix a été fait de conserver cette appellation utilisée habituellement en chimie, dès lors que l'on se place au niveau des atomes, ions et molécules. Néanmoins, l'enseignant fait remarquer qu'en sciences de la vie et de la Terre, le terme « microscopique » n'a pas la même signification.

Matériel

Activités préparatoires

B. Réaction dont l'un des réactifs est solide

- Trois béchers.
- Un agitateur en verre.
- Une balance.
- Une solution de diiode dans l'iodure de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Des clous en fer et de la limaille de fer.

Cours

> Activité 1

- Tubes à essai et bouchons, un porte-tubes.
- Une pipette graduée avec un pipeteur.
- Une solution de peroxydisulfate de sodium ou d'ammonium à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'iodure de potassium à $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Rechercher et expérimenter

2.1 Test préliminaire

Utiliser impérativement gants et lunettes de protection.

- Solutions d'eau oxygénée à 30 volumes et de chlorure de fer (III) à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ environ.
- Deux tubes à essai.
- Une pince en bois, un bûchette, des allumettes.

2.2 Étude cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée

- Solutions d'eau oxygénée à 10 volumes, d'acide sulfurique à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de permanganate de potassium à $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Erlenmeyers.
- Une burette.
- Un agitateur magnétique.
- Pipettes jaugées et pipeteurs.
- Un chronomètre.

Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

A. Avancement d'un mobile et vitesse de déplacement

Réponses aux questions

1. La vitesse du mobile est définie par :

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{dx}{dt}$$

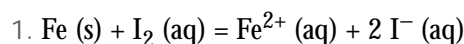
2. $v(t_1) = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=t_1}$. On trace la tangente à la courbe $x = f(t)$ au point d'abscisse t_1 et on détermine son coefficient directeur p :

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

B. Réaction dont l'un des réactifs est solide

Réponses aux questions

Rien d'observable dans le bécher *A* ; la coloration brune de I_2 (aq) s'atténue très progressivement au voisinage de la limaille dans le bécher *B*, plus rapidement et dans tout le volume dans le bécher *C*.



L'évolution du système est visualisée par la variation de la coloration de la solution.

2. • Les systèmes *A* et *B* diffèrent par l'aire de l'interface métal / solution : l'étendue de cette surface constitue le facteur cinétique par lequel le solide agit sur le déroulement de la réaction. La différence de teintes observée montre que la réaction est d'autant plus rapide que cette aire est grande.

• Les systèmes *B* et *C* diffèrent par l'agitation de la solution. Or, la réaction ne peut se poursuivre que si la concentration en diiode au voisinage du métal reste non nulle. En l'absence d'agitation, le renouvellement du réactif est dû à la diffusion qui devient souvent l'étape cinétiquement déterminante du processus : la réaction s'effectue alors lentement. En présence d'une agitation suffisante, le renouvellement du réactif, dû à la convection, est rapide et la réaction s'effectue plus rapidement.

Cours

1. Comment évolue un système contenant des ions iodure et peroxydisulfate ?

Ce paragraphe présente l'étude, qui peut être effectuée en T.P., d'une réaction par spectrophotométrie. Nous avons choisi l'une des réactions préconisées par le programme : celle des ions peroxydisulfate avec les ions iodure. La seule espèce colorée étant le diiode, son suivi spectrophotométrique dans le visible peut être effectué très simplement (l'additivité des absorbances n'intervient pas). La solubilité de I_2 dans l'eau étant très faible ($s \approx 1,3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), il faut se placer en excès d'ions iodure afin que I_2 se trouve essentiellement sous la forme d'ions triiodure I_3^- : c'est cette espèce qui donne une couleur brune au mélange.

Dans l'expérience réalisée, la concentration finale en diiode est imposée par la concentration initiale du peroxydisulfate, soit $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. La constante de formation de I_3^- étant de l'ordre de 6×10^2 , l'absence de précipité de I_2 nécessite une concentration initiale d'ions iodure au moins égale à $165 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. En choisissant une concentration de $250 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, nous avons l'assurance, d'une part, que la solution ne sera pas saturée en I_2 , d'autre part, que la vitesse de la réaction sera suffisante tout au long de l'expérience.

L'exploitation des mesures et le calcul des différentes concentrations se fait, de manière très simple, avec un tableur ordinaire comme Excel, ce qui permet de supprimer une partie fastidieuse car répétitive.

2. Comment définir la vitesse de réaction ?

La vitesse volumique de réaction est présentée dans le cas général, applicable à toutes les espèces, puis le cas particulier des substances dissoutes est abordé, car il sera le plus fréquemment rencontré.

Conformément au programme, les notions de vitesse de formation ou de disparition d'une espèce ne sont pas abordées.

3. Comment définir le temps de demi-réaction ?

La définition adoptée est la définition générale, mais, pour les transformations considérées comme totales, seules abordées dans ce chapitre, elle coïncide avec la définition, plus classique, dans laquelle $t_{1/2}$ représente le temps nécessaire pour qu'il y ait disparition de la moitié de la quantité de matière du réactif limitant.

$t_{1/2}$ fournit une échelle de temps du système étudié, mais la durée nécessaire à l'achèvement d'une transformation chimique étant une notion imprécise, il n'y a pas de relation générale entre cette durée et $t_{1/2}$. Il nous semble suffisant d'insister sur le fait que la réaction n'est pas achevée pour $t = 2 t_{1/2}$.

> Complément scientifique

Pour une réaction dont la vitesse peut s'exprimer en fonction de la concentration du seul réactif A (soit par dégénérescence, soit en utilisant des mélanges stœchiométriques), d'ordre p par rapport à ce réactif A :

$$v = \frac{1}{-\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^p \text{ qui conduit à l'équation}$$

$$\text{différentielle : } \frac{1}{[A]^p} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\alpha \cdot k.$$

$$\bullet \text{ Dans le cas où } p = 1 : \ln \frac{[A]}{[A]_0} = \alpha \cdot k \cdot t.$$

$$\text{Pour } t = t_{1/2}, [A] = \frac{[A]_0}{2}. \text{ Donc : } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha \cdot k}.$$

Le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre 1 est indépendant de la concentration initiale.

$$\text{Pour } [A] = \frac{[A]_0}{32}, \text{ la réaction est achevée à } 1/32 \text{ près,}$$

$$\text{soit } 3 \% \text{ près. } t_{31/32} = \frac{\ln 32}{\alpha \cdot k} = \frac{\ln 2^5}{\alpha \cdot k} = 5 t_{1/2}.$$

$$\bullet \text{ Dans le cas où } p \neq 1 :$$

$$\text{L'équation } \frac{1}{[A]^p} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\alpha \cdot k \text{ s'intègre alors en :}$$

$$\frac{1}{p-1} \cdot \left(\frac{1}{[A]^{p-1}} - \frac{1}{[A]_0^{p-1}} \right) = \alpha \cdot k \cdot t.$$

$$\text{Pour } t = t_{1/2}, [A] = \frac{[A]_0}{2}. \text{ Donc :}$$

$$\frac{1}{p-1} \cdot \left(\frac{2^{p-1}}{[A]_0^{p-1}} - \frac{1}{[A]_0^{p-1}} \right) = \alpha \cdot k \cdot t_{1/2},$$

$$\text{d'où : } t_{1/2} = \frac{(2^{p-1} - 1)}{\alpha \cdot k \cdot (p-1)} \cdot \frac{1}{[A]_0^{p-1}}.$$

Le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre p ($p \neq 1$) est inversement proportionnel à la concentration initiale à la puissance $(p-1)$.

$$\text{Pour } [A] = \frac{[A]_0}{32} \text{ (réaction achevée à } 3 \% \text{ près) :}$$

$$\begin{aligned} t_{31/32} &= \frac{(32^{p-1} - 1)}{\alpha \cdot k \cdot (p-1)} \cdot \frac{1}{[A]_0^{p-1}} \\ &= \frac{(32^{p-1} - 1)}{(2^{p-1} - 1)} \cdot t_{1/2}. \end{aligned}$$

$$\text{Pour une réaction d'ordre } 3/2, t_{31/32} = 11,2 t_{1/2}.$$

$$\text{Pour une réaction d'ordre } 2, t_{31/32} = 31 t_{1/2}.$$

Plus l'ordre est élevé, plus la vitesse diminue rapidement.

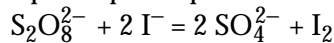
4. Comment interpréter les différents facteurs cinétiques au niveau microscopique ?

On ne peut que regretter l'utilisation abusive du mot *microscopique* – au lieu de *moléculaire* – dans ce contexte, et ce d'autant plus que l'on souhaite promouvoir

l'interdisciplinarité. Cependant, nous nous sommes conformés au programme.

> L'interprétation du facteur concentration que l'on peut fournir repose sur la nécessité de contact entre les molécules de réactifs et donc sur la probabilité de chocs (ou de rencontres) entre ces molécules. Il faut ensuite indiquer que cette probabilité croît avec les concentrations des réactifs.

Bien que le programme ne le mentionne pas, il peut être nécessaire d'indiquer que l'équation de la transformation macroscopique ne représente généralement pas le déroulement des événements à l'échelle moléculaire mais seulement leur résultante. Ainsi, la réaction utilisée dans ce chapitre a pour équation :



mais sa vitesse est proportionnelle au produit $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \cdot [\text{I}^-]$ et non pas au produit $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \cdot [\text{I}^-]^2$. Cette particularité est facile à mettre en évidence en comparant les vitesses initiales de réaction dans deux systèmes de mêmes concentrations initiales en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, mais différant par $[\text{I}^-]_0$: le rapport des vitesses initiales est pratiquement le même que celui des concentrations initiales en I^- .

Complément scientifique

En phase gazeuse, la probabilité de chocs entre deux molécules appartenant à des espèces *A* et *B*, peut être évaluée par la théorie cinétique. La fréquence de collisions entre les molécules des espèces *A* et *B* est donnée par :

$$Z_{AB} = \pi \cdot d^2 \cdot \left(\frac{8k \cdot T}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2} \cdot N(A) \cdot \frac{N(B)}{V^2}$$

où : $d = \frac{d(A) + d(B)}{2}$, $d(A)$ représente le diamètre de

la molécule *A* supposée sphérique ;

k et T représentent respectivement la constante de BOLTZMANN et la température absolue ;

μ est la masse réduite du système formé par les molécules *A* et *B* ;

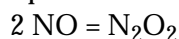
$\frac{N(A)}{V}$ et $\frac{N(B)}{V}$ sont, au facteur N_A près, les concentrations en *A* et *B*.

> L'influence de la température sur la vitesse des réactions en phase gazeuse ou liquide a une double origine : l'augmentation de l'agitation thermique provoque l'augmentation de la fréquence des collisions (voir l'expression de Z_{AB}) mais aussi l'augmentation du nombre de chocs efficaces grâce à une modification de l'énergie cinétique moyenne des molécules : le facteur de BOLTZ-

MANN $\exp\left(-\frac{e}{k \cdot T}\right)$ qui intervient dans la distribution

des vitesses est celui que l'on retrouve dans la loi empirique d'ARRHÉNIUS. Ce dernier facteur est, de beaucoup, le facteur prédominant !

Remarque : certaines réactions complexes ont une vitesse qui décroît quand la température croît, c'est le cas pour les réactions auxquelles participent le monoxyde d'azote NO. Cette apparente anomalie est due au prééquilibre rapide :



qui précède l'étape cinétiquement déterminante.

Cette équilibre étant exothermique, la constante correspondante décroît quand la température croît ; la concentration instantanée en N_2O_2 décroît, ce qui diminue la vitesse de l'étape cinétiquement déterminante.

> Le caractère aléatoire des chocs permet enfin d'évoquer la possibilité de la réaction inverse limitant l'évolution du système, mais il faut être très prudent car la notion de vitesse de formation d'une espèce n'est pas au programme.

Rechercher et expérimenter

1. Quels sont les principaux usages de l'eau oxygénée ?

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

1. *Blanchiment* : action de blanchir, de décolorer ; *bactéricide* : qui tue les bactéries.

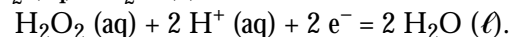
2. Le dioxygène présent dans les cellules y a été apporté par le sang.

3. La décomposition de l'eau oxygénée est accélérée par la lumière : le verre brun, qui absorbe la plus grande partie de la lumière, favorise la conservation du système métastable que constitue H_2O_2 (aq).

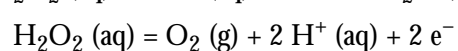
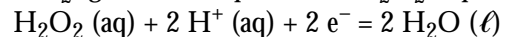
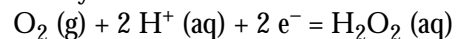
4. D'après le texte, la décomposition peut fournir un mélange de gaz (vapeur d'eau et dioxygène) à température élevée. L'énergie nécessaire pour élever la température provient de l'énergie libérée par la réaction : la décomposition de l'eau oxygénée est exothermique.

II. Exploitation du texte

1. a. Demi-équation d'oxydoréduction du couple H_2O_2 (aq) / H_2O (l) :



b. L'autre couple mis en jeu dans la décomposition de l'eau oxygénée est O_2 (g) / H_2O_2 (aq) dont la demi-équation d'oxydoréduction est :



Bilan : $2 \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (aq)} = 2 \text{H}_2\text{O} \text{ (l)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$

2. À 0 °C sous 101,3 kPa, $V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Concentration molaire volumique d'une solution

« à 30 volumes » : $C = \frac{30}{11,2} = 2,68 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Comment étudier la décomposition de l'eau oxygénée en présence d'ions fer (III) Fe^{3+} ?

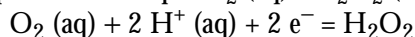
2.2 Étude cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée

Réponses aux questions

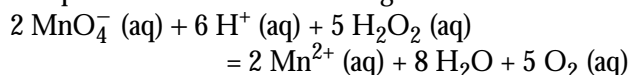
1. a. Demi-équation du couple MnO_4^- (aq) / Mn^{2+} (aq) : $\text{MnO}_4^- \text{ (aq)} + 8 \text{H}^+ \text{ (aq)} + 5 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} \text{ (aq)} + 4 \text{H}_2\text{O}$

b. Couple de l'eau oxygénée intervenant dans le titrage : O_2 (aq) / H_2O_2 (aq).

Demi-équation du couple $\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$:



c. Équation de la réaction de titrage :



2. La *dilution* du milieu réactionnel avec de l'eau glacée met en jeu simultanément les facteurs cinétiques, *concentrations* et *température*. Tous deux ont pour effet de ralentir les réactions ; la décomposition de l'eau oxygénée, habituellement lente, devient extrêmement lente : le système est pratiquement figé dans l'état où il se trouvait à l'instant de la dilution ; on a donc effectué une *trempe* du système.

Le titrage de l'eau oxygénée consomme des protons (voir l'équation de la réaction) : il faut donc se placer en milieu acide. En milieu neutre, l'ion permanganate serait réduit en dioxyde de manganèse.

3. À l'équivalence : $\frac{n_1(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} = \frac{n_E(\text{MnO}_4^-)}{2}$.

L'apparition, dans le bécher, d'une coloration rose persistante signale l'équivalence.

4. $C_S = \frac{5 C_2 \cdot V_{2E}}{2 V_S}$ en notant V_S le volume de S utilisé.

5. 10,0 mL d'eau oxygénée à 10 volumes + 85 mL d'eau + 5,0 mL de chlorure de fer (III) = 100 mL de solution : on a réalisé une dilution au $1/10^e$ de S .

6. $[\text{H}_2\text{O}_2]_{S'}(t) = \frac{5 C_2 \cdot V_{2E}(t)}{2 v} = \frac{5 \times 20 \times V_{2E}(t)}{2 \times 10}$
 $= 5 \times V_{2E}(t)$.

Cette relation fournit $[\text{H}_2\text{O}_2]_{S'}(t)$ si $V_{2E}(t)$ est exprimée en mL.

8. $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$.

9. La courbe est décroissante, car H_2O_2 est un réactif, mais elle décroît de plus en plus lentement au cours du temps : le facteur cinétique mis en évidence est la concentration du seul réactif, H_2O_2 . Il peut être nécessaire, à ce propos, de rappeler (signaler) aux élèves qu'un catalyseur – ici le chlorure de fer (III) – n'est pas consommé par la réaction qu'il accélère.

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

1. $v(0) = 1,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
2. $v(t = 30 \text{ min}) = 0,34 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
3. $v(t = 60 \text{ min}) = 0,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
4. Le facteur cinétique ainsi mis en évidence est la concentration en réactifs.
2. 1. $t_{1/2} = 6 \text{ min}$.
2. $t_{1/2} = 2 \text{ min}$.
3. a. Il suffit d'attendre 30 min.

b. On peut étudier ce système par titrage ou spectrophotométrie ; cela dépend de la nature du système et du matériel disponible.

3. 1. Lorsqu'on augmente les concentrations en réactifs, le nombre de chocs entre réactifs augmente. La proportion de chocs efficaces reste constante, mais le nombre de chocs efficaces augmente.

2. Lorsqu'on augmente la température du mélange réactionnel, le nombre de chocs entre réactifs augmente. La proportion de chocs efficaces augmente : le nombre de chocs efficaces augmente.

3. Lorsqu'on dilue le milieu réactionnel, le nombre de chocs entre réactifs diminue. La proportion de chocs efficaces reste constante : le nombre de chocs efficaces diminue.

4. 1. Faux. La vitesse d'une réaction est *maximale* en début de réaction (à T constante et en l'absence d'autocatalyse).

2. Vrai.

3. Faux. La vitesse d'une réaction est d'autant plus grande que la concentration des *réactifs* est plus grande.

4. Vrai.

Exercices

1. 1. Voir le tableau d'avancement à la fin des corrigés.

2. $x(t) = V \cdot [\text{I}_2]$.

3. a. $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt}$;

$v(0) = 1,8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;

$v(10) = 0,38 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

b. $v(100) = 0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

c. $v(t)$ diminue, car les concentrations instantanées des réactifs diminuent ; à température constante, $v(t)$ s'annule quand le réactif limitant a été entièrement consommé.

2. 1. a. $3 \text{ClO}^-(\text{aq}) = \text{ClO}_3^-(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$

b. $[\text{Cl}^-](t) = \frac{2x(t)}{V}$.

3. a. $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$;

$v(t = 0) = 1,86 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;

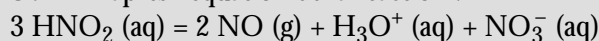
$v(t = 100 \text{ min}) = 0,23 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

b. $v(t = 2000 \text{ min}) \approx \frac{x(3000 \text{ min}) - x(1000 \text{ min})}{3000 - 1000}$

$$= \frac{32,7 - 32,2}{2000}$$

$$= 0,25 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

3. 1. D'après l'équation de la réaction :



$$[\text{HNO}_2](t) = C_0 - \frac{3x(t)}{V} \quad \text{et} \quad [\text{NO}_3^-](t) = \frac{x(t)}{V} ;$$

$$\text{soit : } x(t) = V \cdot \frac{C_0 - [\text{HNO}_2](t)}{3} = V \cdot [\text{NO}_3^-](t).$$

$$2. \text{ a. } v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}.$$

V et C_0 étant constants :

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{-1}{3} \cdot \frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt}.$$

$$\text{b. } v(0) = 9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}.$$

3. a. À tout instant : $[\text{HNO}_2] + 3[\text{NO}_3^-] = C_0$.

À la date t_1 : $[\text{HNO}_2] = [\text{NO}_3^-]$, on a donc :

$$[\text{NO}_3^-](t_1) = \frac{C_0}{4}.$$

$$\text{b. } v(t_1) = 2,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}.$$

4. $v(t)$ diminue quand $[\text{HNO}_2](t)$ décroît.

5. Pour t supérieur à 110 h.

4. 2. Pour une réaction totale : $x_f = x_{\text{max}} = n_0$;

$$\text{à } t = t_{1/2}, x(t) = \frac{n_0}{2} = 23,1 \text{ mmol} ; t_{1/2} = 34,8 \text{ min}.$$

$$3. \text{ a. } v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}.$$

Détermination à partir de la courbe :

– on trace la tangente à la courbe $x(t)$ pour la date choisie ;

– on détermine le coefficient directeur a de cette droite en tenant compte des échelles ;

– on divise a par le volume pour obtenir la vitesse volumique.

$$\text{b. } v(t_{1/2}) = 0,31 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{et } v(2t_{1/2}) = 0,15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

4. Pour $t = 2 t_{1/2}$, la réaction n'est pas achevée, car la vitesse est non nulle et que $x(2t_{1/2})$ est inférieure à $x_f = x_{\text{max}} = n_0$.

5. 1. $2 \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{Zn} (\text{s}) = \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{Zn}^{2+} (\text{aq})$

2. a. Voir le tableau d'avancement à la fin des corrigés.

$$n_{\text{H}^+}(0) = C_A \cdot V = 20,0 \text{ mmol} ;$$

$$n_{\text{Zn}}(0) = \frac{m}{M_{\text{Zn}}} = 35,2 \text{ mmol}.$$

$$\frac{n_{\text{H}^+}(0)}{2} = 10 \text{ mmol} < n_{\text{Zn}}(0) = 35,2 \text{ mmol} ;$$

$\text{H}^+ (\text{aq})$ est donc le réactif limitant.

On en déduit :

$$x_f = 10 \text{ mmol} ; [\text{Zn}^{2+}]_f = \frac{x_f}{V} = 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b. Pour le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_f}{2} = 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

d'où : $t_{1/2} = 4 \text{ min}.$

d. Par définition de la vitesse volumique de réaction :

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{\text{Zn}^{2+}}}{dt}.$$

$$\text{Donc : } v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{\text{Zn}^{2+}}}{dt} = \frac{d[\text{Zn}^{2+}]}{dt},$$

car le volume V de la solution est constant.

On trace les tangentes à la courbe et on en déduit :

$$v(0) = 14 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} ;$$

$$v(t_{1/2}) = 8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

6. 1. Loi de BEER-LAMBERT : $A = \varepsilon \cdot \ell \cdot C$.

On étalonne le spectrophotomètre pour la radiation choisie et on peut alors déduire C de l'absorbance mesurée.

2. Tableau d'avancement :

Équation		$\text{CO} (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{COCl}_2 (\text{g})$		
Quantité	Avancement	$n(\text{CO})$	$n(\text{Cl}_2)$	$n(\text{COCl}_2)$
état à $t = 0$	0	$C_0 \cdot V$	$C_0 \cdot V$	0
état à $t > 0$	$x(t)$	$C_0 \cdot V - x$	$C_0 \cdot V - x$	x

À tout instant : $x(t) = n(\text{COCl}_2)(t) = V \cdot [\text{COCl}_2](t)$.

$$\text{Donc : } v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{d[\text{COCl}_2]}{dt},$$

car V est constant.

Détermination à partir de la courbe :

– on trace la tangente à la courbe $[\text{COCl}_2] = f(t)$ pour la date choisie ;

– on détermine le coefficient directeur a de cette droite en tenant compte des échelles ;

– a donne la valeur de la vitesse volumique.

$$v(0) = 0,30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

$$3. t_{1/2} = 40 \text{ min} ; v(t_{1/2}) = 0,06 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Le facteur cinétique mis en évidence est la concentration en réactifs.

$$4. \text{ Pour } t = 800 \text{ min} : [\text{COCl}_2] = 10,9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$v \approx 9 \times 10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Bien que la vitesse soit devenue très faible, la réaction n'est pas achevée, car $[\text{COCl}_2](800)$ est nettement inférieure à $[\text{COCl}_2]_f = 12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

7. 1. La courbe qui décroît le plus vite correspond à l'expérience 2 ; ceci traduit le fait que la concentration en triéthylamine est un facteur cinétique.

$$2. \text{ a. Expérience 1 : } v(0) = 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

$$\text{Expérience 2 : } v(0) = 3,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

$$\text{b. Expérience 1 : } v(300) = 0,16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

$$\text{Expérience 2 : } v(300) = 0,19 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

3. $(\text{Et})_3\text{N} \quad \text{CH}_3\text{—I}$

8. 1. a. Tableau d'avancement :

Équation	$((\text{CH}_3)_3\text{CO})_2(\text{g}) = 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$		
Quantité à $t = 0$	n_{0P}	0	0
Quantité à $t > 0$	$n_{0P} - x(t)$	$2x(t)$	$x(t)$

$$C_a(t) = \frac{2x(t)}{V}$$

Les facteurs cinétiques sont la température et la concentration en peroxyde, seul réactif de la réaction. Les courbes (I) et (II) correspondent à des expériences conduites à la même température, mais différant par les concentrations. Leur comparaison met donc en évidence l'influence de la concentration en

peroxyde : $v_2(t)$ est supérieure à $v_1(t)$, car $\left(\frac{n_{0P}}{V}\right)_2$ est supérieure à $\left(\frac{n_{0P}}{V}\right)_1$.

Les courbes (I) et (III) correspondent à des expériences conduites à des températures différentes, mais avec la même concentration initiale ; leur comparaison met donc en évidence l'influence de la température : $v_3(t)$ est supérieure à $v_1(t)$, car θ_3 est supérieure à θ_1 .

b. Augmenter la concentration en réactif fait croître le nombre de chocs par unités de temps et de volume et donc le nombre de chocs efficaces par unités de temps et de volume.

Augmenter la température fait croître le nombre de chocs par unités de temps et de volume et leur efficacité, et donc agit doublement sur le nombre de chocs efficaces, par unités de temps et de volume.

$$2. x(t) = \frac{C_a(t) \cdot V}{2}$$

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dC_a}{dt}$$

On trace la tangente à l'origine pour chaque courbe et on détermine leur pente. On lit sur le graphique :

$$v_I(0) = 0,09 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} ;$$

$$v_{II}(0) = 0,15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} ;$$

$$v_{III}(0) = 0,33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

3. D'après le tableau d'avancement : $x_f = n_{0P}$

$$\text{Pour } t = t_{1/2}, x_f = \frac{n_{0P}}{2} ;$$

$$\text{donc : } C_a(t_{1/2}) = \frac{2x(t_{1/2})}{V} = \frac{n_{0P}}{V}$$

$$\text{Expérience (I) : } C_a(t_{1/2}) = 4,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

la durée de l'expérience est trop courte : à la fin de cette expérience, $x(t) < \frac{x_f}{2}$.

$$\text{Expérience (II) : } C_a(t_{1/2}) = 7,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

la durée de l'expérience est trop courte : à la fin de cette expérience, $x(t) < \frac{x_f}{2}$; on peut évaluer $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} \approx 60 \text{ min.}$$

Expérience (III) : $C_a(t_{1/2}) = 4,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; on lit sur le diagramme : $t_{1/2} = 43 \text{ min.}$

9. 1. La réaction est suffisamment lente pour pouvoir être suivie par des dosages : des échantillons sont prélevés, trempés, puis on dose les ions H^+ avec une solution titrée de soude.

La réaction produit des espèces ioniques qui modifie la conductivité du milieu : elle peut être suivie par conductimétrie.

3. Par définition, pour $t = t_{1/2}$:

$$\frac{x}{V} = \frac{x_f}{2V} = \frac{[\text{RBr}](0)}{2}$$

On lit sur le graphique : $t_{1/2} = 13,8 \text{ h.}$

Par définition de la vitesse volumique de réaction :

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$$

$$V \text{ étant constant : } v = -\frac{d[\text{RBr}](t)}{dt}$$

On trace la tangente à l'origine à la courbe et on détermine sa pente. On lit sur le graphique :

$$\frac{d[\text{RBr}](t)}{dt} = -5,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\text{Soit : } v(0) = 5,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\text{De même } v(t_{1/2}) = 2,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

La diminution de la vitesse en cours de réaction met en évidence le facteur concentration.

4. L'augmentation de la vitesse initiale et la diminution du temps de demi-réaction mettent tous deux en évidence le facteur température :

$$\frac{v(t=0; \theta = 50^\circ\text{C})}{v(t=0; \theta = 20^\circ\text{C})} = 14,8$$

Une augmentation de 30°C multiplie la vitesse de la réaction par 15.

$$\mathbf{10.}$$
 1. Volume : $V = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot L = 0,039 \text{ cm}^3 ;$

$$\text{masse : } m = 0,31 \text{ g ; surface : } S = \pi \cdot d \cdot L = 1,6 \text{ cm}^2 ;$$

$$\text{quantité : } n = 5,5 \text{ mmol.}$$

$$2. v_g = \frac{4\pi}{3} \cdot r^3 = 3,35 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 ;$$

$$N = \frac{V}{v_g} = 1,17 \times 10^6 \text{ grains ;}$$

$$S' = N \cdot s_g = N \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 = 58,9 \text{ cm}^2 \approx 37 \text{ S.}$$

$$3. \mathbf{a.} \quad 2 \text{ H}^+(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{s}) = \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{ Fe}^{2+}(\text{aq})$$

b. Si on admet que la vitesse volumique de réaction est proportionnelle à la surface de contact entre le métal et la solution, la réaction avec la poudre est 37 fois plus rapide qu'avec le fil de fer.

$$\mathbf{11.}$$
 1. $2 \text{ N}_2\text{O}_5 = 4 \text{ NO}_2 + \text{O}_2$

2. Tableau d'avancement :

Équation	$2 \text{N}_2\text{O}_5 = 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$		
Quantité à $t = 0$	$n_{\text{N}_2\text{O}_5}(0)$	0	0
Quantité pour $t > 0$	$n_{\text{N}_2\text{O}_5}(0) - 2x(t)$	$4x(t)$	$x(t)$

On relie $x(t)$ et la concentration de N_2O_5 :

$$x(t) = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_5}(0) - n_{\text{N}_2\text{O}_5}(t)}{2}$$

$$= \frac{([\text{N}_2\text{O}_5](0) - [\text{N}_2\text{O}_5](t)) \cdot V}{2}$$

Par définition : $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$.

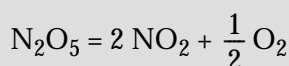
La vitesse à l'instant t peut donc se déduire de la pente de la tangente à la courbe $[\text{N}_2\text{O}_5](t)$.

À $t = 0$: $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -9,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;

on en déduit : $v(0) = 4,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Remarque :

Si on avait écrit l'équation de la réaction :



on aurait : $v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$,

et donc : $v(0) = +9,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

La valeur de la vitesse dépend de l'équation choisie pour représenter la transformation chimique.

3. Pour $t = t_{1/2}$, $x(t) = \frac{x_{\text{max}}}{2}$,

donc : $[\text{N}_2\text{O}_5](t_{1/2}) = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5](0)}{2}$.

On lit sur le graphique : $t_{1/2} = 20 \text{ min}$.

Remarque : contrairement à la vitesse, la valeur du temps de demi-réaction est indépendante de l'équation choisie pour représenter la transformation chimique.

4. Quand N_2O_5 est décomposé aux trois quarts :

$$[\text{N}_2\text{O}_5](t_{3/4}) = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5](0)}{4}$$

on lit sur le graphique : $t_{3/4} = 40 \text{ min}$.

Quand N_2O_5 est décomposé aux sept huitièmes :

$$[\text{N}_2\text{O}_5](t_{7/8}) = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5](0)}{8}$$

on lit sur le graphique : $t_{7/8} = 60 \text{ min}$.

On note que : $t_{3/4} = 2 t_{1/2}$; $t_{7/8} = 3 t_{1/2}$.

Chacune de ces deux relations est caractéristique d'une réaction d'ordre 1, c'est-à-dire telle que :

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = [\text{N}_2\text{O}_5]^1$$

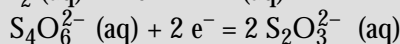
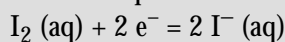
5. Ce résultat rappelle une caractéristique du phénomène physique de radioactivité : la période est l'équivalent de $t_{1/2}$.

12. 1. v est fonction des concentrations des réactifs et de la température : pour étudier l'influence des concentrations en réactifs, il faut fixer la température.

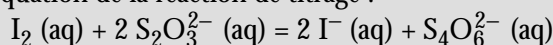
La dilution dans de l'eau glacée permet de diminuer très fortement la vitesse de formation du diiode. La quantité de diiode qui est ensuite dosée est pratiquement celle présente à l'instant du prélèvement.

2. **a.** Bécher ; barreau et agitateur magnétiques ; burette ; solution titrée de thiosulfate de sodium ; thiodène.

b. Demi-équations :



Équation de la réaction de titrage :



L'équivalence est signalée par la disparition de la couleur bleue que prend la solution contenant des molécules I_2 en présence d'empois d'amidon ou de thiodène.

4. $x(t) = [\text{I}_2](t) \cdot V$; $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = +\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$.

v est égale à la pente de la tangente à la courbe $[\text{I}_2] = f(t)$.

$v(0) = 1,20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;

$v(10) = 0,50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;

$v(20) = 0,28 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

$v(t)$ diminue, car les concentrations instantanées des réactifs diminuent.

5. $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,018 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[\text{I}^-]_0 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ étant le réactif limitant :

$[\text{I}_2]_f = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$t_{1/2} = 13,5 \text{ min}$.

13. 1. La diminution de la vitesse que provoque la diminution des concentrations en réactifs est mise en évidence par l'aspect de chaque courbe. La comparaison des courbes 2 et 3 montre plus particulièrement l'influence de $[\text{CH}_4]_0$: à une température donnée et avec un éclaircissement donné, la vitesse initiale de réaction croît quand $[\text{CH}_4]_0$ augmente.

La comparaison des courbes 1 et 2 montre l'influence de l'éclaircissement : pour une température et des concentrations en réactifs données, la vitesse initiale décroît quand l'éclaircissement décroît.

2. $v = -\left(\frac{d[\text{Br}_2]}{dt}\right)_{t=0}$

$v = 0,20 ; 0,11 ; 0,06 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

14. 1. $d = \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{air}}} = \frac{44}{29} = 1,5$;

CO_2 (g) étant nettement plus dense que l'air, il peut, en l'absence d'agitation, s'accumuler dans les parties inférieures de la grotte.

2. Quantité initiale d'ions oxonium :

$$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = C \cdot V_S = 0,100 \times 0,1 = 10 \text{ mmol.}$$

Quantité initiale de carbonate de calcium :

$$n_0(\text{CaCO}_3) = \frac{m}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{2,00}{100} = 20 \text{ mmol.}$$

3. Voir le tableau d'avancement à la fin des corrigés.

Si CaCO_3 est le réactif limitant, alors :

$$n_0(\text{CaCO}_3) - x_{1\text{max}} = 0, \text{ donc } x_{1\text{max}} = 20 \text{ mmol.}$$

Si H_3O^+ est le réactif limitant, alors :

$$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - 2x_{2\text{max}} = 0, \text{ donc } x_{2\text{max}} = 5,0 \text{ mmol.}$$

Le réactif limitant est l'ion oxonium, car il correspond à l'avancement maximal le plus faible :

$$x_{\text{max}} = x_{2\text{max}} = 5,0 \text{ mmol.}$$

4. a. D'après l'équation de la réaction, le seul gaz formé est le dioxyde de carbone et on a $n_{\text{CO}_2} = x$.

D'après la relation des gaz parfaits :

$$P_{\text{atm}} \cdot V_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} \cdot R \cdot T ;$$

$$\text{soit } P_{\text{atm}} \cdot V_{\text{CO}_2} = x \cdot R \cdot T.$$

$$\text{D'où : } x = \frac{P_{\text{atm}} \cdot V_{\text{CO}_2}}{R \cdot T}.$$

À la date $t = 20 \text{ s}$, on a :

$$V_{\text{CO}_2} = 29 \text{ mL} = 29 \times 10^{-6} \text{ m}^3.$$

$$\text{Donc : } x(t = 20 \text{ min}) = \frac{1,020 \times 10^5 \times 29 \times 10^{-6}}{8,31 \times 298} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1,2 \text{ mmol.}$$

$$\text{b. } V_{\text{CO}_2 \text{ max}} = \frac{x_{\text{max}} \cdot R \cdot T}{P_{\text{atm}}} = 1,21 \times 10^{-4} \text{ m}^3 ;$$

$$\text{soit } V_{\text{CO}_2 \text{ max}} = 121 \text{ mL.}$$

$$V_{\text{CO}_2 \text{ max}} = V_{\text{CO}_2 \text{ f}} \text{ (à } t = 440 \text{ s), donc } x_{\text{f}} = x_{\text{max}}.$$

La transformation est totale.

$$5. \text{ a. } v = \frac{1}{V_S} \cdot \frac{dx}{dt}.$$

$\frac{dx}{dt}$ est égal à la pente de la tangente à la courbe représentative $x(t)$. Cette pente diminue au cours du temps, donc la vitesse volumique de réaction diminue au cours du temps.

b. Le temps de demi-réaction est la durée telle que l'avancement soit égal à la moitié de sa valeur finale.

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\text{f}}}{2}.$$

Graphiquement, on obtient : $t_{1/2} = 54 \text{ s}$.

6. a. L'abaissement de la température provoque une diminution de la vitesse volumique de réaction, toutes choses étant égales par ailleurs : à $t = 0 \text{ s}$, les concentrations sont toujours les mêmes, donc la vitesse volumique initiale est plus faible dans la grotte qu'au laboratoire.

b. La courbe donnant $x(t)$ dans ces conditions est donc située au-dessous de la courbe tracée, mais les deux courbes ont la même asymptote. En effet, la valeur de l'avancement final n'est pas modifiée, mais il faut plus de temps pour l'atteindre.

7. a. Ions présents : H_3O^+ , Cl^- et Ca^{2+} . L'ion Cl^- est un ion spectateur dont la concentration ne varie pas.

b.

$$\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda(\text{Cl}^-) \cdot [\text{Cl}^-] + \lambda(\text{Ca}^{2+}) \cdot [\text{Ca}^{2+}].$$

Au cours de la transformation, les ions oxonium sont consommés et les ions calcium formés, donc $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminue. Or, l'ion H_3O^+ possède une conductivité molaire ionique supérieure à la moitié de celle de l'ion Ca^{2+} . Donc σ diminue.

c. À l'instant initial, il n'y a pas encore d'ions calcium en solution :

$$\sigma(0) = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda(\text{Cl}^-) \cdot [\text{Cl}^-].$$

$$\text{De plus : } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = C.$$

$$\text{Donc : } \sigma(0) = (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)) \cdot C.$$

En exprimant les concentrations en mol . m⁻³ :

$$\sigma(0) = [35,0 \times 10^{-3} + 7,5 \times 10^{-3}] \times 0,1 \times 10^3 = 4,25 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}.$$

d.

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{Ca}^{2+}].$$

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \frac{C \cdot V_S - 2x}{V_S} + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot C + \lambda_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \frac{x}{V_S} ;$$

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \frac{2x}{V_S} + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot C + \lambda_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \frac{x}{V_S} ;$$

$$\sigma = [\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}] \cdot C + \frac{x}{V_S} \cdot [-2 \cdot \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Ca}^{2+}}] ;$$

$$\sigma = \sigma(0) + \frac{x}{V_S} \cdot [-2 \cdot \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Ca}^{2+}}].$$

En exprimant les volumes en m³ :

$$\sigma = 4,25 + \frac{x}{0,100 \times 10^{-3}} \cdot (-2 \times 35,0 \times 10^{-3} + 12,0 \times 10^{-3}).$$

$$\text{Soit : } \sigma = 4,25 - 580 \cdot x$$

$$\text{e. } \sigma_{\text{max}} = 4,25 - 580 \cdot x_{\text{max}} = 1,35 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}.$$

1. 1.

Équation	$2 \text{ I}^- (\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$	+	$2 \text{ H}^+ (\text{aq})$	=	$\text{I}_2 (\text{aq})$	+	$2 \text{ H}_2\text{O}$
Quantité initiale (mol)	$n_{\text{I}^-} (0)$		$n_{\text{H}_2\text{O}_2} (0)$		$n_{\text{H}^+} (0)$		0		excès
Quantité à t (mol)	$n_{\text{I}^-} (0) - 2 x(t)$		$n_{\text{H}_2\text{O}_2} (0) - x(t)$		$n_{\text{H}^+} (0) - 2 x(t)$		$x(t)$		excès

5. 2.

Équation		$2 \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{Zn} (\text{s}) = \text{H}_2 (\text{g}) + \text{Zn}^{2+} (\text{aq})$			
Quantité	Avancement	n_{H^+}	n_{Zn}	n_{H_2}	$n_{\text{Zn}^{2+}}$
à $t = 0$	0	$n_{\text{H}^+} (0)$	$n_{\text{Zn}} (0)$	0	0
en cours de réaction	$x(t)$	$n_{\text{H}^+} (0) - 2 x(t)$	$n_{\text{Zn}} (0) - x(t)$	$x(t)$	$x(t)$

14. 3.

Équation de la réaction		$\text{CaCO}_3 (\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) = \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\ell)$				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
état initial	$x_0 = 0$	$n_0(\text{CaCO}_3)$	$n_0(\text{H}_3\text{O}^+)$	0	0	grande
en cours de transformation	x	$n_0(\text{CaCO}_3) - x$	$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - 2x$	x	x	grande
état final (si totale)	x_{max}	$n_0(\text{CaCO}_3) - x_{\text{max}}$	$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - 2x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}	grande

Exercices complémentaires

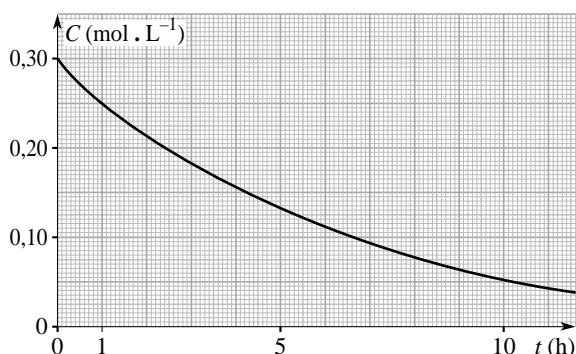
Énoncés

1. Hydrolyse de l'urée

En solution aqueuse, l'urée subit la réaction totale d'équation :



Lors d'une expérience effectuée à 50°C avec une concentration initiale en urée, $C_0 = 0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on a établi la courbe ci-dessous :



1. Faire un tableau d'avancement. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et le déterminer sur le graphique.

2. **a.** Définir la vitesse volumique de la réaction et expliquer sa détermination à partir de la courbe fournie.

b. Déterminer graphiquement la vitesse volumique de la réaction à l'instant initial $t = 0$ et pour le temps de demi-réaction.

2. Réaction du fer avec le diiode

On étudie la réaction du diiode en solution aqueuse avec le métal fer : dans un bécher, on introduit un volume V d'une solution de diiode de concentration C_0 , puis on ajoute une masse m de limaille de fer.

1. Établir l'équation de la réaction d'oxydation du fer par le diiode (couples $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ et I_2 / I^-).

2. Quels sont les facteurs cinétiques de cette réaction ?

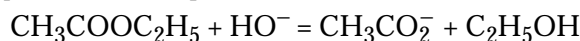
3. Établir un tableau d'avancement et exprimer les concentrations en fonction de l'avancement $x(t)$ et du volume V .

4. On mesure $[\text{I}_2](t)$. Comment déterminer $\frac{d[\text{I}_2]}{dt}$?

5. Quelle relation existe-t-il entre la vitesse volumique de réaction v et $\frac{d[\text{I}_2]}{dt}$?

3. Réaction de saponification

À l'instant de date $t = 0$, on mélange 100 mL d'une solution d'éthanoate (acétate) d'éthyle de concentration $c_1 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de même concentration. Le mélange est alors le siège d'une réaction lente appelée *saponification*, d'équation :



1. Calculer la concentration molaire volumique des ions hydroxyde dans le mélange à l'instant $t = 0$.

2. On effectue des prélèvements de volume V et on détermine, par dosage, la concentration en ions hydroxyde à différentes dates t .

On trouve :

t (min)	2	4	6	8	10	12	14	16
$[\text{HO}^-]$ (mmol . L ⁻¹)	3,7	2,7	1,9	1,5	1,25	1,1	1,0	0,9
$\frac{x(t)}{V}$ (mmol . L ⁻¹)								

Recopier et compléter le tableau, en explicitant le calcul pour un prélèvement.

3. Représenter l'avancement volumique $\frac{x(t)}{V}$ en fonction du temps.

4. Déterminer le temps de demi-réaction et la vitesse volumique de réaction à cet instant.

5. Déterminer la composition du système pour $t = 2 t_{1/2}$ et $t = 3 t_{1/2}$.

Quelle est alors la vitesse volumique de réaction ?

4. Réduction des ions nitrate en nitrite

Pour doser les nitrates en solution aqueuse, on les réduit préalablement en nitrite par du cadmium métal en excès.

1. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction des couples $\text{NO}_3^- (\text{aq}) / \text{NO}_2^- (\text{aq})$ et $\text{Cd}^{2+} (\text{aq}) / \text{Cd} (\text{s})$.

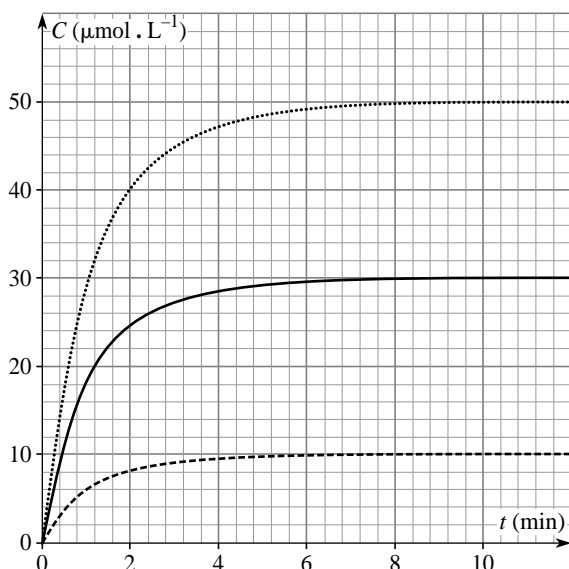
En déduire l'équation de la réaction entre les ions nitrate et le cadmium.

2. On a effectué plusieurs expériences afin de déterminer le temps nécessaire à la réduction complète des ions nitrate à diverses concentrations :

10 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 30 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 50 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le résultat est donné sur les graphiques ci-dessous, donnant la concentration C en ions nitrite en fonction du temps.

a. Identifier les différentes courbes.



b. Déterminer la vitesse initiale de la réaction dans les trois expériences.

c. Déterminer les temps de demi-réaction correspondants.

3. Au bout de combien de temps peut-on considérer que la réduction des ions nitrate est achevée ? Cette durée est-elle la même dans les trois expériences ?

5. Oxydation de l'acide oxalique

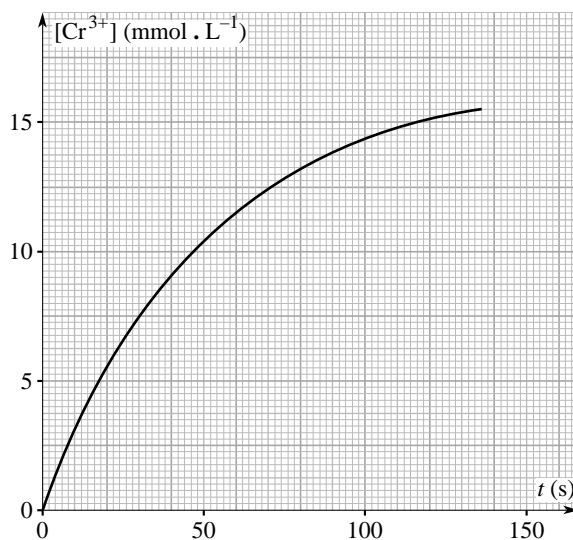
On se propose de réaliser une manipulation nécessitant une solution S_1 d'acide oxalique (acide éthanedioïque) à 60 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Au laboratoire, on dispose d'une balance de précision, de la verrerie nécessaire et des produits chimiques suivants : acide oxalique cristallisé de formule $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O})$; acide sulfurique concentré ; eau distillée ; solution acidifiée de dichromate de potassium à 16,7 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Quelle masse d'acide oxalique cristallisé est nécessaire pour préparer 100 mL de la solution S_1 ? Décrire le mode opératoire de la préparation de cette solution S_2 .

2. On étudie l'évolution en fonction du temps d'un mélange obtenu à partir de 50 mL de la solution S_1 d'acide oxalique et de 50 mL de solution de dichromate de potassium.

a. Établir l'équation de la réaction entre les couples $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ et $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

La température étant maintenue à 10 °C, on suit la concentration des ions Cr^{3+} produits par la réaction. On obtient la courbe :



b. Définir la vitesse volumique de la réaction v

Quelle relation existe-t-il entre v et $\frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt}$?

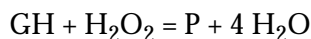
c. Déterminer cette vitesse à $t = 0$ s et $t = 50$ s.

d. Vers quelle limite la concentration en ions Cr^{3+} tend-elle ? En déduire le temps de demi-réaction.

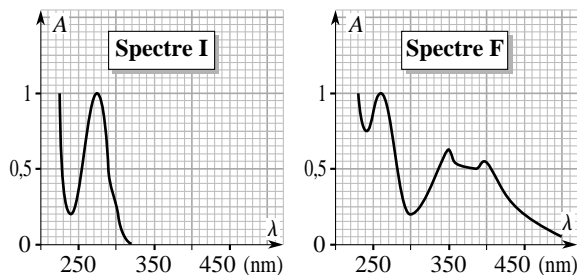
e. Interpréter qualitativement les variations de la vitesse de réaction au cours du temps.

6. Suivi spectrophotométrique

On étudie l'oxydation du gaïacol GH par l'eau oxygénée en milieu aqueux. On obtient le produit P selon la réaction d'équation :

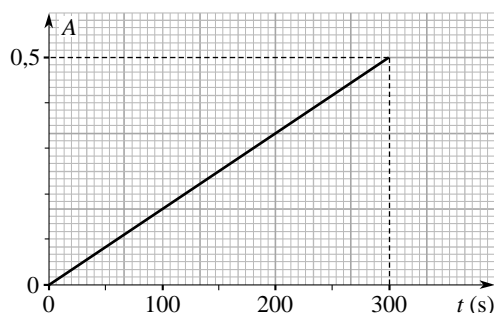


On suit l'évolution du système par spectroscopie U.V. Pour cela, on mesure l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ . On enregistre le spectre I du mélange initial, puis, le spectre F du mélange final.



1. Dans quel domaine de longueur d'onde doit-on se placer pour suivre au mieux le déroulement de la réaction ? Justifier.

En se plaçant à une longueur d'onde convenable, on suit l'apparition du produit P en mesurant l'absorbance A en fonction du temps. En partant de concentrations égales en GH et H_2O_2 , on obtient la courbe ci-dessous :



2. Rappeler la loi de BEER-LAMBERT en précisant la signification des différents termes et leurs unités.

3. Calculer la vitesse de la réaction pour $t = 0,150$ et 300 s. Indiquer l'unité choisie.

On donne : $\epsilon_{\max} = 2\,500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;
 $\ell = 1,0 \text{ cm}$ (longueur de la cuve).

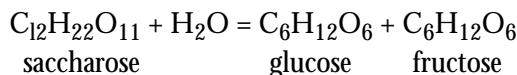
Quelle particularité présente la vitesse de cette réaction ?

4. Soit C_0 la concentration initiale en eau oxygénée dans le mélange.

Exprimer, en fonction de C_0 et de t , les concentrations $[GH]$, $[H_2O_2]$ et $[P]$.

7. Hydrolyse du saccharose

Le saccharose (sucre usuel) dissous dans l'eau s'hydrolyse en formant deux isomères :



On prépare une solution aqueuse de saccharose de concentration $C_0 = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et on suit l'évolution de la concentration C du saccharose en fonction du temps. On note à différentes dates t :

t (min)	0	200	400	600	800	1 000	2 000
C (mmol . L ⁻¹)	200	100	50	25	12,5	6,25	3,1

1. Déterminer la concentration C' du glucose aux dates précédentes.

2. Tracer la courbe $C' = f(t)$.

Échelle : 1 cm pour 100 min ;
 1 cm pour 20 mmol . L⁻¹.

En déduire la vitesse volumique de réaction aux dates $t = 0, 300, 600$ et 900 min.

Quelle explication peut-on donner des variations de la vitesse de réaction en fonction du temps ?

3. En utilisant les résultats de la question 2., représenter $\frac{dC}{dt}$ en fonction de C . Conclure.

Échelle : 1 cm pour 20 mmol . L⁻¹ ;
 1 cm pour 0,1 mmol . L⁻¹ . min⁻¹.

Corrigés

1. 1. Tableau d'avancement :

Équation	$(H_2N)_2C=O \text{ (aq)} = NH_4^+ \text{ (aq)} + CNO^- \text{ (aq)}$		
Quantité à $t = 0$	$n_u(0)$	0	0
Quantité pour $t > 0$	$n_u(0) - x(t)$	$x(t)$	$x(t)$

On relie $x(t)$ et la quantité d'urée :

$n_u(0) - n_u(t) = x(t)$; en divisant par le volume

V de la solution : $C_0 - C(t) = \frac{x(t)}{V}$.

Dans ce système, l'urée constitue le réactif *limitant* :

l'avancement final x_f est alors égal à la quantité initiale d'urée $n_u(0)$ et l'avancement *volumique* final $\frac{x_f}{V}$ est donc égal à la concentration initiale en urée, u_0 :

$$\frac{x_f}{V} = C_0 = 0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est donc la durée nécessaire pour que la concentration en urée soit égale à la moitié de sa valeur initiale, soit :

$$C(t_{1/2}) = \frac{C_0}{2} = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On lit sur la courbe : $t_{1/2} = 4,2$ min.

2. a. En dérivant la relation $C_0 - C = \frac{x(t)}{V}$ par rapport au temps, on obtient :

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{d\left(\frac{x}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = v.$$

On trace la tangente à la courbe à la date t ; on mesure sa pente et on en déduit $v(t)$ par la relation précédente.

b. $v(0) = 75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;

$v(t_{1/2}) = 21 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

2. 1. $I_2 \text{ (aq)} + Fe \text{ (s)} = 2 I^- \text{ (aq)} + Fe^{2+} \text{ (aq)}$

2. Les facteurs cinétiques sont : $[I_2]$, la surface de contact entre la solution et le métal fer et la température.

3. Tableau d'avancement :

Équation	$I_2 \text{ (aq)} + Fe \text{ (s)} = 2 I^- \text{ (aq)} + Fe^{2+} \text{ (aq)}$			
Quantité à $t = 0$	$n_{I_2}(0)$	$n_{Fe}(0)$	0	0
Quantité à t (mol . L ⁻¹)	$n_{I_2}(0) - x$	$n_{Fe}(0) - x$	$2x$	x

Seules les concentrations des espèces dissoutes sont définies :

$$[I_2](t) = \frac{n_{I_2}(0) - x}{V} = [I_2](0) - \frac{x(t)}{V};$$

$$[I^-](t) = \frac{2x(t)}{V};$$

$$[Fe^{2+}](t) = \frac{x(t)}{V}.$$

4. Il suffit de tracer la courbe $[I_2] = f(t)$ et de placer les tangentes : $\frac{d[I_2]}{dt}$ représente la pente de la tangente à la courbe $[I_2] = f(t)$.

$$5. v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt};$$

$$\text{à volume constant : } \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{d\left(\frac{x}{V}\right)}{dt} = -\frac{d[I_2]}{dt}.$$

3. 1. $[HO^-](0) = 5,0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$.

2. $[HO^-](t) = [HO^-](0) - \frac{x(t)}{V}$.

t (min)	2	4	6	8
$[HO^-]$ (mmol · L ⁻¹)	3,7	2,7	1,9	1,5
$\frac{x(t)}{V}$ (mmol · L ⁻¹)	1,3	2,3	3,1	3,5
t (min)	10	12	14	16
$[HO^-]$ (mmol · L ⁻¹)	1,25	1,1	1,0	0,9
$\frac{x(t)}{V}$ (mmol · L ⁻¹)	3,75	3,9	4,0	4,1

4. Temps de demi-réaction : $t_{1/2} = 4,5 \text{ min}$;
d'où $v(t_{1/2}) = 0,47 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

5. Pour $t = 2 t_{1/2}$: $\frac{x(t)}{V} = 1,3 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$;

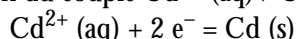
$$v(2 t_{1/2}) = 0,14 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Pour $t = 3 t_{1/2}$: $\frac{x(t)}{V} = 4,0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$;

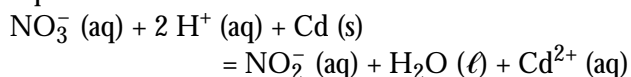
$$v(2 t_{1/2}) = 0,045 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

4. 1. Demi-équation du couple $NO_3^- (aq) / NO_2^- (aq)$:
 $NO_3^- (aq) + 2 H^+ (aq) + 2 e^- = NO_2^- (aq) + H_2O (\ell)$

Demi-équation du couple $Cd^{2+} (aq) / Cd (s)$:



Équation de la réaction :



2. **a.** La valeur de C_f est, dans chaque expérience, égale à la concentration initiale en ions nitrate : en parcourant le document de bas en haut, on trouve les courbes correspondant à $10 \mu\text{mol} \cdot L^{-1}$, $30 \mu\text{mol} \cdot L^{-1}$ et $50 \mu\text{mol} \cdot L^{-1}$.

b. À tout instant : $x(t) = n(NO_2^-)(t) = V \cdot [NO_2^-](t)$.

Donc : $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{d[NO_3^-]}{dt}$, car V est constant.

On trouve : $v_1(0) = 1,7 \mu\text{mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$;

$v_2(0) = 5 \mu\text{mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$;

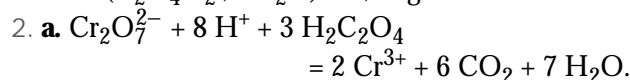
$v_3(0) = 8,3 \mu\text{mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

c. Le temps de demi-réaction est le même dans les trois expériences : $t_{1/2} = 2 \text{ min}$; pour cette réaction, $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration en ion nitrate.

Remarque : c'est un cas particulier. En général, $t_{1/2}$ dépend de la composition du mélange réactionnel.

3. On trace l'horizontale correspondant à C_f pour chacune des expériences : les courbes $C(t)$ se confondent avec leurs asymptotes pour t compris entre 6 et 9 min. La durée pour la réduction totale des ions nitrate est pratiquement la même dans les trois expériences.

5. 1. $m(C_2O_4H_2, 2H_2O) = 0,76 \text{ g}$.



b. $v = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[Cr^{3+}]}{dt}$.

c. $v(0) = 0,35 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$;

$v(50) = 0,13 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

d. Dans le mélange initial, $H_2C_2O_4$ est en excès par rapport à $Cr_2O_7^{2-}$, donc $[Cr_2O_7^{2-}]$ tend vers 0 et $[Cr^{3+}]$ tend vers 2.

$[Cr_2O_7^{2-}](0) = 16,7 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$.

Pour $t = t_{1/2}$: $[Cr^{3+}] = [Cr_2O_7^{2-}](0) = 8,35 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$;
on lit sur la courbe : $t_{1/2} = 35 \text{ s}$.

e. v décroît de façon monotone, car les concentrations en réactifs décroissent à température constante.

6. 1. Le spectre I du mélange initial est celui de GH ; le spectre F du mélange final est celui de P, en admettant la réaction totale et que GH n'est pas le réactif limitant.

Pour suivre au mieux la cinétique de la réaction, il faut choisir un domaine de longueur d'onde dans lequel seul un des participants à la réaction absorbe la lumière. Au-dessous de 300 nm, GH et P absorbent tous deux et l'absorbance A n'est pas liée à l'avancement de la réaction. Au contraire, au-dessus de 300 nm, seul P absorbe et l'absorbance A est proportionnelle à l'avancement de la réaction. On choisit 350 ou 400 nm, qui correspondent à des maximums d'absorption, ce qui améliore la sensibilité de la méthode.

2. Soit une cuve de longueur ℓ contenant une solution d'une substance colorée à la concentration c . Un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ traverse cette solution. L'absorbance A est, d'après la loi de BEER-LAMBERT, telle que : $A = \varepsilon \cdot c \cdot \ell$.

ε est le coefficient d'absorption molaire de la substance considérée, qui dépend de la nature de la substance, de

la longueur d'onde de la lumière, de la nature du solvant et de la température.

L'absorbance est une grandeur sans dimension ; ℓ et c sont souvent exprimés en cm et en mol . L⁻¹ ; $\varepsilon(\lambda)$ s'exprime alors en cm⁻¹ . L . mol⁻¹.

3. D'après l'équation de la réaction, l'avancement volumique $\frac{x(t)}{V}$ de la réaction est égal à la concentration du produit P, on a donc :

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{d\left(\frac{x}{V}\right)}{dt} = \frac{d[P]}{dt}.$$

$A(t) = \varepsilon \cdot [P](t) \cdot \ell$. Comme la courbe $A = f(t)$ est une droite, $[P](t)$ est une fonction linéaire du temps. La fonction dérivée, $\frac{d[P]}{dt}$, est donc constante : la vitesse v de la réaction est indépendante du temps entre 0 et 300 s.

Bien que les concentrations en réactifs décroissent, la vitesse v de la réaction reste constante : cette situation est exceptionnelle.

La vitesse v de la réaction est donnée par :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{\varepsilon(\lambda) \cdot \ell} \cdot \frac{dA}{dt}$$

$$v = 6,7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 2,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}.$$

$$4. [P] = v \cdot t; [GH] = [H_2O_2] = C_0 - v \cdot t.$$

7. 1. À tout instant : $C'(t) + C(t) = C(0)$.

2.

t (min)	0	300	600	900
$\frac{dC'}{dt}$ (mmol . L ⁻¹ . min ⁻¹)	0,70	0,25	0,085	0,035
C (mmol . L ⁻¹)	200	70	25	10

$\frac{dC'}{dt}$ diminue au cours du temps, car la concentration en réactif C diminue.

3. La courbe représentant $\frac{dC'}{dt}$ en fonction de C est une droite croissante passant par l'origine : $\frac{dC'}{dt}$ est donc proportionnelle à C .

Bibliographie

Revues

Définitions et généralités sur la Cinétique chimique :

• « Définition générale et mesure de la vitesse d'une réaction chimique », G. SCACCHI, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 644, mai 1982.

• « Remarques sur la définition de la vitesse de réaction recommandée par l'UICPA », M. PALMA, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 729, décembre 1990.

• « Lois empiriques de dépendances des constantes de vitesse avec la température », J.P. SAWERYSYN, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 1513, n° 749, décembre 1992.

• « À propos des ordres réactionnels en cinétique chimique », G. SCACCHI, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 559, n° 832, mars 2001.

• « Cinétique chimique théorique et expérimentale », C. KAPPENSTEIN, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 644, mai 1982.

Application de la Cinétique chimique :

• « Feu, flamme, incendies et physicochimie », C. FRAPPART, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 663, n° 823, avril 2000.

• « L'eau de Javel », G. DURLIAT, J.L. VIGNES, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 451, n° 792, mars 1997.

Expériences de Cinétique chimique :

• « Cinétique de l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée et l'ion peroxodisulfate », A. GILLES, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 997, n° 654, mai 1983.

• « Cinétique chimique suivie par spectrophotométrie (action du diiode sur la propanone) », C. BAILLET, M. HANAUER, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 762, mars 1994.

• « Cinétique de l'oxydation de l'ion iodure par l'eau oxygénée par spectrophotométrie assistée par micro-ordinateur », J. LOZAR et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 764, mai 1994.

• « Étude spectroscopique de la cinétique de la réaction $MnO_4^- / H_2C_2O_4$ », V. PIMIENTA et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 1625, n° 768, novembre 1994.

• « Cinétique de réaction de l'eau oxygénée avec l'ion peroxodisulfate », D. GAUTHIER, F. FRECHINET, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 709, n° 784, mai 1996.

• « Étude cinétique automatisée de l'oxydation des ions I^- par l'eau oxygénée », J.-P. KUCHLY, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 457, n° 802, mars 1998.

• « Expériences sur l'eau de Javel », G. DURLIAT, S. LOGNON, J.L. VIGNES, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 473, n° 792, mars 1997.

Modélisation de Cinétique chimique :

• « Application des processus stochastiques à la cinétique chimique », F. ÉPAILLARD, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 717, octobre 1989.

• « Automates moléculaires et cinétique chimique », J. RANDON, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, p. 101, n° 785 (cahier n°2), juin 1996.

• « Le feu », G. CHEVALIER et D. CASTELNAU, L. BOYER, *Pour La Science*, n° 290.

Ouvrage

Thermodynamique et cinétique chimiques, L. SCHUFFENECKER, G. SCACCHI et coll., Tec et doc, 1991.

1. Décomposition de l'eau de Javel

1. S_1 est dix fois moins concentrée que la solution commerciale S_0 . Donc $c_1 = \frac{c_0}{10}$.

Pour préparer 250 mL de S_1 , on utilise une pipette jaugée de 25 mL pour prélever la solution S_0 . On effectue la dilution dans une fiole jaugée de 250 mL.

2. Avancement de la réaction

2.1. Voir le tableau d'avancement à la fin des corrigés.

$$2.2. x(t) = \frac{(p(t) - p(t_0 = 0)) \cdot V_0}{R \cdot T}$$

$$x(t_1) = \frac{(1\,084 \times 10^2 - 1\,020 \times 10^2) \times 275 \times 10^{-6}}{8,314 \times 296}$$

$$= 7,15 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

3. Exploitation des résultats

3.1. Vitesse volumique de réaction : $v = \frac{1}{V_1} \cdot \frac{dx}{dt}$, car le volume du système est resté constant et égal à V_1 .

3.2. $\frac{dx}{dt}$ représente le coefficient directeur de la tangente à la courbe représentant $x = f(t)$ à la date t .
Donc v est proportionnelle à ce coefficient directeur.
L'aspect de la courbe montre que ce coefficient diminue au cours du temps, donc v diminue.

3.3. Au cours du temps, la concentration en ions ClO^- diminue. La concentration en réactifs est donc le facteur cinétique responsable de la diminution de la vitesse.

3.4. Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement x atteigne la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

$$3.5. x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2} = \frac{1,04 \times 10^{-3}}{2} = 5,02 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Le graphique fournit : $t_{1/2} = 5 \text{ min.}$

2. Hydrolyse basique des esters

1. Cinétique de la saponification du méthanoate d'éthyle

1.1.a. $[\text{HO}^-] = [\text{Na}^+] = C_0 = 10,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$1.1.b. G_0 = k \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{HO}^-} \cdot [\text{HO}^-])$$

$$= k \cdot C_0 \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-})$$

$$\text{Soit : } G_0 = \frac{k}{V} \cdot n_0 \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-}) \quad (1)$$

$$1.1.c. G_0 = k \cdot C_0 \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-}).$$

Il faut exprimer C_0 en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, donc multiplier C_0 par 10^3 : $G_0 = 2,49 \text{ mS.}$

1.3.a.

$$G_t = k \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{HO}^-} \cdot [\text{HO}^-] + \lambda_{\text{HCO}_2^-} \cdot [\text{HCO}_2^-])$$

$$G_t = k \cdot \left(\lambda_{\text{Na}^+} \cdot \frac{n_0}{V} + \lambda_{\text{HO}^-} \cdot \frac{n_0 - x}{V} + \lambda_{\text{HCO}_2^-} \cdot \frac{x}{V} \right)$$

$$G_t = \frac{k}{V} \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} \cdot n_0 + \lambda_{\text{HO}^-} \cdot (n_0 - x) + \lambda_{\text{HCO}_2^-} \cdot x) \quad (2)$$

1.3.b. En développant (2) :

$$G_t = \frac{k}{V} \cdot x(\lambda_{\text{HCO}_2^-} - \lambda_{\text{HO}^-}) + \frac{k}{V} \cdot n_0(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-})$$

$$\text{Soit : } G_t = a \cdot x + b \quad (3)$$

$$\text{avec } a = \frac{k}{V} \cdot (\lambda_{\text{HCO}_2^-} - \lambda_{\text{HO}^-})$$

$$\text{et } b = \frac{k}{V} \cdot n_0(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-})$$

1.3.c. b correspond à G_0 , calculée à la question 1.1.b.

$\lambda_{\text{HO}^-} > \lambda_{\text{HCO}_2^-}$, donc a est négatif.

1.3.d. La représentation de $G_t = f(x)$ est une droite décroissante.

$$1.4.b. \text{ Vitesse volumique de réaction : } v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$$

où V est le volume réactionnel supposé constant et x est l'avancement.

$\frac{dx}{dt}$ est égal au coefficient directeur de la tangente à la

courbe représentative de la fonction $x = f(t)$ à la date t .
Pour déterminer la vitesse à un instant t , il suffit de mesurer le coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ à cette date.

1.4.c. $\frac{dx}{dt}$ diminue au cours du temps, donc v diminue.

1.4.d. Le temps de demi-réaction correspond à l'abscisse du point d'ordonnée $\frac{x_f}{2} = \frac{2,00}{2}$.

Graphiquement : $t_{1/2} = 12 \text{ min.}$

3. État final d'un système chimique : étude par spectrophotométrie

1. Suivi spectrophotométrique de la transformation chimique

1.1. En admettant que les solutions soient suffisamment diluées, on peut suivre la réaction par conductimétrie puisqu'il y a disparition d'ions.

$$1.2.a. k = \frac{A}{C},$$

$$\text{soit : } k = \frac{1,70}{5,0 \times 10^{-3}} = 3,4 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1.2.b. L'espèce responsable de l'absorption de la lumière dans le mélange réactionnel est le diiode. L'absorbance est proportionnelle à la concentration C en diiode. Or, $n_{I_2}(t) = C \cdot V$ où V est le volume total du mélange réactionnel, soit $V_1 + V_2$.

$$\text{On a donc la relation : } n_{I_2}(t) = \frac{A(t)}{k} \cdot (V_1 + V_2).$$

1.2.c. Pour $t = 90$ min :

$$A = 0,79 \cdot n_{I_2}(90) = 4,6 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

$$1.3.a. v = \frac{1}{V_S} \cdot \frac{dx}{dt}.$$

$\frac{dx}{dt}$ est égal au coefficient directeur (ou pente) de la tangente à la courbe représentative de la fonction $x = f(t)$.

La pente de la courbe diminue au cours du temps, donc v diminue.

Pour $t > 80$ min, la courbe est horizontale, donc $v = 0$. La transformation est terminée.

1.3.b. Les réactifs sont consommés et leurs concentrations diminuent. C'est pourquoi la vitesse de réaction diminue au cours du temps.

1.3.c. Une augmentation de la température permettrait d'obtenir plus rapidement l'état final.

2. Titration du diiode formé après 90 minutes de réaction

2.2. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

2.3.a. La quantité n_{I_2} contenue dans la prise d'essai de 5 mL est : $\frac{C' \cdot V_E}{2}$. Le mélange réactionnel a un volume $V_1 + V_2 = 20,0$ mL, donc la quantité n_{I_2}

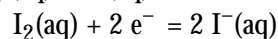
formée dans le système est : $n_{I_2}(90) = 4 \cdot n_{I_2}(5\text{mL})$,
soit : $n_{I_2}(90) = 2 \cdot C' \cdot V_E$.

$$2.3.b. n_{I_2}(90) = 4,6 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

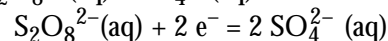
2.3.c. Oui, puisque les deux méthodes conduisent effectivement au même résultat.

3. Étude théorique et bilan comparatif

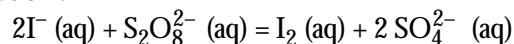
3.1. Couple $I_2(\text{aq}) / I^-(\text{aq})$:



Couple $S_2O_8^{2-}(\text{aq}) / SO_4^{2-}(\text{aq})$:



Équation :



3.2.a. Voir le tableau d'avancement à la fin des corrigés.

3.2.b. Si I^- est le réactif limitant, alors :

$$C_1 \cdot V_1 - 2 x_{\text{max}} = 0 ; \text{ soit } x_{\text{max}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Si $S_2O_8^{2-}(\text{aq})$ est le réactif limitant alors :

$$C_2 \cdot V_2 - x_{\text{max}} = 0 ; \text{ soit } x_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Le réactif limitant est donc $S_2O_8^{2-}(\text{aq})$:

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

D'après le tableau, $n_{I_2} = x_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-5}$ mol, quantité maximale de diiode.

3.3. D'après les questions 1.2.c. et 2.3.b. :

$$n_{I_2} = 4,6 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Si la transformation était totale, on aurait dû obtenir :

$$n_{I_2} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

L'écart relatif entre ces deux valeurs est donc :

$$\frac{|n_{\text{exp}}(I_2) - n_{\text{th}}(I_2)|}{n_{\text{th}}(I_2)} = \frac{|4,6 - (5,0)|}{5,0} = 0,080.$$

Soit un écart relatif de 8 %.

Il se peut que, au bout de 90 min, la transformation soit devenue très lente (la courbe semble horizontale), mais ne soit pas encore terminée.

1. Décomposition de l'eau de Javel 2. 2.1.

Équation de la réaction		$2 \text{ClO}^-(\text{aq}) = 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g})$		
État du système	Avancement	n_{ClO^-}	n_{Cl^-}	n_{O_2}
état initial	0	n_1	n_2	n_3
au cours de la transformation	x	$n_1 - 2x$	$n_2 + 2x$	$n_3 + x$

3. État final d'un système chimique : étude par spectrophotométrie 3. 3.2.a

Équation		$2I^-(\text{aq}) + S_2O_8^{2-}(\text{aq}) = I_2(\text{aq}) + 2 SO_4^{2-}(\text{aq})$			
État du système	Avancement	Quantité de matière (mol)			
état initial	$x = 0$	$C_1 \cdot V_1$	$C_2 \cdot V_2$	0	0
au cours de la transformation	x	$C_1 \cdot V_1 - 2x$	$C_2 \cdot V_2 - x$	x	$2x$
état final attendu	x_{max}	$C_1 \cdot V_1 - 2x_{\text{max}}$	$C_2 \cdot V_2 - x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}

L'équilibre chimique

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

B. La transformation d'un système chimique est-elle toujours totale ? (4 T.P. ; 9 H.C.E.)

Objectifs

L'objectif de cette partie est de faire découvrir qu'une transformation chimique n'est pas toujours totale. Les exemples sont pris dans le domaine des réactions acido-basiques, ce qui justifie l'introduction du pH et de son outil de mesure, le pH-mètre.

Cette situation, nouvelle pour l'élève, amène à modifier l'écriture de la réaction chimique pour rendre compte qu'elle s'effectue dans les deux sens. Un retour sur le niveau microscopique permet d'interpréter l'état final du système comme un état d'équilibre dynamique et non comme un état figé, comme la simple observation pourrait le suggérer.

Contenus

1. Une transformation chimique n'est pas toujours totale et la réaction a lieu dans les deux sens

- Introduction du pH et de sa mesure.
- Mise en évidence expérimentale sur une transformation chimique donnée, d'un avancement final différent de l'avancement maximal.
- Symbolisme d'écriture de l'équation de la réaction : le signe égal = .
- État d'équilibre d'un système chimique.
- Taux d'avancement final d'une réaction :

$$\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{maximal}}} .$$

- Interprétation à l'échelle microscopique de l'état d'équilibre en termes de cinétique : chocs efficaces entre entités réactives d'une part et entités produites d'autre part.

Compétences exigibles

- Définir un acide ou une base selon BRÖNSTED.
- Écrire l'équation de la réaction associée à une transformation acido-basique et identifier dans cette équation les deux couples mis en jeu.
- Connaître la définition du pH pour les solutions aqueuses diluées.
- Être capable de mesurer la valeur du pH d'une solution aqueuse avec un pH-mètre.
- Connaissant la valeur de la concentration et du pH d'une solution d'acide, calculer l'avancement final de la réaction de cet acide sur l'eau et le comparer à l'avancement maximal.
- Connaître la définition du taux d'avancement final et le déterminer à partir d'une mesure.

Exemples d'activités

- *Mise en évidence par pH-métrie qu'une transformation n'est pas toujours totale et que la réaction chimique qui lui est associée a lieu dans les deux sens : les exemples sont pris dans le domaine acido-basique.*
- *Modélisation d'un état d'équilibre dynamique à l'échelle microscopique.*

Commentaires

En classe de Seconde et de Première scientifique, les notations employées pour les concentrations en espèces dissoutes ne sont pas indiquées : [espèce dissoute]. Or, ce sont des concentrations à l'état final et donc à l'état d'équilibre du système. En classe de Terminale, il importe de bien distinguer l'état initial du système de son état d'équilibre, et donc d'indiquer les concentrations à l'état d'équilibre ainsi qu'à l'état initial. L'enseignant opère les choix qu'il juge appropriés. Il est suggéré d'employer l'indice *i* pour l'état initial ; pour l'état final : soit aucun indice, soit *ég* ou *f*.

Le pH d'une solution aqueuse diluée est défini par l'écriture simplifiée $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$. Dans cette relation, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ représente le nombre qui mesure la concentration molaire exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. (Le logarithme se rapportant à un nombre sans dimension.)

Les définitions du solvant et du soluté sont rappelées. Sur l'exemple de la mise en solution d'un acide, tel l'acide éthanoïque, l'objectif est de montrer par la mesure du pH que la transformation n'est pas totale. Il suffit pour cela de montrer que la concentration effective en ions H_3O^+ , égale à celle en ions acétate, est plus faible que la concentration apportée en acide éthanoïque.

Les expériences complémentaires de mesures de pH consécutives à l'addition d'une goutte d'acide éthanoïque pur ou d'éthanoate de sodium solide (pour ne pas trop modifier le volume de la solution) montrent que la réaction chimique mise en jeu s'effectue dans les deux sens, ce qui justifie l'utilisation d'un symbole symétrique.

Il n'existe pas d'accord international I.U.P.A.C. pour l'écriture de la réaction chimique ; plusieurs écritures sont acceptées. Dans ce programme, il a été choisi d'introduire le signe =. Il indique, comme en classe de Première, le bilan de matière et de charge. Il ne présume pas, lorsque toutes les espèces chimiques du système sont en présence, du sens dans lequel se fait la transformation.

Il a été choisi d'introduire le taux d'avancement final pour s'affranchir de la concentration initiale apportée en espèces dissoutes. Les interprétations sont ainsi rendues plus aisées, en particulier pour comparer les acides, respectivement les bases, entre eux, à concentration molaire identique.

- Un compte-gouttes.
- Un pH-mètre étalonné.
- Une spatule.
- Un agitateur.
- Eau distillée.
- Du papier pour essuyer la sonde.
- Acide éthanoïque pur.
- 0,5 g d'éthanoate de sodium.

Rechercher et expérimenter

Pour l'ensemble de la classe :

- Une solution d'acide éthanoïque à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de nitrate d'ammonium à $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Un thermomètre.

Pour chaque binôme :

- Deux fioles jaugées de 100 mL.
- Une pipette jaugée de 10 mL et un pipeteur.
- Cinq béchers.
- Un pH-mètre, des solutions étalons et une notice d'étalonnage.
- Eau distillée.
- Du papier pour essuyer la sonde.

Matériel

Activité préparatoire A

- Deux tubes à essai et deux bouchons.
- Eau distillée.
- Une spatule.
- Acide benzoïque.
- Benzoate de sodium.
- Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un flacon compte-gouttes.

Cours

> Activité 1

- Une calculatrice.

> Activité 2

- Une fiole jaugée de 500 mL partiellement remplie d'eau.
- Une pipette jaugée de 1 mL et un pipeteur.
- Un bécher.
- Acide éthanoïque pur.
- Eau distillée.
- Un pH-mètre étalonné.

> Activité 3

- Une solution aqueuse d'acide éthanoïque à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Cinq béchers.
- Une éprouvette graduée de 20 mL.

Déroulement du chapitre

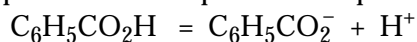
Activités préparatoires

A. Acide benzoïque et ion benzoate

Cette activité permet de revoir les notions de couples acide / base, de demi-équations acido-basiques et d'équations acido-basiques.

Réponses aux questions

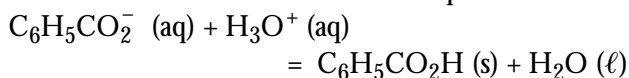
1. Ces espèces sont reliées par la demi-équation :



2. H_2O .

3. L'acide benzoïque est peu soluble dans l'eau, alors que le benzoate de sodium est beaucoup plus soluble dans l'eau.

4. Le solide blanc est de l'acide benzoïque.



B. Équilibre dynamique

Cette activité illustre le caractère dynamique d'un équilibre chimique.

Réponses aux questions

1. Non.

2. C'est un équilibre, car le nombre de véhicules sur chaque île est constant.

3. Cet équilibre est dynamique, car les véhicules se déplacent de Clio vers Calipso et inversement.

Cours

1. Qu'est-ce qu'une réaction acido-basique ?

Ce paragraphe permet de revenir sur les notions de couples acide/base et de réactions acido-basiques vues en classe de Première S.

Les définitions données s'appuient sur l'*activité préparatoire A*.

2. Comment définir et mesurer le pH ?

Conformément aux commentaires du programme, la définition du pH présentée dans ce paragraphe est simplifiée : $[\text{H}_3\text{O}^+]$ représente le nombre qui mesure la concentration molaire en ions H_3O^+ exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ceci permet de ne pas perturber les élèves à propos des unités.

La définition sous la forme $\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0}$, avec

$C^0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ n'est pas exigible.

L'*activité 1* et ses résultats ont pour but de familiariser les élèves à l'utilisation des touches log et 10^x de leur calculatrice et de montrer que pH et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ varient en sens inverse.

Une description sommaire du fonctionnement d'un pH-mètre et la relation $U = a - b \cdot \text{pH}$ justifie la nécessité de l'étalonnage d'un pH-mètre.

Il nous paraît indispensable de faire prendre conscience aux élèves que la précision des mesures de pH a des conséquences importantes sur les valeurs des concentrations qui s'en déduisent. L'*exercice 15* complète cette étude.

3. Une transformation chimique est-elle toujours totale ?

Les connaissances du cours de Première S sur l'avancement, la densité et la masse volumique permettent de déterminer lors de l'*activité 2* l'avancement maximal de la réaction entre l'acide acétique et l'eau.

Ensuite, conformément aux commentaires du programme, la mesure du pH permet de déterminer l'avancement final et de montrer que la transformation n'est pas totale. Le taux d'avancement final est alors introduit.

4. Comment définir l'état d'équilibre d'un système chimique ?

Conformément aux commentaires du programme, l'*activité 3* permet de montrer qu'un système chimique peut évoluer dans le sens direct ou dans le sens inverse de l'équation de la réaction. Le signe égal = dans l'écriture de la réaction chimique, utilisé dès le début du manuel, est alors justifié. Nous avons choisi de n'utiliser qu'une seule notation, le signe = dans tout le manuel afin de laisser la liberté aux professeurs de commencer par la partie A ou la partie B du programme et de ne pas troubler les élèves avec deux écritures différentes, surtout une année d'examen.

N'oublions pas que l'écriture recommandée par l'I.U.P.A.C. pour une équation chimique et très utilisée dans les études post-baccalauréat est :

$$\sum \nu_j \cdot B_j = 0,$$

où B_j peut être un réactif ou un produit et ν_j son nombre stœchiométrique ; ν_j est positif pour les produits et négatif pour les réactifs.

L'*activité 4* permet de définir l'état d'équilibre d'un système chimique. Le *document 15* permet de visualiser un état d'équilibre alors que l'*activité préparatoire B* permet de faire comprendre qu'il s'agit d'un état d'équilibre dynamique.

Dans l'*exercice d'entraînement 3*, la réaction utilisée est une réaction de précipitation pour montrer aux élèves que la notion d'équilibre chimique n'est pas limitée aux seules réactions acido-basiques. Pour la même raison, l'*exercice 20* propose l'étude d'une réaction entre espèces chimiques gazeuses.

Rechercher et expérimenter

1. Pourquoi mesurer le pH d'un sol ?

Le texte proposé met en évidence l'importance du pH en agriculture. Les questions et leurs réponses permettent de comprendre comment amender un sol en utilisant des réactions acido-basiques.

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

1. Oligo-éléments : éléments chimiques, à l'état de trace, nécessaires à la vie des animaux et des végétaux.

Roche-mère : roche à partir de laquelle se développe un sol.

Terres siliceuses et argileuses : terres contenant de la silice et de l'argile.

2. Amender : apporter des espèces chimiques pour modifier le pH du sol ; fertiliser : apporter des fumures ou engrais pour enrichir le sol en éléments nutritifs.

II. Exploitation du texte

1. a. $\text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell) = \text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$

b. L'ion ammonium NH_4^+ est un acide et produit, en présence d'eau, des ions oxonium permettant de diminuer le pH.

2. $\text{CaO} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\ell) = \text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{s})$

3. $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O} (\ell)$

L'apport de chaux permet la disparition d'ions H_3O^+ et l'augmentation du pH.

4. $\text{CaCO}_3 ; \text{HCO}_3^-$.

$\text{CO}_3^{2-} (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) = \text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$

L'apport de calcaire permet la disparition d'ions H_3O^+ et l'augmentation du pH.

2. Comment relier pH et taux d'avancement final ?

Ce T.P. permet de :

- revoir la méthode de préparation de solutions par dilution ;
- familiariser les élèves à l'utilisation du pH-mètre ;
- déterminer le taux d'avancement final de la réaction entre un acide et l'eau.

Au *paragraphe 2.3*, les élèves sont amenés à conclure que le taux d'avancement final dépend de la concentration initiale de la solution d'acide ainsi que de la nature de l'acide utilisé. Ces deux facteurs d'influence seront mis en évidence par conductimétrie au *chapitre 6*.

Il n'est pas possible d'utiliser la réaction entre une base et l'eau, car les élèves ne connaissent pas encore la relation entre le pH et la concentration en ions HO^- .

Réponses aux questions

- 10,0 mL de S_1 prélevés à la pipette jaugée et introduits dans une fiole jaugée de 100 mL.
- L'ordre préconisé pour les mesures permet de limiter les erreurs dues à un mauvais rinçage de la sonde ayant plongé dans une solution plus concentrée que celle étudiée.
- $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- τ croît lorsque la dilution augmente, c'est-à-dire lorsque C diminue.
- NH_4NO_3 .
- NH_4^+ ;
 $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$;
production d'ions H_3O^+ .
- Mesurer le pH, en déduire $n_f(\text{H}_3\text{O}^+)$ dans un volume connu de solution de nitrate d'ammonium, puis x_f . Calculer ensuite x_{max} , puis τ .
- Solution S_2 .

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

- (1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-(\text{aq})$ (2) $\text{NH}_3(\text{aq})$
(3) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$ (4) $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
(5) $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ (6) $\text{HO}^-(\text{aq})$ (7) $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- a. $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
b. $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$
c. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
d. $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
e. $\text{HF}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) = \text{F}^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$
f. $\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$

3.

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol . L ⁻¹)	$6,0 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-8}$
pH	4,2	3,4	7,3

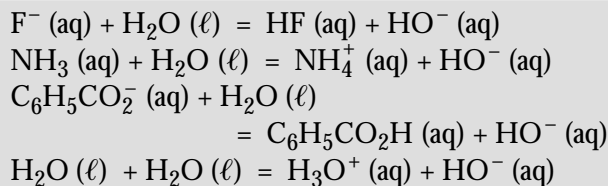
4.

pH	3,9	6,8	11,2
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol . L ⁻¹)	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$6,3 \times 10^{-12}$

1. $n_1(\text{HCO}_2\text{H}) = C \cdot V = 1,0 \times 10^{-3}$ mol.
2. $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
3. $x_{\text{max}} = n_1(\text{HCO}_2\text{H}) = 1,0 \times 10^{-3}$ mol.
4. a. $n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} \cdot V = 6,0 \times 10^{-5}$ mol.
b. $x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = 6,0 \times 10^{-5}$ mol.
5. $\tau = 0,060$; non.
1. $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
2. Formation d'ions oxonium : évolution dans le sens direct.
3. Consommation d'ions oxonium : évolution dans le sens inverse.
1. $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$
2. $x_{\text{max}} = 0,10$ mol.
3. Non ; $\tau = 0,40$.
4. $n_f(\text{N}_2) = 0,06$ mol ;
 $n_f(\text{H}_2) = 0,18$ mol ;
 $n_f(\text{NH}_3) = 0,080$ mol.
Dans l'état final, les réactifs et les produits coexistent en proportions constantes.

Exercices

1. Couples acide/base :
 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$
 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq})$
 $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$
2. Demi-équations correspondantes :
 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) = \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$
 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq}) = \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq})$
 $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$
1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$;
 $\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^-$; $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$;
 HF / F^- ; $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$.
2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
 $\text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$
 $\text{HO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{HO}^-(\text{aq})$
 $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
 $\text{HF}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{F}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
 $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$



- 3.** 1. $\text{HA} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell) = \text{A}^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$
 2. **a.** $\text{NaHCO}_3 (\text{s}) = \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{HCO}_3^- (\text{aq})$
b. $\text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{HA} (\text{aq})$
 $= \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} (\text{aq}) + \text{A}^- (\text{aq})$
c. Dégagement de dioxyde de carbone.

- 4.** (1) papier ; (2) pH ; (3) pH-mètre ; (4) sonde ; (5) rincée ; (6) solution ; (7) étalonner.

- 5.** 1. $\text{pH} = 3,3$.
 2. $\text{pH} = 7,2$.
 3. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,20 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 6.** 1. Voir le tableau à la fin des corrigés.
 2. Le pH augmente lorsque la concentration en ions oxonium diminue.

- 7.** 1. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 2. $\text{pH} = 9,2$.

- 8.** 1. Utiliser un indicateur coloré de pH.
 2. **a.** $\text{NaHSO}_4 (\text{s}) = \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{HSO}_4^- (\text{aq})$
b. $\text{HSO}_4^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell) = \text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$
c. $[\text{H}_3\text{O}^+]$ augmente et le pH diminue.
 3. **a.** $\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) = 2 \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$
b. $\text{CO}_3^{2-} (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) = \text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$
c. $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminue et le pH augmente.

- 9.** 1. Étalonner le pH-mètre et rincer la sonde.
 2. $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$
 $= \text{CH}_2\text{ClCO}_2^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$
 3. $x_{\text{max}} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
 4. $x_{\text{f}} = 8,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$;
 $\tau = 0,43$, soit 43 %. Non.

- 10.** 1. $\text{HClO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$
 $= \text{ClO}_4^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$
 2. **a.** $x_{\text{max}} = 1,59 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
b. $x_{\text{f}} = 1,59 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
 $\tau = 1$. Oui.

- 11.** 1. NO_2^- .
 2. $\text{HNO}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell) = \text{NO}_2^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$
 3. **a.** $x_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
b. $x_{\text{f}} = 1,1 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
c. $\text{pH} = 2,66$.

- 12.** 1. $3,1 < \text{pH} < 4,4$.
 2. Le pH a diminué et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a augmenté.
 Le système a évolué dans le sens direct de l'équation :
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$
 $= \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$
 3. Le pH a augmenté et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a diminué.

Le système a évolué dans le sens inverse de l'équation précédente.

- 13.** 1. $n_{\text{f}} (\text{Ca}^{2+}) = 3,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$;
 $n_{\text{f}} (\text{SO}_4^{2-}) = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$;
 $x_{\text{max}} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

$$2. n(\text{CaSO}_4) = x_{\text{f}} = \frac{m}{M(\text{CaSO}_4)}$$

$$x_{\text{f}} = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol} ;$$

$$\tau = 0,70, \text{ soit } 70 \%. \text{ Non.}$$

3. $n_{\text{f}} (\text{Ca}^{2+}) = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$;
 $n_{\text{f}} (\text{SO}_4^{2-}) = 0,60 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

- 14.** 1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$
 $= \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$

$$2. \tau = 0,13, \text{ soit } 13 \%.$$

3. **a.** Sens direct de formation d'ions oxonium.

- b.** $\text{pH} = 4,40$.

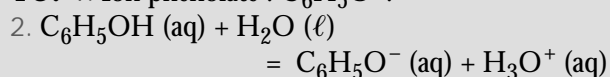
- 15.** 1. $6,55 < \text{pH} < 6,65$.

$$2. 2,2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 2,8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$3. \Delta[\text{H}_3\text{O}^+] = 3 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$4. \frac{\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 0,12, \text{ soit } 12 \%$$

- 16.** 1. Ion phénolate : $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$.



$$3. C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$4. x_{\text{max}} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$5. x_{\text{f}} = 9,5 \times 10^{-8} \text{ mol} ;$$

$$\tau = 3,2 \times 10^{-5} ; \text{ non.}$$

- 17.** 1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$
 $= \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$

2. Pour la première colonne, le taux d'avancement final vaut 0,056 ; la réaction n'est pas totale.

3. La réaction n'étant pas totale, $[\text{H}_3\text{O}^+] < C$, donc $\text{pH} > -\log C$.

4. Droite de coefficient directeur égal à 0,5.

- 18.** 1. $\text{HNO}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$
 $= \text{NO}_2^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$

$$2. \text{a. } \tau_1 = 0,079 ; \tau_2 = 0,20 ; \tau_3 = 1,0.$$

b. Oui, la réaction est totale pour la solution S_3 .

$$\text{19. 1. } C = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,28 \times 1,26 \times 1000}{127,9}$$

$$C = 2,76 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$2. F_1 = 55,2 ; V_0 = 9,1 \text{ mL}$$

Prélever V_0 à l'aide d'une pipette graduée. Les verser dans une fiole jaugée de 500 mL contenant un peu d'eau distillée. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Homogénéiser.

$$3. \text{a. } F_2 = 40.$$

$$\text{b. } C_2 = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\tau = 1,00. \text{ Oui.}$$

- 20.** 1. $\text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) = \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$

$$2. \text{a. } x_{\text{max}} = 11,3 \text{ mol}$$

b. $x_f = \tau \cdot x_{\max} = 4,37 \text{ mol}$;
 $n_f(\text{CO}) = n_f(\text{H}_2\text{O}) = 11,3 - x_f = 6,9 \text{ mol}$;
 $n_f(\text{CO}_2) = n_f(\text{H}_2) = 11,3 + x_f = 15,7 \text{ mol}$.

21. 1. $n_i(\text{Ag}^+) = C_B \cdot V_B = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$;
 $n_i(\text{CrO}_4^{2-}) = C_A \cdot V_A = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Mélange stœchiométrique.

$x_{\max} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

2. $x_f = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $\tau = 0,63$. La réaction n'est pas totale.

3. $n_f(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$;

$n_f(\text{Ag}^+) = 7 \times 10^{-4} \text{ mol}$;

$n_f(\text{CrO}_4^{2-}) = 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$;

$n_f(\text{K}^+) = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$;

$n_f(\text{NO}_3^-) = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

22. 1. $C = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. **a.** $\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

b. $\tau = 1$.

c. Réaction totale.

3. **a.** Prélever 3,0 mL, les verser dans une fiole jaugée contenant un peu d'eau et compléter à 100 mL avec de l'eau distillée. Homogénéiser.

b. $\text{pH} = 3,0$.

4. **a.** $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

b. $\tau = 0,13$.

c. $\text{pH}(S_1) < \text{pH}(S_2)$.

Pour une même concentration apportée, $\tau_1 > \tau_2$.

23. 1. **a.** Ag ; ion fer (III) Fe^{3+} .

$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) = \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

b. $n_i(\text{Ag}^+) = C_1 \cdot V_1 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$;

$n_i(\text{Fe}^{2+}) = C_2 \cdot V_2 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

L'ion argent est le réactif limitant.

2. **a.** On fait bouillir le mélange pour augmenter la vitesse de la réaction.

On filtre pour éliminer l'argent du milieu réactionnel.

b. Tube (1) : formation d'ion Fe^{3+} .

Tube (2) : il reste des ions Fe^{2+} .

Résultats en accord.

Tube (3) : il reste des ions Ag^+ , la réaction n'est pas totale.

3. **a.** $n_i(\text{Ag}^+) = C_1 \cdot V_1 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$;

$n_i(\text{Fe}^{2+}) = C_2 \cdot V_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Fe^{2+} est le réactif limitant.

b. Tube (1) : formation d'ion Fe^{3+} .

Tube (2) : il reste des ions Fe^{2+} .

Tube (3) : il reste des ions Ag^+ .

La réaction n'est pas totale quel que soit le réactif limitant.

24. 1. **a.** $m = C_0 \cdot V_0 \cdot M = 4,6 \times 10^{-2} \text{ g}$.

b. $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

c. $\tau = 0,13$; la réaction n'est pas totale.

2. **a.** $\tau = 0,32$.

b. Le taux d'avancement final augmente lorsque la concentration de l'acide diminue.

25. 1. Peser une masse $m = 0,380 \text{ g}$.

2. Étalonner le pH-mètre et rincer la sonde avant la mesure.

3. $C = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$n(\text{H}_3\text{O}^+) = 3,96 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

4. $x_f = 3,96 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $x_{\max} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$;

$x_f < x_{\max}$ et $\tau = 0,0792$, soit 7,92 %.

5. **a.** Prélever 5,0 mL de la solution S et compléter à 250,0 mL.

b. $\tau' = 0,560$, soit 56,0 %.

Lors de la dilution, le taux d'avancement final augmente.

26. 1. Étalonner le pH-mètre et rincer la sonde avant la mesure.

2. Une pipette de 20 mL, une fiole jaugée de 100 mL, un bécher.

3. **a.** $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

b. $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{CH}_2\text{ClCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

4. **a.** $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$.

b. $\tau = \frac{10^{-\text{pH}}}{C}$.

c.

Concentration (mol · L ⁻¹)	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$
Taux d'avancement final pour une solution d'acide acétique	0,019	0,043	0,13
Taux d'avancement final pour une solution d'acide chloroacétique	0,15	0,43	0,66

5. Lorsque la concentration diminue, le taux d'avancement final augmente.

6. **a.** Oui.

b. Si le nombre d'atomes de chlore augmente, le taux d'avancement final augmente.

6.1.

pH	1,3	3,4	4,1	6,8	7,6	9,6
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol · L ⁻¹)	$5,0 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$7,4 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-10}$

Énoncés

1. Vitamine C

L'acide ascorbique ou vitamine C de formule $C_6H_8O_6$ est un antiscorbutique et un anti-infectieux. On le trouve dans de nombreux aliments et plus particulièrement dans les fruits. Il peut également être synthétisé. En cas de carence importante, l'apport en vitamine C peut être réalisé grâce à des médicaments.

1. Quelle est la signification du terme *antiscorbutique* ?
2. Quelle est la formule de la base conjuguée de l'acide ascorbique ? Écrire la demi-équation acido-basique qui les relie.
3. Un sachet de vitamine C contient 1 000 mg d'acide ascorbique. Pour absorber le médicament, il est recommandé de dissoudre le contenu du sachet dans un demi-verre d'eau, soit dans 80 mL d'eau.
 - a. Calculer la concentration molaire en acide ascorbique apportée dans la solution.
 - b. Écrire la réaction entre l'acide ascorbique et l'eau.
 - c. Le pH de cette solution est égal à 2,60.

Calculer l'avancement final et le taux d'avancement final. Conclure.

2. Taux d'avancement final et concentration

On considère une solution S_1 d'acide acétique de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Son pH vaut $\text{pH}_1 = 3,40$.

1. Écrire la réaction acido-basique entre l'acide acétique et l'eau.
2. Montrer que cette réaction n'est pas totale.
3. Décrire le mode opératoire permettant d'obtenir à partir de la solution S_1 un volume $V_2 = 200 \text{ mL}$ de solution S_2 de concentration $C_2 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
4. Le pH de la solution S_2 vaut $\text{pH}_2 = 4,05$. Calculer alors le taux d'avancement final de la réaction entre l'acide acétique et l'eau.
5. En déduire dans quel sens évolue le système acide acétique-eau lors d'une dilution.

3. Acide sulfurique

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide au sens de BRÖNSTED. Il est susceptible de céder deux protons.

1. En considérant qu'au cours de la réaction entre l'acide sulfurique et l'eau il y a transfert de deux protons, écrire l'équation de la réaction entre l'acide sulfurique et l'eau.
2. On considère une solution d'acide sulfurique de concentration molaire $C = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de volume $V = 100,0 \text{ mL}$. Le pH de cette solution vaut 1,84.
 - a. Déterminer l'avancement maximal de cette réaction.
 - b. Déterminer le taux d'avancement final de cette réaction.

4. Acide formique

On dispose d'une solution commerciale d'acide formique ou méthanoïque, HCO_2H , de densité par rapport à l'eau $d = 1,18$ et contenant 80 % en masse d'acide méthanoïque pur. On prépare, à l'aide de cette solution commerciale, une solution diluée S de concentration $C = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pH de la solution S vaut 2,37.

1. Décrire soigneusement la préparation d'un volume $V = 500,0 \text{ mL}$ de solution S .
2. Calculer le taux d'avancement final de cette réaction. La réaction entre l'acide et l'eau est-elle totale ?

Donnée : Masse volumique de l'eau :

$$\rho_{\text{eau}} = 1,0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

5. Solubilité de l'aspirine

L'acide acétylsalicylique, $C_9H_8O_4$, plus connu sous le nom d'aspirine est peu soluble dans l'eau. On lit sur la notice d'un médicament :

« L'aspirine du Rhône 500 doit être utilisée de préférence avant ou au cours d'un repas même léger. Il est souhaitable d'absorber les comprimés après les avoir fait se désagréger dans un verre d'eau ».

1. Justifier l'utilisation du verbe *désagréger*.
2. Une solution d'acide acétylsalicylique de titre massique $t = 0,90 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ a un pH égal à 2,95.
 - a. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide et l'eau.
 - b. Déterminer le taux d'avancement final de la réaction. Est-elle totale ?
3. On désagrège un comprimé d'aspirine du Rhône dans un verre d'eau. La solution est saturée. On ajoute alors une solution de soude et on observe la disparition des particules solides.
 - a. Écrire la réaction acido-basique entre l'acide et les ions hydroxyde HO^- .
 - b. La base conjuguée de l'acide acétylsalicylique est-elle plus ou moins soluble que l'aspirine ?
4. On considère maintenant une solution non saturée d'aspirine et on y ajoute un peu de solution concentrée d'acide chlorhydrique. On observe l'apparition d'un solide blanc. Interpréter cette observation.

6. Décomposition du pentachlorure de phosphore

Le pentachlorure de phosphore PCl_5 gazeux se décompose en trichlorure de phosphore PCl_3 gazeux et en dichlore gazeux.

1. Écrire l'équation de la réaction de décomposition.
2. On considère un état initial comportant $8,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de pentachlorure de phosphore et $0,298 \text{ mol}$ de trichlorure de phosphore. L'état final contient, entre autres, $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de dichlore.
 - a. Établir un tableau d'avancement et déterminer la composition de l'état final.
 - b. L'avancement final est-il égal à l'avancement maximal ? Calculer le taux d'avancement final.

7. Synthèse du fluorure d'hydrogène

On considère la synthèse du fluorure d'hydrogène gazeux HF à partir de dihydrogène et de difluor gazeux.

- Écrire l'équation de cette synthèse.
- Le système évolue dans le sens direct. Dans l'état initial, $n_i(\text{H}_2) = n_i(\text{F}_2) = n_i(\text{HF}) = 31,3 \text{ mmol}$.
 - Calculer l'avancement maximal.
 - L'avancement final est égal à 23,9 mmol. Déterminer la composition du mélange dans l'état final.
 - Calculer le taux d'avancement final.

Corrigés

1. *Antiscorbutique* : permet de lutter contre le scorbut, maladie due à un manque de vitamine C.
 2. Base conjuguée : $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$
 Demi-équation : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$
 3. a. $C = 0,071 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 b. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
 c. $x_f = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$;
 $\tau = 0,035$.
 2. 1. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
 2. $\tau_1 = 4,0 \times 10^{-2} < 1$. La réaction n'est pas totale.
 3. $F = 20$; $V_1 = 10,0 \text{ mL}$.
 Prélever V_1 à l'aide d'une pipette jaugée. Les verser dans une fiole jaugée de 200 mL et compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Homogénéiser.
 4. $\tau_2 = 0,18$.
 5. $\tau_2 > \tau_1$. Lors de la dilution, le système évolue dans le sens direct de l'équation de la réaction.
 3. 1. $\text{H}_2\text{SO}_4(\ell) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) = 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
 2. a. $x_{\text{max}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
 b. $n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = 2 x_f = 10^{-\text{pH}}$. $V = 1,44 \times 10^{-3} \text{ mol}$;
 d'où : $x_f = 7,23 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
 $\tau = 0,723$, soit 72,3 %.
 4. 1. Prélever 2,4 mL de solution commerciale et compléter à 500,0 mL.
 2. $\tau = 0,043$, soit 4,3 %. Non.
 5. 1. *Désagréger* signifie *dissocier*.
 2. a. $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

- $C = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,12 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $\tau = 0,224$. Non.
3. a. $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
 b. Les particules solides disparaissent, l'ion acétylsalicylate est plus soluble que l'acide acétylsalicylique.
 4. $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) = \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
 L'aspirine se forme, sa concentration augmente ; la solution est saturée.

6. 1 et 2. a.

Équation	$\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
État initial (mol)	$8,7 \times 10^{-3}$ 0,298 0
État final (mol)	$6,7 \times 10^{-3}$ 0,300 $2,00 \times 10^{-3}$

- b. $x_f = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$;
 $x_{\text{max}} = 8,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$;
 $x_f \neq x_{\text{max}}$; $\tau = 0,23$, soit 23 %.

7. 1. $\text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) = 2 \text{HF}(\text{g})$
 2. a. $x_{\text{max}} = 31,3 \text{ mmol}$.

b.

Équation	$\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2 \text{HF}$
État initial (mmol)	31,3 31,3 31,3
État final (mmol)	7,4 7,4 79,1

- c. $\tau = 0,76$.

Bibliographie

Ouvrages

- Tous les livres de classes préparatoires ou de premier Cycle Universitaire consacrés aux solutions aqueuses, en particulier : *Chimie 2, 1^{re} année PC*, A. DURUPHY, J. ESTIENNE, M. GIACINO, A. JAUBERT et C. MESNIL, collection H Prépa, Hachette, 2003.
- *Chimie des solutions*, Steven S. ZUMDAHL, De Boeck Université, 1999.
- *Document d'accompagnement Chimie Terminale S*.

Revue

« Le rôle du proton dans les réactions chimiques en solution », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 573, juin 1981.

Quotient de réaction ; constante d'équilibre

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

B. La transformation d'un système chimique est-elle toujours totale ?

Objectifs

Une approche expérimentale fondée sur l'étude de la composition d'états d'équilibre permet de montrer que si les concentrations finales en réactifs et en produits dépendent de l'état initial du système, il existe une fonction des concentrations, le quotient de réaction, dont la valeur numérique dans l'état d'équilibre ne dépend pas de la composition initiale du système ; à une équation de réaction chimique donnée peut ainsi être associée une constante, appelée constante d'équilibre.

Contenus

2. État d'équilibre d'un système

- Quotient de réaction, Q_r : expression littérale en fonction des concentrations molaires des espèces dissoutes pour un état donné du système.
- Généralisation à divers exemples en solution aqueuse homogène ou hétérogène (présence de solides).
- Détermination de la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système, noté $Q_{r,eq}$.
- Constante d'équilibre K associée à l'équation d'une réaction, à température donnée.
- Influence de l'état initial d'un système sur le taux d'avancement final d'une réaction.

Compétences exigibles

- Utiliser la relation liant la conductance G aux concentrations molaires effectives $[X_j]$ des ions X_j en solution.

- Savoir que, lorsque l'état d'équilibre du système est atteint, les quantités de matière n'évoluent plus et que cet état d'équilibre est dynamique.

- En disposant de l'équation d'une réaction, donner l'expression littérale du quotient de réaction Q_r .

- Savoir que le quotient de réaction dans l'état d'équilibre $Q_{r,eq}$ prend une valeur, indépendante de la composition initiale, qui est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction.

- Savoir que, pour une transformation donnée, le taux d'avancement final dépend de la constante d'équilibre et de l'état initial du système.

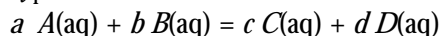
Exemples d'activités

- *Mise en évidence par conductimétrie que, pour une réaction donnée, le quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système est constant et ce, quel que soit l'état initial du système : les exemples sont pris sur des solutions d'acides carboxyliques à différentes concentrations.*

- *Détermination par conductimétrie du taux d'avancement final de la réaction de différents acides sur l'eau pour une même concentration initiale.*

Commentaires

Dans l'état initial du système (p, T , concentrations molaires des espèces dissoutes), le quotient de réaction Q_r associé à la réaction :



$$\text{est défini par : } Q_r = \frac{[C]_i^c \cdot [D]_i^d}{[A]_i^a \cdot [B]_i^b}.$$

Dans l'écriture précédente, tout comme dans la définition du pH, la concentration molaire des espèces dissoutes [espèce dissoute], représente le nombre qui mesure la concentration de cette espèce exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La valeur du quotient de réaction n'est pas dimensionnée. Au moment de la généralisation, l'enseignant choisit ses exemples sur des transformations rencontrées dans les classes de Seconde et de

Première scientifique (par exemple, tests des ions). Dans l'expression du quotient de réaction n'intervient que les concentrations molaires des espèces dissoutes.

L'activité expérimentale utilisant la conductimétrie a pour objectif de déterminer la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système et de montrer que cette valeur est constante pour différents états initiaux. Ce dernier est noté $Q_{r,eq}$ et sa valeur est identifiée à la constante d'équilibre notée K , associée à l'équation de cette réaction : la constante d'équilibre ne dépend que de la température ; ceci est mentionné sans justification ni mise en évidence expérimentale. Cette manipulation donne l'occasion de réinvestir les acquis de conductimétrie de la classe de Première scientifique.

Matériel

Activités préparatoires

A. Conductivité et concentration

- Un conductimètre et une notice d'étalonnage.
- Une solution étalon de chlorure de potassium à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Un thermomètre.
- Deux béchers.
- Une solution de nitrate de sodium de concentration voisine de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

B. Mesures de pH

- Un pH-mètre étalonné.
- Trois béchers.
- Eau distillée et du papier pour essuyer la sonde.
- Solutions d'acide éthanoïque à $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Cours

> Activité 1

- Deux tubes à essai.
- Une solution de soude.
- Une solution de chlorure de fer (III).
- Une solution de chlorure de calcium.
- Une solution de phosphate de sodium.

> Activité 4

- Un conductimètre étalonné.
- Un bécher.
- Une solution d'acide éthanoïque à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

> Activité 5

- Un conductimètre étalonné.
- Un bécher.
- Une solution d'acide éthanoïque à $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

> Activité 6

- Un conductimètre étalonné.

- Trois béchers.
- Eau distillée.
- Une solution d'acide éthanoïque à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acide méthanoïque à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

> Activité 7

- Un conductimètre étalonné.
- Quatre béchers.
- Eau distillée.
- Une solution d'acide éthanoïque à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acide éthanoïque à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acide éthanoïque à $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Rechercher et expérimenter

2.1 Réaction entre l'ammoniac et l'eau

Pour l'ensemble de la classe :

- Un thermomètre.
- Une solution d'ammoniac à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour chaque binôme :

- Un conductimètre, une solution étalon et une notice d'étalonnage.
- Eau distillée.
- Un bécher.
- Un petit bécher pour la mesure de la conductivité.

2.2 Dissolution de l'iodate d'argent

Pour l'ensemble de la classe :

- Un thermomètre.
- Une solution d'iodate de potassium à $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de nitrate d'argent à $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour chaque binôme :

- Un conductimètre, une solution étalon et une notice d'étalonnage.
- Eau déminéralisée.
- Six béchers dont deux petits pour la mesure des conductivités.
- Un dispositif de filtration sur papier-filtre.
- Une spatule.
- Une éprouvette de 25 mL.
- Deux pipettes de 10 mL avec un pipeteur.
- Eau distillée.

Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

A. Conductivité et concentration

Le but de cette activité est de rappeler et d'utiliser les relations de conductimétrie vues en classe de Première S. La solution utilisée est une solution d'électrolyte fort. Nous avons utilisé tout au long du chapitre, un conductimètre d'emploi plus commode que le

dispositif préconisé en Première S, car il indique directement la conductivité de la solution. Dans ce cas, la connaissance de la constante de cellule n'est pas nécessaire, à condition d'étalonner le conductimètre.

Si le conductimètre utilisé ne permet pas d'accéder directement à la conductivité σ , il faut déterminer la constante de cellule.

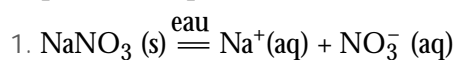
Détermination de la constante de cellule

Si la cellule est constituée de deux plaques en regard de surface S et distantes de la longueur L , la constante de cellule vaut : $K_{\text{cell}} = \frac{S}{L}$.

Dans les autres cas (cellule à anneaux par exemple), la relation définissant l'expression de la constante de cellule en fonction de ses paramètres géométriques est plus complexe, mais la constante peut néanmoins être déterminée à l'aide d'une solution étalon. Dans ce cas, il faut :

- mesurer la conductance G d'une solution étalon de chlorure de potassium, $\text{K}^+ + \text{Cl}^-$, de concentration molaire précisée par le mode d'emploi de l'appareil ;
- repérer la température θ de la solution de chlorure de potassium ;
- lire dans une table la valeur de la conductivité σ de la solution de chlorure de potassium à la température θ de la solution ;
- calculer la constante de cellule $K_{\text{cell}} = \frac{G}{\sigma}$.

Réponses aux questions



D'où : $[\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-]$.

2. $\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{NO}_3^-} \cdot [\text{NO}_3^-]$.

3. $[\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-}}$
 $= 8,54 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 8,54 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

B. Mesures de pH

Cette activité permet de revoir la mesure du pH présentée au chapitre précédent et d'aborder l'étude du quotient de réaction à l'état d'équilibre. Les mesures doivent être réalisées avec soin pour obtenir deux valeurs voisines de la constante d'équilibre.

Réponses aux questions

1. $\text{HA}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
 2. et 3.

C	$1,00 \times 10^{-2}$	$5,00 \times 10^{-3}$
pH	3,40	3,56
$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}} = [\text{A}^-]_{\text{f}} = 10^{-\text{pH}}$	$3,98 \times 10^{-4}$	$2,75 \times 10^{-4}$
$[\text{HA}]_{\text{f}} = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}}$	$9,60 \times 10^{-3}$	$4,72 \times 10^{-3}$
$\frac{[\text{A}^-]_{\text{f}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}}}{[\text{HA}]_{\text{f}}}$	$1,65 \times 10^{-5}$	$1,61 \times 10^{-5}$

Pour les deux valeurs de C , l'expression du rapport prend la même valeur.

Cours

1. Comment définir un quotient de réaction ?

Pour des raisons de clarté, nous avons choisi d'introduire le quotient de réaction progressivement à partir d'exemples.

Il convient de bien indiquer que dans l'expression du quotient de réaction :

- les expressions du type $[A]$... représentent les nombres qui mesurent les concentrations molaires des espèces chimiques mesurées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ainsi, la valeur du quotient de réaction n'est pas dimensionnée et s'exprime à l'aide d'un nombre sans unité ;
- l'eau **solvant** n'intervient pas. On verra au *chapitre 13* que dans le cas de l'équilibre estérification-hydrolyse, l'eau intervenant seulement comme produit ou réactif doit apparaître dans l'expression du quotient de réaction.

Dans le cas de systèmes comportant des solides, seules les espèces dissoutes interviennent dans le quotient de réaction. Pour faciliter le travail des élèves, il est important de préciser dans les équations de réaction l'état des réactifs et produits (s, g, ℓ ou aq).

L'*activité 1* correspond à un exemple de système comportant des solides. Elle permet de donner l'expression du quotient de réaction d'une précipitation.

Le *paragraphe 1.3*, à partir des exemples présentés aux *activités 2 et 3*, regroupe les propriétés caractéristiques d'un quotient de réaction : influence du sens de l'écriture de l'équation de la réaction et relation entre le quotient de réaction et l'avancement du système.

2. Quelle grandeur caractérise l'état d'équilibre d'un système ?

Le *paragraphe 2.1* reprend l'*activité préparatoire A*. C'est l'occasion de rappeler les notions de conductimétrie de la classe de Première S et d'insister sur les problèmes d'unités. Il faut particulièrement attirer l'attention des élèves sur le fait qu'en conductimétrie, les concentrations molaires sont exprimées en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, alors que dans le quotient de réaction et dans la constante d'équilibre, elles doivent être exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

D'autre part, les conductimètres indiquent la conductivité en $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou en $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, alors que les conductivités molaires ioniques sont données dans les tables en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Des exercices de conversion d'unités, tels que l'*exercice 7* à la page 137, seront utiles.

Ces changements d'unités sont nécessaires aux *activités 4 et 5*. L'*activité 4* présente la méthode de détermination du quotient de réaction dans l'état d'équilibre à partir d'une mesure de conductivité. L'*activité 5* introduit la notion de constante d'équilibre. Les résultats expérimentaux résultent de mesures effectuées avec un conductimètre de bonne qualité et des solutions de concentrations précises. Si l'on ne dispose pas de

conductimètre précis, les résultats de $Q_{r, \text{éq}}$ peuvent être légèrement différents. Il convient alors de questionner les élèves sur les conditions expérimentales.

Dans cette définition de la constante d'équilibre, il est bon de rappeler que comme pour le quotient de réaction, les expressions du type $[A]_{\text{éq}}$... représentent les nombres qui mesurent les concentrations molaires des espèces chimiques mesurées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; la valeur de la constante d'équilibre n'est pas dimensionnée. Ceci résulte de l'expression générale (hors programme en Terminale S) de la constante d'équilibre $K^0(T)$ associée à la réaction d'équation : $\sum_i \nu_i B_i = 0$ qui s'écrit :

$$K^0(T) = \prod_i (a_{i, \text{éq}})^{\nu_i}$$

où $a_{i, \text{éq}}$ est l'activité du constituant B_i à l'équilibre.

• Pour le solvant, c'est-à-dire l'eau dans les solutions aqueuses diluées :

$$a(\text{H}_2\text{O}) = 1,00.$$

• Pour un soluté X en solution diluée (concentration inférieure à $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

$$a_x = \frac{[X]}{C^0} \text{ avec } C^0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [X] \text{ exprimée}$$

en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

• Pour un gaz X supposé parfait, par référence à son état standard :

$$a_x = \frac{p(X)}{p^0}$$

avec $p^0 = 1,00 \text{ bar} = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$ et $p(X)$ la pression partielle du gaz X exprimée dans la même unité que p^0 .

• Pour un solide X ou un liquide X seuls dans leur phase, c'est-à-dire purs :

$$a_X = 1,00.$$

3. De quels paramètres dépend le taux d'avancement final ?

Les activités 6 et 7 permettent, à l'aide de mesures conductimétriques, de montrer que le taux d'avancement final dépend de deux paramètres : la constante d'équilibre et l'état initial.

Rechercher et expérimenter

1. Quels renseignements apporte une constante d'équilibre ?

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

1. *Solution tampon* : solution dont le pH varie peu par addition modérée de solution acide ou basique ou par dilution modérée.

Tampon plasmatique : le plasma contient des couples acide / base qui permettent de maintenir constant le pH du sang.

2. Le mot *lactique* provient du latin *lac*, *lactis* signifiant lait.

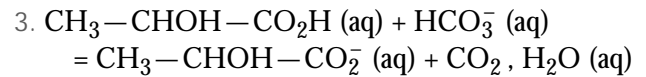
II. Exploitation du texte

$$1. K = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$$

$$2. \text{a. } R = \frac{K}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

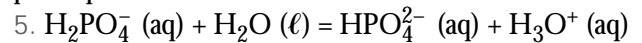
b. À température constante, K est une constante, le pH du sang et la concentration en ions oxonium sont également constants, le rapport R est donc constant.

c. $R = 20$.



Le réactif HCO_3^- disparaît : sa concentration diminue alors qu'il se forme du dioxyde de carbone dissous, dont la concentration augmente.

4. La réaction précédente entraîne une diminution du rapport R . Pour le ramener à sa valeur initiale et ainsi maintenir constant le pH, il faut éliminer du dioxyde de carbone ; l'augmentation du rythme respiratoire provoque cette élimination.



$$K' = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{éq}}}$$

K' et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ étant constants, le rapport :

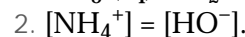
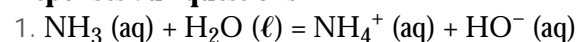
$$R' = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{éq}}} = \frac{K'}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} \text{ est constant.}$$

2. Comment déterminer expérimentalement la valeur d'une constante d'équilibre ?

2.1 Réaction entre l'ammoniac et l'eau

On reprend ici la détermination d'une constante d'équilibre par conductimétrie dans le cas de la réaction entre une base et l'eau.

Réponses aux questions



$$3. [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{NH}_4^+} + \lambda_{\text{HO}^-}}$$

$$4. [\text{NH}_3]_{\text{éq}} = C - [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = C - [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}$$

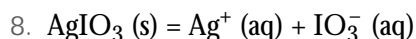
2.2 Dissolution de l'iodate d'argent

Cette expérience permet la détermination de la solubilité de l'iodate d'argent et celles des constantes d'équilibre associées à la dissolution et à la précipitation de l'iodate d'argent. Nous avons choisi ce sel, car ses ions n'ont pas de propriétés acido-basiques particulières, il forme peu de paires d'ions et il est relativement soluble. Cependant la conductivité due à ces ions n'est pas très élevée ; il est donc nécessaire de prendre en compte la conductivité de l'eau utilisée pour préparer la solution. Les conductivités mesurées étant faibles, les mesures nécessitent un conductimètre de précision et

l'utilisation d'eau déminéralisée. Pour obtenir des résultats convenables, le rinçage du précipité doit être soigné.

Réponses aux questions

7. $\sigma(S) - \sigma(\text{eau})$ représente la conductivité due uniquement aux ions iodate et argent. Il est nécessaire de prendre en compte $\sigma(\text{eau})$, car l'iodate d'argent est peu soluble dans l'eau et la concentration des ions argent et iodate est faible.



$$[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = [\text{IO}_3^-]_{\text{éq}} = \frac{\sigma(S) - \sigma(\text{eau})}{\lambda_{\text{Ag}^+} + \lambda_{\text{IO}_3^-}}$$

Nous avons obtenu :

$$\sigma(S) = 25,2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}; \sigma(\text{eau}) = 8,1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1};$$

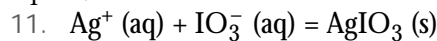
$$\sigma = 17,1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1};$$

$$\text{d'où : } [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = [\text{IO}_3^-]_{\text{éq}} = 1,67 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$9. s = 1,67 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,045 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$10. K_1 = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{IO}_3^-]_{\text{éq}};$$

$$K_1 = 2,8 \times 10^{-8}.$$



$$K_2 = \frac{1}{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{IO}_3^-]_{\text{éq}}} = \frac{1}{K_1};$$

$$K_2 = 3,6 \times 10^7.$$

$$12. \text{Écart relatif} = 0,12.$$

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

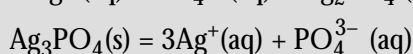
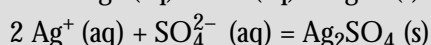
$$1. \text{ a. } Q_r = \frac{[\text{HCO}_2^-] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{HCO}_2\text{H}] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-]}$$

$$\text{ b. } Q_r = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]}$$

$$\text{ c. } Q_r = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$\text{ d. } Q_r = \frac{[\text{I}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{I}^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^2}$$

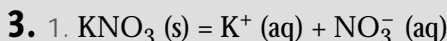
$$\text{ e. } Q_r = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$



$$2. Q_{r1} = \frac{1}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]};$$

$$Q_{r2} = \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]};$$

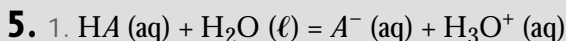
$$Q_{r3} = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$$



$$2. [\text{K}^+]_{\text{éq}} = [\text{NO}_3^-]_{\text{éq}} = 50,0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 0,0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$4. 1. K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$$

$$2. K = 1,8 \times 10^{-5}.$$



$$2. [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$3. K = 1,4 \times 10^{-4}.$$

$$6. 1. \tau = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{C} = 0,052.$$

2. Oui, car τ dépend de C .

3. Non, car τ dépend de K .

Exercices

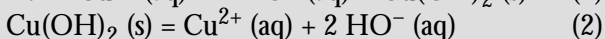
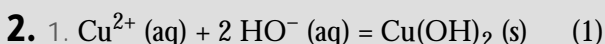
$$1. 1. Q_r = \frac{[\text{HCO}_2\text{H}] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-]}{[\text{HCO}_2^-] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]}$$

$$2. Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}$$

$$3. Q_r = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]}$$

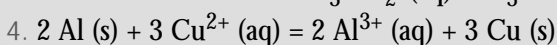
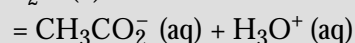
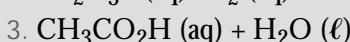
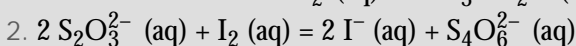
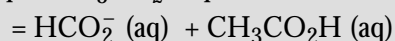
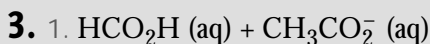
$$4. Q_r = \frac{[\text{I}^-]^2 \cdot [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{I}_2]}$$

$$5. Q_r = \frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{H}^+]^8}$$



$$2. Q_{r1} = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2};$$

$$Q_{r2} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2; \quad Q_{r1} = \frac{1}{Q_{r2}}$$



4. 1. a. Les nombres stœchiométriques sont différents.

$$\text{ b. } Q_{r1} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}; \quad Q_{r2} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2}{[\text{Ag}^+]^4};$$

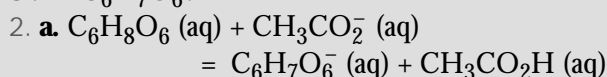
$$Q_{r_2} = (Q_{r_1})^2. \text{ Oui.}$$

2. a. Elles sont inverses l'une de l'autre.

$$b. Q_{r_1} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}; Q_{r_3} = \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$Q_{r_3} = \frac{1}{Q_{r_1}}. \text{ Oui.}$$

5. 1. $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$.



b. $Q_{r_1} = 1,5$; $Q_{r_2} = 2,25$.

La valeur de Q_r dépend de l'état du système.

6. 1. $2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
2.

Équation	$2 \text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = \text{I}_2 + 2 \text{SO}_4^{2-}$			
État initial (mmol)	50,0	10,0	0	0
État quelconque	$50,0 - 2x$	$10,0 - x$	x	$2x$
$x = 2,0$ mmol	46,0	8,0	2,0	4,0
$x = 8,0$ mmol	34,0	2,0	8,0	16,0

3.

$$Q_r = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2 \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} = \frac{(n(\text{SO}_4^{2-}))^2 \cdot n(\text{I}_2)}{(n(\text{I}^-))^2 \cdot n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}$$

Pour $x = 0$ mmol, $Q_{r,i} = 0$.

Pour $x = 2,0$ mmol, $Q_r = 1,9 \times 10^{-3}$.

Pour $x = 8,0$ mmol, $Q_r = 0,89$.

Oui.

7. 1. $C = 8,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,85 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

2. $C = 6,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 6,7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. $\sigma = 5,45 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 5,45 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

4. $\sigma = 497 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 49,7 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$.

8. 1. $\text{NaCl}(\text{s}) = \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

2. $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 9,68 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 9,68 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

9. 1. $\text{HA}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

$$2. K = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}$$

3. $K = 1,0 \times 10^{-3}$.

10. 1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

2. $K = 6,2 \times 10^{-5}$.

11. 1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

2. a, b. et c.

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\sum_i \lambda_i}$$

C	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$3,7 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$9,6 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$	$8,9 \times 10^{-4}$
$Q_{r,\text{éq}}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$

La valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre est indépendante de l'état initial.

12. 1. $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

2. $K_1 = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}} = 1,6 \times 10^{-5}$.

3. $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$

4. $K_2 = 6,1 \times 10^4$.

13. 1. $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{CH}_2\text{ClCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

$\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{CHCl}_2\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

2. $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = [\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-] = 4,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = [\text{CHCl}_2\text{CO}_2^-] = 8,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. $\tau_1 = 0,43$; $\tau_2 = 0,85$.

4. $K_1 = 3,2 \times 10^{-3}$; $K_2 = 4,8 \times 10^{-2}$.

5. Les acides sont différents, les concentrations apportées sont les mêmes : τ dépend de K .

14. 1. $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$

2. et 3.

C	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$[\text{NH}_4^+] = [\text{HO}^-]$	$3,7 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$
τ	0,037	0,052	0,12

τ dépend de C.

15. 1. et 2.

Voir le tableau à la fin des corrigés.

$$3. K = \frac{(1,0 + x_{\text{éq}})^2}{(1,0 - x_{\text{éq}})^2}$$

4. $x_{\text{éq}}$ solution de l'équation :

$$1,0 + x_{\text{éq}} = 2(1,0 - x_{\text{éq}});$$

$$x_{\text{éq}} = \frac{1,0}{3} = 0,33 \text{ mmol.}$$

5. $n_{\text{éq}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-) = n_{\text{éq}}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = 1,3 \text{ mmol}$;
 $n_{\text{éq}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}) = n_{\text{éq}}(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 0,7 \text{ mmol}$;
 $n_{\text{éq}}(\text{Na}^+) = 2,0 \text{ mmol}$.

16. 1. $\text{HA}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

$$K = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}$$

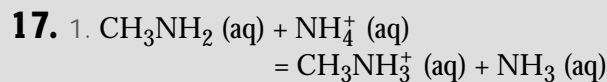
$$2. [A^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V};$$

$$[\text{HA}]_{\text{éq}} = C - \frac{x_{\text{éq}}}{V}.$$

$$3. x_{\text{éq}}^2 + K \cdot V \cdot x_{\text{éq}} - K \cdot C \cdot V^2 = 0.$$

$$4. x_{\text{éq}} = 1,1 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

$$5. \text{pH} = 3,0.$$

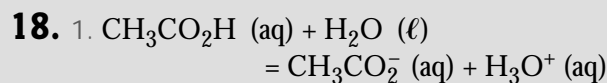


2.

$$\sigma = (\lambda_{\text{CH}_3\text{NH}_3^+} - \lambda_{\text{NH}_4^+}) \cdot \frac{x_{\text{éq}}}{V} + (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{NH}_4^+}) \cdot \frac{n_2}{V}.$$

$$3. x_{\text{éq}} = 9,56 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

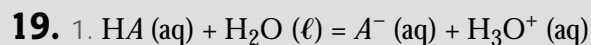
$$4. K = 38,2.$$



2. et 3.

C	$1,00 \times 10^{-2}$	$5,00 \times 10^{-3}$
pH	3,40	3,56
$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$3,98 \times 10^{-4}$	$2,75 \times 10^{-4}$
$[\text{HA}]$	$9,60 \times 10^{-3}$	$4,72 \times 10^{-3}$
Q_r	$1,65 \times 10^{-5}$	$1,61 \times 10^{-5}$

$$Q_{r,\text{éq}} = 1,6 \times 10^{-5}.$$



$$2. \tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{C}.$$

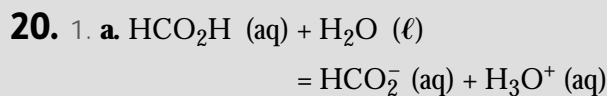
$$3. K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}^2}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}.$$

$$4. \text{a. } C = [\text{A}^-] + [\text{HA}].$$

$$\text{b. } K = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}^2}{C - [\text{A}^-]_{\text{éq}}} = \frac{\tau^2 \cdot C^2}{C - \tau \cdot C} = \frac{\tau^2 \cdot C}{1 - \tau}.$$

$$5. \tau \ll 1, \text{ donc } K = \tau^2 \cdot C \text{ et } \tau = \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

6. Vérifier l'influence de K et de C .



$$\text{b. } n_{\text{éq}} (\text{HCO}_2\text{H}) = C_0 \cdot V_0 - x_{\text{éq}};$$

$$n_{\text{éq}} (\text{HCO}_2^-) = n_{\text{éq}} (\text{H}_3\text{O}^+) = x_{\text{éq}}.$$

$$\text{c. } \tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C_0}.$$

$$\text{d. } Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}.$$

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

$$2. \sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HCO}_2^-}) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}.$$

$$3. \text{a. } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 1,2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$= 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

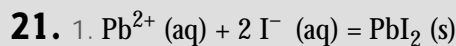
$$\tau = 12 \text{ \%}.$$

$$Q_{r,\text{éq}} = 1,6 \times 10^{-4}.$$

$$\text{b. } Q_{r,\text{éq}} = K.$$

4. **a.** τ diminue lorsque C augmente.

b. $Q_{r,\text{éq}}$ est indépendant de C .



$$K = \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2}.$$

2. **a.** Présence de solide.

$$\text{b. } [\text{I}^-] = 2 [\text{Pb}^{2+}].$$

3. **a.** $\sigma = \sigma_S - \sigma_{\text{eau}}$ représente la conductivité due à la solution d'iodure de plomb.

$$\text{b. } \sigma = \lambda_{\text{Pb}^{2+}} \cdot [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} + \lambda_{\text{I}^-} \cdot [\text{I}^-]_{\text{éq}}$$

$$= (\lambda_{\text{Pb}^{2+}} + 2\lambda_{\text{I}^-}) \cdot [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}};$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} = 0,91 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 9,1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{c. } s = 9,1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,42 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{d. } K = 3,3 \times 10^8.$$

22. 1. Prélever avec une pipette jaugée 10,0 mL de solution S_0 . Les verser dans une fiole jaugée de 1,00 L. Ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée.

2. et 3. Voir le tableau à la fin des corrigés.

$$4. \sigma = (\lambda_{\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \cdot \frac{x_{\text{éq}}}{V}.$$

5. **a.** Utiliser un conductimètre étalonné. Rincer la cellule et la plonger dans la solution.

b. La relation exprimant la conductivité en fonction des concentrations molaires des ions n'est utilisable que pour des solutions diluées.

$$\text{c. } x_{\text{éq}} = 1,61 \times 10^{-4} \text{ mol};$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 1,61 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$6. [\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

7.

$$K = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} = 1,4 \times 10^{-5}.$$

23. I. 1. Voir le cours, page 100.

2. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) / \text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq})$
 et $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) / \text{H}_2\text{O} (\ell)$.

$$3. K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}.$$

- II.** 1. $n_1 = 2,7 \times 10^{-4}$ mol.
 2. Voir le tableau à la fin des corrigés.
 $x_{\max} = n_1 = 2,7 \times 10^{-4}$ mol.
 3. $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 2,0 \times 10^{-4}$ mol . L⁻¹;
 $x_f = 2,0 \times 10^{-5}$ mol.
 4. $\tau_1 = 7,4 \times 10^{-2} < 1$; la transformation n'est pas totale.
 5. **a.** $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 2,0 \times 10^{-4}$ mol . L⁻¹.
b. $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f = C_1 - [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f$
 $= 2,5 \times 10^{-3}$ mol . L⁻¹.
- III.** 1. $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$.
 2. $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f$.
 3. $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}}$

- $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,25 \times 10^{-3}$ mol . L⁻¹.
4. **a.** $\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f}{C_2} = \frac{1}{80} < \frac{1}{50}$.
- b.** Si $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f \approx C_2$, l'acide est très peu dissocié, la transformation chimique est donc très limitée.
- c.** $K_2 = K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f}$
 $= \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f^2}{C_2} = 1,56 \times 10^{-5}$.
- d.** $\tau_2 = 1,25 \times 10^{-2}$.
- IV.** 1. $K_1 = K_2$, alors que $C_1 \neq C_2$; la constante d'équilibre ne dépend pas de la concentration initiale.
 2. $\tau_1 \neq \tau_2$ et $C_1 \neq C_2$; le taux d'avancement final dépend de l'état initial du système chimique.

15. 1. et 2.

Équation	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ (aq)	+	CH_3CO_2^- (aq)	=	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ (aq)	+	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (aq)
État initial (mmol)	1,0		1,0		1,0		1,0
État d'équilibre	$1,0 - x_{\text{éq}}$		$1,0 - x_{\text{éq}}$		$1,0 + x_{\text{éq}}$		$1,0 + x_{\text{éq}}$

22. 2. et 3.

Équation	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ (aq)	+	H_2O (ℓ)	=	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-$ (aq)	+	H_3O^+ (aq)
État initial (mol)	$2,0 \times 10^{-3}$		excès		0		0
État final (mol)	$2,0 \times 10^{-3} - x_{\text{éq}}$		excès		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

23. II. 2.

Équation	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (aq)	+	H_2O (ℓ)	=	CH_3CO_2^- (aq)	+	H_3O^+ (aq)
État initial (mol)	n_1		excès		0		0
État final (mol)	$n_1 - x_f$		excès		x_f		x_f

Exercices complémentaires

Énoncés

1. Oxydation du fer par les ions cuivre (II)

Une masse $m = 5,6$ g de fer est introduite dans un bécher contenant un volume $V = 20$ mL de solution de sulfate de cuivre (II) à $C = 0,50$ mol . L⁻¹.

- Écrire l'équation de la réaction sachant qu'il se forme des ions fer (II) et du cuivre solide.
- Établir un tableau d'avancement.

3. Exprimer le quotient de réaction en fonction de l'avancement x de la réaction.

4. Calculer le quotient de réaction lorsque l'avancement vaut :

0 mol ; 2,0 mmol ; 6,0 mmol.

Le quotient de réaction dépend-il de l'avancement ?

2. Concentrations molaires

On considère une solution obtenue en dissolvant du chlorure de calcium, CaCl_2 (s), dans l'eau.

La conductivité σ de cette solution vaut à 25 °C :

$\sigma = 1,10$ mS . cm⁻¹.

- Écrire l'équation de dissolution du chlorure de calcium dans l'eau.

2. Déterminer les valeurs des concentrations des espèces ioniques.

Données à 25 °C :

$$\lambda_{\text{Ca}^{2+}} = 11,90 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,63 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} .$$

3. Acide fluorhydrique

L'acide fluorhydrique HF donne lieu à un équilibre chimique avec l'eau.

1. Écrire l'équation de la réaction correspondante.
2. Donner l'expression de la constante d'équilibre.
3. Pour un état d'équilibre, on obtient :

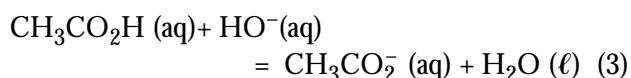
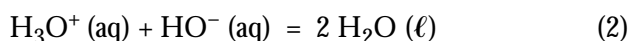
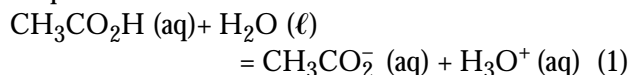
$$[\text{F}^-]_{\text{éq}} = 5,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et } [\text{HF}]_{\text{éq}} = 4,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .$$

Quelle est la valeur de la constante d'équilibre ?

4. Constantes d'équilibre

1. Donner les expressions K_1 , K_2 et K_3 des constantes d'équilibre des réactions suivantes :



2. On donne, à 25 °C, les valeurs de K_1 et K_2 :

$$K_1 = 1,8 \times 10^{-5} \text{ et } K_2 = 1,0 \times 10^{14} .$$

En déduire, à 25 °C, la valeur de K_3 .

5. Ammoniac

On considère une solution d'ammoniac de concentration apportée égale à $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Sa conductivité σ vaut $70 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac et l'eau.
2. Déterminer les concentrations des ions en solution.
3. Comparer les concentrations des ions à la concentration en soluté apporté. La réaction est-elle totale ?
4. Déterminer, à 25 °C, la valeur de la constante d'équilibre associée à cette réaction.

Données à 25 °C :

$$\lambda_{\text{HO}^-} = 19,9 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\lambda_{\text{NH}_4^+} = 7,34 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} .$$

6. Détermination d'une constante d'équilibre

La conductivité σ d'une solution d'acide méthanoïque, de concentration en soluté apporté $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, vaut $164 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau.

2. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre associée à cette réaction.

Données à 25 °C :

$$\lambda_{\text{HCO}_2^-} = 5,46 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} .$$

7. Acide méthanoïque

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque HCO_2H et l'eau.

2. Écrire l'expression de la constante d'équilibre K associée à cette réaction.

3. On considère un système de volume $V = 100 \text{ mL}$ pour lequel la concentration en acide méthanoïque apporté est $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Sachant que $K = 1,6 \times 10^{-4}$, vérifier que l'avancement vaut $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ dans l'état d'équilibre.

4. Quelles sont les concentrations des différentes espèces dans l'état d'équilibre ? En déduire le pH de cette solution.

8. Composition dans l'état d'équilibre

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide chloroéthanoïque $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ et l'eau et donner l'expression de sa constante d'équilibre.

2. On considère un volume $V = 100,0 \text{ mL}$ de solution d'acide chloroéthanoïque de concentration apportée $C = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Établir un tableau d'avancement et exprimer les concentrations molaires des espèces en solution en fonction de l'avancement de la réaction dans l'état d'équilibre $x_{\text{éq}}$.

3. À l'aide de la constante d'équilibre K , montrer que $x_{\text{éq}}$ est une solution d'une équation du second degré.

4. Connaissant, à 25 °C, la valeur de $K = 1,26 \times 10^{-3}$, résoudre cette équation et donner la valeur de $x_{\text{éq}}$.

5. En déduire la valeur du pH à 25 °C.

9. Chlorure d'argent

1. On mélange une solution de nitrate d'argent $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{NO}_3^- (\text{aq})$ et une solution de chlorure de potassium $\text{K}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$. Un précipité blanc de chlorure d'argent apparaît.

a. Écrire l'équation de précipitation du chlorure d'argent.

b. Donner l'expression de la constante d'équilibre K_1 associée à cette réaction.

2. **a.** Écrire l'équation de dissolution du chlorure d'argent dans l'eau.

b. Donner l'expression de la constante d'équilibre K_2 associée à cette réaction.

c. Quelle est la relation entre K_1 et K_2 ?

3. En dissolvant, à 25 °C, le solide dans l'eau pure, on prépare une solution saturée de chlorure d'argent.

a. Quelle est la relation entre les concentrations des ions argent et chlorure dans cette solution ?

b. Sachant qu'à 25 °C, $K_2 = 2,0 \times 10^{-10}$, calculer les concentrations des ions en solution.

c. En déduire, à 25 °C, la solubilité dans l'eau du chlorure d'argent en mol . L⁻¹ et en mg . L⁻¹.

Corrigés

1. 1. et 2.

Équation	Fe (s) + Cu ²⁺ (aq) = Fe ²⁺ (aq) + Cu (s)			
État initial (mmol)	100	10	0	0
État quelconque (mmol)	100 - x	10 - x	x	x

$$3. Q_r = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{x}{10 - x}$$

4. Pour $x = 0$ mmol, $Q_{r,i} = 0$.

Pour $x = 2,0$ mmol, $Q_r = 0,25$.

Pour $x = 6,0$ mmol, $Q_r = 1,5$.

Oui.

2. 1. $\text{CaCl}_2 (\text{s}) = \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{Cl}^- (\text{aq})$

2. $[\text{Cl}^-] = 2 [\text{Ca}^{2+}]$;

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{Ca}^{2+}} + 2\lambda_{\text{Cl}^-}}$$

$$= \frac{1,10 \times 10^{-3} \times 10^2}{(11,90 + 2 \times 7,63) \times 10^{-3}}$$

$$= 4,05 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 4,05 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = 8,10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. 1. $\text{HF} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell) = \text{F}^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$

$$2. K = \frac{[\text{F}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HF}]_{\text{éq}}}$$

$$3. K = 6,7 \times 10^{-4}$$

$$4. 1. K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} ;$$

$$K_2 = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}} ;$$

$$K_3 = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}$$

$$2. K_3 = K_1 \cdot K_2 = 1,8 \times 10^9$$

5. 1. $\text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell) = \text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq})$

$$2. [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{NH}_4^+} + \lambda_{\text{HO}^-}}$$

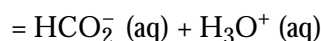
$$= 0,26 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 2,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. $[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} < C$. La réaction n'est pas totale.

$$4. [\text{NH}_3]_{\text{éq}} = 4,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$K = 1,4 \times 10^{-5}$$

6. 1. $\text{HCO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$



$$2. K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$$

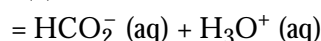
$$[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{HCO}_2^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}} ;$$

d'où $[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 4,05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}} = C - [\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} = 5,95 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La valeur de K en découle, $K = 2,76 \times 10^{-4}$.

7. 1. $\text{HCO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$



$$2. K = \frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$$

$$3. n(\text{HCO}_2^-) = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol} ;$$

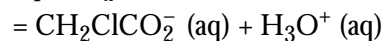
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_2^-] = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{HCO}_2\text{H}] = 8,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$K = 1,6 \times 10^{-4}$$

$$4. \text{pH} = 2,9$$

8. 1. $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$



$$K = \frac{[\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$$

2. Voir le tableau page suivante.

$$[\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 10,0 x_{\text{éq}} ;$$

$$[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}]_{\text{éq}} = 5,00 \times 10^{-3} - 10,0 x_{\text{éq}}$$

$$3. K = \frac{(10,0 x_{\text{éq}})^2}{(5,00 \times 10^{-3} - 10,0 x_{\text{éq}})}$$

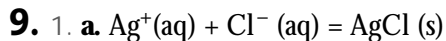
$x_{\text{éq}}$ est solution de l'équation :

$$100 x_{\text{éq}}^2 + 10,0 K \cdot x_{\text{éq}} - 5,00 \times 10^{-3} K = 0$$

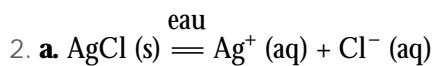
$$4. x_{\text{éq}} = 1,96 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$5. [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 1,96 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$\text{pH} = 2,70$$



b. $K_1 = \frac{1}{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}}$.



b. $K_2 = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}$.

c. $K_1 = \frac{1}{K_2}$.

3. a. $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}$.

b. $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = \sqrt{K_2} = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c. $s = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

8. 2.

Équation	$\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$	+	H_2O	=	$\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$	+	H_3O^+
État initial (mol)	$5,00 \times 10^{-4}$		excès		0		0
En cours	$5,00 \times 10^{-4} - x$		excès		x		x
À l'état d'équilibre	$5,00 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}}$		excès		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

Bibliographie

Ouvrages

• *Chimie 1, 1^{re} année PCSI*, A. DURUPHTY et coll., collection H Prépa, Hachette, 2003.

L'annexe 2 est consacrée à la conductimétrie.

• *Thermodynamique chimique, 2^e année PC-PC**, A. DURUPHTY et coll., collection H Prépa, Hachette, 2004.

• *Chimie des solutions*, Steven S. ZUMDAHL, De Boeck Université, 1999.

• *Document d'accompagnement Chimie Terminale S*.

Revues

• « Expériences illustrant la notion d'équilibre de solubilité appliquées au cas de PbI_2 », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 814, mai 1999.

• « La réaction chimique : moteur, description et symbolisme », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 817, octobre 1999.

Constante d'acidité d'un couple acide / base

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

B. La transformation d'un système chimique est-elle toujours totale ?

Contenus

3. Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

- Autoprotolyse de l'eau ; constante d'équilibre appelée produit ionique de l'eau, notée K_e et pK_e .
- Échelle de pH : solution acide, basique et neutre.
- Constante d'acidité, notée K_A et pK_A .
- Comparaison du comportement en solution, à concentration identique, des acides entre eux et des bases entre elles.
- Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique.
- Diagrammes de prédominance et de distribution d'espèces acides et basiques en solution.
- Zone de virage d'un indicateur coloré acido-basique.

Compétences exigibles

- Savoir que K_e est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.
- Connaissant la valeur du pH d'une solution aqueuse, dire si elle est acide, basique ou neutre.
- À partir de la concentration molaire des ions H_3O^+ ou HO^- , déduire la valeur du pH de la solution.
- Associer la constante d'acidité K_A à l'équation de la réaction d'un acide sur l'eau.
- Déterminer la constante d'équilibre associée à l'équation d'une réaction acido-basique à l'aide des constantes d'acidité des couples en présence.

- Connaissant le pH d'une solution aqueuse et le pK_A du couple acide / base, indiquer l'espèce prédominante ; application aux indicateurs colorés.

Exemples d'activités

- *Activités documentaires et expérimentales autour du pH pour des produits de la vie courante et dans les milieux biologiques.*
- *Détermination par spectrophotométrie des domaines de distribution et de prédominance des formes acide et basique d'un indicateur coloré.*
- *Détermination de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'un indicateur coloré sur l'eau.*

Commentaires

Dans le cas de la réaction des acides sur l'eau, $Q_{r,eq} = K_A$.

La terminologie « acide fort », « acide faible » – respectivement « base forte » et « base faible » – est ambiguë : elle est parfois reliée à la valeur du K_A du couple acide / base par comparaison aux pK_A des couples de l'eau et parfois à la valeur du taux d'avancement par rapport à 1.

Lors de l'étude des réactions acido-basiques, seuls les monoacides et les monobases sont considérés.

Les valeurs des pK_A ne sont pas limitées entre 0 et 14 (ils peuvent prendre des valeurs négatives et supérieures à 14). Les exemples de solutions acides et basiques sont pris dans la vie courante. Les diagrammes de prédominance et de distribution des espèces acides et basiques dissoutes, la zone de virage d'un indicateur coloré acido-basique et le critère de choix d'un indicateur coloré sont avantageusement introduits au cours des séances de travaux pratiques. Une espèce A est dite prédominante devant une espèce B dès que $[A] > [B]$.

Activité préparatoire B

- Un pH-mètre étalonné.
- Trois béchers.
- Du papier pour essuyer la sonde.
- Eau distillée.
- Une solution d'acide éthanóique à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acide méthanoíque à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acide chlorhydrique à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Cours

> Activité 1

Une calculatrice.

> Activité 2

- Un pH-mètre étalonné.
- Trois béchers.
- Du papier pour essuyer la sonde.
- Une solution d'ammoniac à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de méthylamine à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Eau distillée.

Rechercher et expérimenter

Pour l'ensemble de la classe :

- Deux séries de 16 béchers numérotés de 1 à 16.
- Un pH-mètre étalonné.
- Un spectrophotomètre.
- Solution *S* : 12,5 mL d'acide phosphorique ($1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) + 12,5 mL d'acide éthanóique ($1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) + 125 mL d'acide borique ($0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et compléter à 1,0 L.
- Une solution de soude à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour chaque binôme :

- Deux pipettes jaugées de 20 mL et un pipeteur.
- Une pipette jaugée de 1 mL.
- Une burette graduée.
- Trois béchers.
- Un tube à essai pour la solution de bleu de bromothymol.
- Eau distillée.
- Une solution de bleu de bromothymol (0,025 g dans 100 mL d'éthanol).

Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

A. L'eau, espèce amphotère

À ce stade du programme, les élèves ont l'habitude d'écrire les équations de réactions acido-basiques. Ils

sont donc capables d'écrire d'eux-mêmes la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Par ailleurs, ils connaissent la notion de constante d'équilibre, ils peuvent donc associer à l'équation d'autoprotolyse sa constante : le produit ionique.

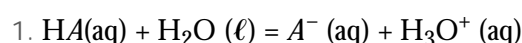
Réponses aux questions

Les réponses aux questions de l'activité préparatoire A figurent dans le cours au paragraphe 1.

B. Comparaison du comportement des acides en solution

Cette activité correspond à un exercice qui permet de mettre en évidence l'influence de la constante d'équilibre sur le taux d'avancement final d'une réaction.

Réponses aux questions



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

2. et 3.

Acide	éthanóique	méthanoíque	chlorhydrique
pH	3,40	2,90	2,00
τ	0,040	0,13	1,0
K	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^6$

Pour une même concentration, lorsque la constante d'équilibre augmente, le taux d'avancement final de la réaction entre l'acide et l'eau augmente. Si cette activité est traitée après avoir introduit la constante d'acidité, la conclusion permet alors la mise en relation entre le taux d'avancement final et K_A .

Cours

1. Comment définir et utiliser le produit ionique de l'eau ?

En exploitant l'activité préparatoire A, on introduit la réaction d'autoprotolyse de l'eau et sa constante d'équilibre : le produit ionique de l'eau.

L'activité 1 permet de rappeler la relation

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ et d'établir la relation entre pH, } pK_e \text{ et } [\text{HO}^-].$$

Nous avons rappelé au document 5 les propriétés utiles de la fonction logarithme décimal qui n'a pas toujours été étudiée en mathématiques à cette époque de l'année.

À partir de ce paragraphe, nous avons choisi, lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté, de ne plus indiquer l'indice « éq » dans les expressions de la constante d'acidité, de pK_A et dans les expressions qui en découlent. En effet, l'état d'équilibre pour des réactions acido-basiques est atteint instantanément et les mesures s'effectuent toujours dans l'état d'équilibre.

À propos de la définition des solutions acides, neutres ou basiques, il convient de faire remarquer que le pH d'une solution neutre n'est égal à 7,0 qu'à 25 °C.

2. Comment définir la constante d'acidité d'un couple acide / base ?

La constante d'acidité s'identifie à la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction entre un acide (noté HA ou BH⁺) et l'eau. On indiquera que K_A ne dépend que de la température.

Le document 8, page 146, présente quelques valeurs de pK_A de couples A / B. Il importe de faire remarquer la diversité des valeurs des pK_A : certaines sont supérieures à 14 ou négatives.

La relation entre pH et pK_A , non exigible des élèves, est cependant introduite car elle est nécessaire à l'établissement du diagramme de prédominance d'un couple acide / base.

Les constantes d'acidité des couples de l'eau apparaissent comme un cas particulier de constante d'acidité que les élèves doivent retrouver.

Nous avons introduit dans ce chapitre le calcul de la constante d'équilibre associée à l'écriture d'une réaction acido-basique, qui est une application directe des constantes d'acidité de couples acide / base. Cette détermination est particulièrement utile lorsqu'on recherchera dans les chapitres suivants l'évolution spontanée d'un système.

3. Comment comparer le comportement d'acides ou de bases en solution ?

3.1 Comparaison de solutions d'acides

Sans introduire la notion d'acide fort, nous avons choisi de classer les acides suivant leur force croissante ou décroissante. Après avoir relié la force d'un acide au taux d'avancement final de la réaction entre l'acide et l'eau, le cours suit la démarche de l'*activité préparatoire B* et permet d'établir les corrélations classiques, pour une même concentration apportée, entre force d'un acide et son pH, puis entre force d'un acide et la constante d'acidité ou le pK_A du couple.

Nous avons mentionné le cas des acides pour lesquels le taux d'avancement des réactions avec l'eau est égal à 1, de façon à justifier l'écriture d'une solution d'acide chlorhydrique sous la forme H_3O^+ (aq) + Cl^- (aq).

3.2 Étude de solutions de bases

La démarche choisie est la même que pour les solutions d'acides et nous avons classé les bases suivant leur force croissante ou décroissante.

4. Comment déterminer l'espèce prédominante d'un couple acide / base ?

La détermination des domaines de prédominance résulte de la relation entre pH et pK_A . Il est donc tout à fait possible d'établir cette relation à ce moment-là de la progression.

L'utilisation de logiciels de simulation permet de tracer des diagrammes de distribution donnant le pourcentage des espèces acides et basiques en fonction du pH. Les indicateurs colorés illustrent les domaines de prédominance. La zone de virage n'est pas toujours égale à deux unités de pH. Par ailleurs, la théorie exposée n'est

pas applicable aux indicateurs unicolores, tels que la phénolphthaléine, dont la zone de virage dépend alors de la concentration.

Rechercher et expérimenter

1. Des indicateurs naturels aux indicateurs de synthèse

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

1. *Zone de virage* : intervalle de pH dans lequel l'indicateur coloré prend sa teinte sensible, superposition de ses teintes acide et basique.

2. La zone de virage de l'extrait de tournesol (4,5 – 8,3) est très étendue. La détermination du pH à partir de cet indicateur donnera un encadrement très large du pH.

II. Exploitation du texte

1. Base conjuguée de l'eau : HO^- .

Base conjuguée de l'ion



2. Dans l'eau pure, le tournesol prend sa teinte sensible, superposition de rouge et de bleu. Il est donc violet.

3. La zone de virage de l'extrait d'artichaut s'étend sur deux unités de pH (6 – 8). Son pK_A est de l'ordre de 7.

4. $0 < pH < 3$, domaine de prédominance de la forme rouge de l'anthocyane ;

$4 < pH < 6$, teinte sensible, mélange de la forme rouge et de la forme bleue ;

$7 < pH < 8$, domaine de prédominance de la forme bleue de l'anthocyane ;

$9 < pH < 12$, teinte sensible, mélange de la forme bleue et de la forme jaune ;

$13 < pH < 14$, domaine de prédominance de la forme jaune de l'anthocyane.

2. Comment déterminer la zone de virage d'un indicateur coloré ?

Conformément aux activités proposées, ce T.P. permet d'étudier, par spectrophotométrie, le diagramme de distribution des formes acide et basique d'un indicateur coloré, les domaines de prédominance de ces formes, la zone de virage de l'indicateur coloré et son pK_A .

Pour permettre d'aborder l'ensemble des notions lors d'une séance de T.P. de deux heures, les spectres d'absorption des formes acides et basiques ne sont pas tracés à partir de résultats expérimentaux mais fournis dans le document.

Le protocole expérimental devra être réalisé :

– pour la mesure du pH avec le même pH-mètre pour toutes les mesures ;

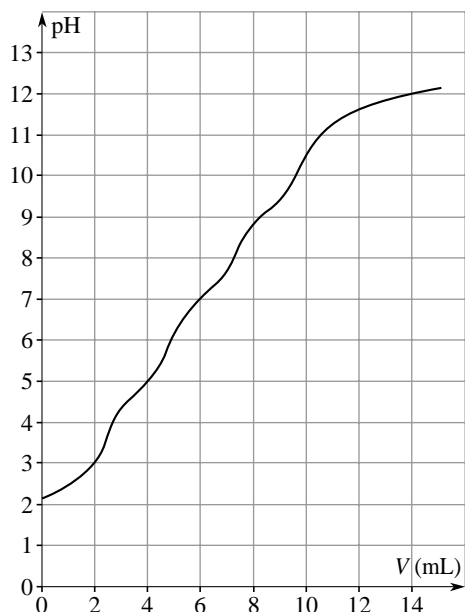
– pour la mesure de l'absorbance A avec une même cuve rincée après chaque mesure ou avec des cuves identiques (le réglage du zéro avec de l'eau distillée doit rester identique pour les différentes cuves).

Cette séance est un travail collectif avec mise en commun des résultats.

La zone de virage pourra être déterminée graphiquement mais aussi visuellement.

La solution S utilisée est constituée d'un mélange de plusieurs acides, dont les pK_A , régulièrement répartis, valent : 2,1 - 4,8 - 7,2 - 9,2 - 12,1. Sa composition est indiquée dans le manuel de l'élève à la page 153 et dans la liste de matériel, page 70.

Lors de l'ajout d'une solution de soude à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la solution S , le graphe simulé, représentant la variation du pH en fonction du volume versé, a l'allure ci-après. Le pH varie progressivement sans saut, ce qui permet d'obtenir une gamme de pH régulièrement espacés.



Par ailleurs, pour des raisons de précisions, la valeur maximale de l'absorbance ne devra pas être supérieure à 1,5. Sinon, il conviendra de diminuer la concentration en bleu de bromothymol.

Réponses aux questions

1. A_{HInd} est maximale pour $\lambda_A = 430 \text{ nm}$. HInd absorbe les radiations bleues violettes. La teinte jaune est la couleur complémentaire.

A_{Ind^-} est maximale pour $\lambda_B = 620 \text{ nm}$. L'espèce Ind^- qui absorbe les radiations orangées prend une teinte bleue, couleur complémentaire de l'orangée.

2. Pour $\lambda_B = 620 \text{ nm}$, A_{Ind^-} est maximale et A_{HInd} est nulle.

3. Une pipette jaugée de 20,0 mL pour la solution S .

Une burette graduée pour la solution de soude.

Une pipette jaugée de 20,0 mL pour les 20,0 mL du mélange.

Une pipette jaugée ou graduée pour les 1,0 mL d'indicateur coloré.

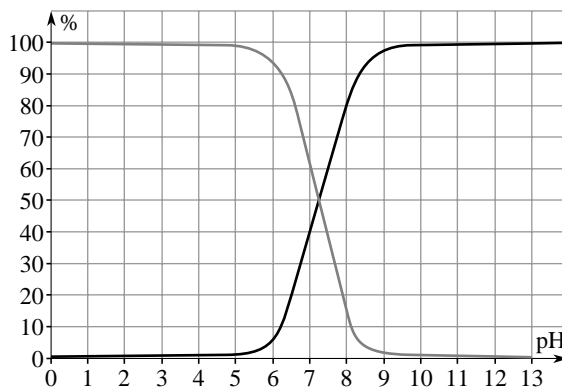
4. a. $A = \varepsilon \cdot \ell \cdot [\text{Ind}^-]$.

b. $A_{\text{max}} = \varepsilon \cdot \ell \cdot C$.

5. $\frac{A}{A_{\text{max}}} = \frac{[\text{Ind}^-]}{C}$; d'où $\%(\text{Ind}^-) = \frac{A}{A_{\text{max}}} \times 100$ et

$\%(\text{HInd}) = \left(1 - \frac{A}{A_{\text{max}}}\right) \times 100$.

6. Allure du diagramme de distribution :



7. $pK_{A_i} = 7,3$.

Prédominance de la forme acide pour $\text{pH} < 7,3$.

Prédominance de la forme basique pour $\text{pH} > 7,3$.

8. Zone de virage entre $pK_{A_i} - 1$ et $pK_{A_i} + 1$.

10. La définition théorique de la zone de virage d'un indicateur coloré suppose que cette zone est centrée sur le pK_{A_i} du couple $\text{HInd} / \text{Ind}^-$ et donc que les coefficients d'absorption molaire des espèces conjuguées sont égaux. L'écart éventuel résulte des différences entre cette définition théorique et l'appréciation visuelle des différentes teintes.

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

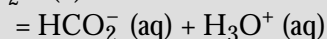
1.

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$[\text{HO}^-]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH	Nature de la solution
$2,5 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-10}$	4,6	acide
$7,7 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-5}$	9,1	basique
$3,6 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-11}$	3,4	acide
$1,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-7}$	7,0	neutre

2. 1. $\text{pH} = 6,65$.

2. Basique.

3. 1. $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

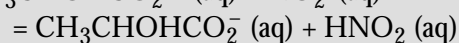


2. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_2^-] = 2,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

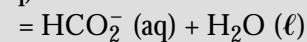
$[\text{HCO}_2\text{H}] = 2,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. $K_A = 1,7 \times 10^{-4}$; $pK_A = 3,8$.

4. 1. a. $\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{NO}_2^- (\text{aq})$



b. $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq})$



2. $K_1 = 0,25$; $K_2 = 1,6 \times 10^{-10}$.

5. 1. Espèce prédominante : dans l'estomac, HA ; dans le duodénum et dans le sang, A^- .

$$2. K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} ; \frac{[A^-]}{[HA]} = 1,0 \times 10^{-2}.$$

- 6.** 1. $pK_A (HCO_2H/HCO_2^-) = 3,8$;
 $pK_A (CH_3NH_3^+/CH_3NH_2) = 10,7$.
 2. Non.

Exercices

1.

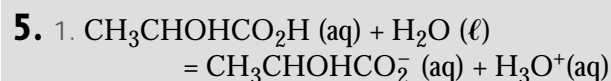
$[H_3O^+]$ (mol . L ⁻¹)	$[HO^-]$ (mol . L ⁻¹)	pH
$6,31 \times 10^{-12}$	$1,58 \times 10^{-3}$	11,2
$6,1 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-12}$	2,2
$3,3 \times 10^{-10}$	$3,0 \times 10^{-4}$	10,5

- 2.** 1. $pH_A < pH_C < pH_D < pH_B$,
 donc $[HO^-]_A < [HO^-]_C < [HO^-]_D < [HO^-]_B$.
 $[HO^-]_A = 1,0 \times 10^{-11}$ mol . L⁻¹ ;
 $[HO^-]_C = 2,5 \times 10^{-11}$ mol . L⁻¹ ;
 $[HO^-]_D = 4,0 \times 10^{-7}$ mol . L⁻¹ ;
 $[HO^-]_B = 1,0 \times 10^{-6}$ mol . L⁻¹.
 2. $[HO^-]_F > [HO^-]_E > [HO^-]_G$,
 donc $pH_F > pH_E > pH_G$.
 $pH_F = 12,7$; $pH_E = 12,0$; $pH_G = 11,7$.

- 3.** 1. pH = 7,3.
 2. Basique.

4. 1. $K_A = \frac{[C_2H_5CO_2^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_2H_5CO_2H]}$.

2. $[H_3O^+] = [C_2H_5CO_2^-] = 3,55 \times 10^{-4}$ mol . L⁻¹ ;
 $[C_2H_5CO_2H] = 9,6 \times 10^{-3}$ mol . L⁻¹.
 3. $K_A = 1,3 \times 10^{-5}$; $pK_A = 4,9$.



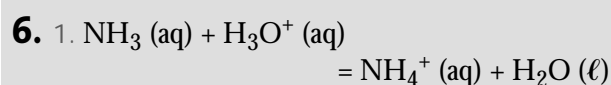
2. $\tau = \frac{[H_3O^+]}{C}$, donc :

$$[H_3O^+] = [CH_3CHOHCO_2^-]$$

$$= 7,35 \times 10^{-4} \text{ mol . L}^{-1} ;$$

$$[CH_3CHOHCO_2H] = 4,3 \times 10^{-3} \text{ mol . L}^{-1}.$$

3. $K_A = 1,3 \times 10^{-4}$ et $pK_A = 3,9$.

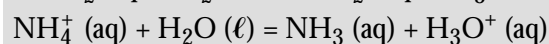
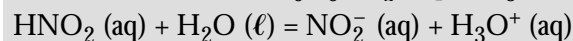
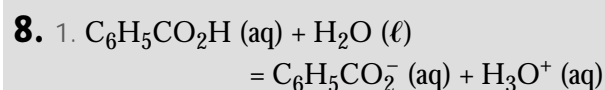


2. $K = 1,6 \times 10^9$.

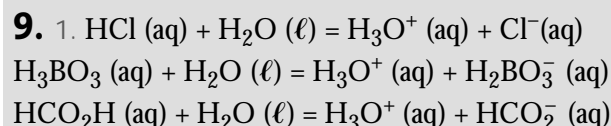
- 7.** 1. et 2. Acide chlorhydrique / ion chlorure :
 $pK_A = -6,3$;
 ion ammonium / ammoniac : $pK_A = 9,20$;

acide acétique / ion acétate : $pK_A = 4,75$;
 ion hydrogénosulfite / ion sulfite : $pK_A = 7,20$;
 phénol / ion phénolate : $pK_A = 10,0$.

3. $C_6H_5OH < NH_4^+ < HSO_3^- < CH_3CO_2H < HCl$.
 4. Par mesure du pH des solutions.



2. $pK_{A3} > pK_{A1} > pK_{A2}$; d'où $pH_3 > pH_1 > pH_2$.
 $pH_3 = 5,8$; $pH_1 = 3,3$; $pH_2 = 2,9$.

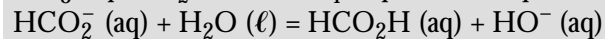
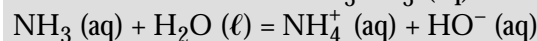
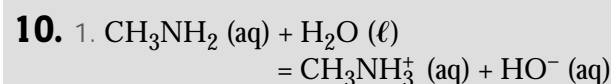


2. Acide chlorhydrique plus fort que l'acide méthanoïque, plus fort que l'acide borique.

3. Réaction 1 : $\tau = 1$; $pK_A = -6,3$.

Réaction 2 : $\tau = 4,0 \times 10^{-4}$; $pK_A = 9,2$.

Réaction 3 : $\tau = 0,16$; $pK_A = 3,75$.



2. Base d'autant plus forte que le pK_A est grand :
 CH_3NH_2 plus forte que NH_3 , plus forte que HCO_2^- .

3. $\tau_1 = 0,33$; $pH_1 = 11,0$;

$\tau_2 = 6,7 \times 10^{-2}$; $pH_2 = 10,3$;

$\tau_3 = 1,6 \times 10^{-4}$; $pH_3 = 7,7$.

11. 1. $pK_A = 3,9$; HA prédomine pour $pH < 3,9$.

2. Espèce chimique prédominante : ion lactate.

3. $\frac{[HA]}{[A^-]} = 2,4 \times 10^{-3}$.

À $pH = 6,5$, la base A^- prédomine nettement.

12. 1. NH_4^+ , CH_3CO_2H , F^- , HNO_2 .

2. NH_3 : ammoniac ; $CH_3CO_2^-$: ion acétate ;

HF : acide fluorhydrique ; NO_2^- : ion nitrite.

NH_4^+ / NH_3 , $CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$, HF / F^- ,

HNO_2 / NO_2^- .

3. Pour positionner si $pH < pK_A$ alors $[A] > [B]$ et inversement.

4. NH_4^+ : $pH < 9,2$; CH_3CO_2H : $pH < 4,75$;

F^- : $pH > 3,17$; HNO_2 : $pH < 3,30$;

d'où $3,17 < pH < 3,30$.

5. NH_4^+ , CH_3CO_2H , F^- , NO_2^- .

13. 1. Voir les pages de rabats.

2.

Solution	A	B	C	D
pH	5,7	3,6	4,6	8,1
Hélianthine	jaune	orangé	jaune	jaune
Vert de bromocrésol	bleu	jaune	vert	bleu
Bleu de bromothymol	jaune	jaune	jaune	bleu

14. 1. Forme acide : courbe rouge ;
forme basique : courbe verte.

2. $\text{pH} = \text{p}K_A$ pour $[\text{acide}] = [\text{base}]$, donc $\text{p}K_A = 4,1$.

Zone de virage : 3,1 – 5,1.

3. $\text{pH} = 2$: teinte jaune ;

$\text{pH} = 10$: teinte bleue violacée.

4. Pour $\text{pH} = 3,5$, $P(\text{Ind}^-) = 25\%$

et $P(\text{Hind}) = 75\%$;

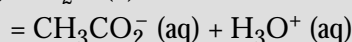
$[\text{Ind}^-] = 5,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Hind}] = 15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

15. 1. $C_0 = 1,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Prélever 4,0 mL de vinaigre avec une pipette graduée et utiliser une fiole jaugée de 200 mL.

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

3. a. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$



b. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 2,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c. $\tau = 0,029$.

d. $K_A = 1,9 \times 10^{-5}$ et $\text{p}K_A = 4,7$.

e. Bleu de bromophénol vert et rouge de méthyle rouge.

16. 1. $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$,

soit : $\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 10^{(\text{p}K_A - \text{pH})} = 0,26$.

2. $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,0723 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. et 4.

Équation	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{HPO}_4^{2-} = \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{PO}_4^-$			
État initial (mol · L ⁻¹)	0,035	0,275	0	0,0723
État final (mol · L ⁻¹)	0	0,240	0,035	0,1073

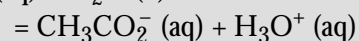
$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7,2$.

17. 1. $7,6 < \text{pH} < 8,2$.

2. $10^{(7,6 - 7,5)} < \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} < 10^{(8,2 - 7,5)}$,

soit $1,2 < \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} < 5,0$.

18. 1. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$



2. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = C_0 \cdot \tau$.

3. $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = C_0(1 - \tau)$.

4. $K_A = \frac{C_0 \cdot \tau^2}{1 - \tau}$.

5.

C_0 (mol · L ⁻¹)	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-4}$
τ	$4,0 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-2}$	$12,5 \times 10^{-2}$	16×10^{-2}
$\frac{1}{C_0}$	$1,0 \times 10^2$	$2,0 \times 10^2$	$1,0 \times 10^3$	$2,0 \times 10^3$
$\frac{\tau^2}{1 - \tau}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-2}$

6. Le graphe est une droite passant par l'origine.

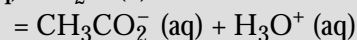
7. $\frac{\tau^2}{1 - \tau} = K_A \cdot \frac{1}{C_0}$. La représentation graphique

est donc une droite passant par l'origine du repère, dont le coefficient directeur vaut $K_A = 1,6 \times 10^{-5}$.

19. I. 1. $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]$.

2. $K_e = K_{A4} = 1,0 \times 10^{-14}$.

II. 1. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$



2. $\text{pH} < \text{p}K_{A1}$: l'acide éthanoïque prédomine dans S_1 .

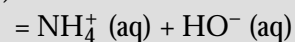
3. a. $x_{1f} = 6,3 \times 10^{-6} \text{ mol}$.

b. $x_{1\text{max}} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

c. $\tau_1 = 0,032$.

d. La réaction est très limitée, l'acide a peu réagi avec l'eau et prédomine.

III. 1. $\text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$



2. $\text{pH} > \text{p}K_{A2}$, l'ammoniac prédomine dans S_2 .

3. $\tau_2 = 0,040$; la réaction est très limitée, la base a peu réagi et prédomine.

IV. 1. $K = 3,2 \times 10^4$.

2. $K = \frac{x_{3f}^2}{(2,0 \times 10^{-4} - x_{3f}) \cdot (1,0 \times 10^{-4} - x_{3f})}$.

3. $(1 - 3,2 \times 10^4) \cdot x_{3f}^2 + 9,6 \cdot x_{3f} - 6,4 \times 10^{-4} = 0$;
 $x_{3f} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

4. $x_{3f} = x_{3\text{max}}$, la transformation est totale.

5. $n(\text{NH}_4^+) = n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$;

$n(\text{NH}_3) = 0$;

$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$;

$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$ et NH_4^+ prédomine.

6. $\text{pH} = \text{p}K_{A1} = 4,7$.

- 20.** 1. $4,4 < \text{pH} < 5,4$.
 2. Orange.
 3. **a.** $4,0 \times 10^{-6} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $4,0 \times 10^{-6} < [\text{A}^-] < 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{HA}] = 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
b. $2,0 \times 10^{-9} < K_A < 2,0 \times 10^{-7}$; $6,7 < \text{p}K_A < 8,7$.
 4. Acide hypochloreux.

21. I. 1. a. et b.

Équation	$\text{HA}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
État initial	$C \cdot V$	excès	0	0
En cours	$C \cdot V - x$	excès	x	x
État final	$C \cdot V - x_{\text{éq}}$	excès	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

c. $[\text{A}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$;
 $[\text{HA}]_{\text{éq}} = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$;

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

2. $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$.

II. 1. $F = 10$. Pipette jaugée de 10 mL et fiole jaugée de 100 mL.

2. **a.** $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-})}$

et $Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$.

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$	$Q_{r,\text{éq}}$	$-\log(Q_{r,\text{éq}})$
$1,86 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-3}$	2,96

b. Pour une même concentration, l'acide salicylique est plus dissocié que l'acide benzoïque.

c. Voir le cours.

$K_A = Q_{r,\text{éq}}$ et $\text{p}K_A = -\log(Q_{r,\text{éq}})$.

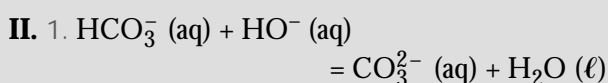
22. I. 1. $C_1 = 0,54 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Prélever 125 mL.

3. HClO.

$$K_A = \frac{[\text{ClO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]}$$

4. $\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = \frac{K_{A1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2,5 \times 10^3$.



2. $K = 10^{(\text{p}K_e - \text{p}K_{A2})} = 5,0 \times 10^3$.

3. $\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 80$.

4. Pour la même concentration apportée :

$$\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}(\text{eau de Dakin}) < \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}(\text{eau de Javel}) ;$$

$$[\text{HClO}]_{\text{eau de Dakin}} > [\text{HClO}]_{\text{eau de Javel}}$$

L'activité bactéricide de l'eau de Dakin est plus grande que celle de l'eau de Javel.

Exercices complémentaires

Énoncés

1. pH et concentrations

1. On considère une solution de soude à 25 °C. Compléter le tableau suivant :

C (mol · L ⁻¹)	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol · L ⁻¹)	$[\text{HO}^-]$ (mol · L ⁻¹)	$[\text{Na}^+]$ (mol · L ⁻¹)	pH
$5,0 \times 10^{-3}$				
	$6,1 \times 10^{-11}$			
		$3,0 \times 10^{-4}$		

2. On considère une solution d'acide chlorhydrique à 25 °C. Compléter le tableau suivant :

C (mol · L ⁻¹)	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol · L ⁻¹)	$[\text{HO}^-]$ (mol · L ⁻¹)	$[\text{Cl}^-]$ (mol · L ⁻¹)	pH
$2,5 \times 10^{-2}$				
	$6,2 \times 10^{-3}$			
		$3,6 \times 10^{-11}$		

2. Acide, pH et taux d'avancement final

sans calculatrice

On considère trois solutions aqueuses A, B, C obtenues en dissolvant respectivement de l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, de l'acide formique HCO_2H et de l'acide propanoïque $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, de mêmes concentrations apportées.

Attribuer à chaque solution, après justification, son pH et le taux d'avancement final correspondant, τ , parmi les valeurs suivantes :

$$\text{pH} : 2,9 ; 3,1 ; 3,4$$

$$\tau : 0,037 ; 0,079 ; 0,125$$

Données à 25 °C :

$$\text{p}K_A(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-) = \text{p}K_{A1} = 4,20 ;$$

$$\text{p}K_A(\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-) = \text{p}K_{A2} = 3,75 ;$$

$$\text{p}K_A(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-) = \text{p}K_{A3} = 4,87.$$

3. Classement en fonction du pH

sans calculatrice

On dispose de cinq béchers contenant chacun une solution aqueuse d'une des espèces chimiques citées ci-après : les concentrations apportées sont identiques pour les solutions.

Bécher	Nom de l'espèce chimique
1	acide iodhydrique
2	méthanoate de sodium
3	acide méthanoïque
4	hydroxyde de sodium
5	chlorure de méthylammonium

1. Écrire les équations des réactions de ces espèces avec l'eau. Les formules de ces espèces chimiques et les valeurs des pK_A figurent sur la page 2 des rabats.

En déduire quelles solutions sont acides et quelles solutions sont basiques.

2. Classer, par ordre de pH croissant, les cinq solutions. Justifier ce classement sans calcul.

4. Identification de solutions ioniques

sans calculatrice

I. Étude d'une solution de benzoate de sodium, domaine de prédominance

1. Un bécher contient un volume $V = 100$ mL de solution de benzoate de sodium de concentration :

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

On mesure le pH et on trouve $\text{pH} = 8,1$.

a. Le benzoate de sodium pur, de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$, se présente sous forme de cristaux blancs. Écrire l'équation de la dissolution du benzoate de sodium dans l'eau.

b. Écrire l'équation de la réaction de l'ion benzoate avec l'eau.

c. Déterminer l'ordre de grandeur des concentrations des espèces chimiques présentes en solution.

d. En déduire un ordre de grandeur de la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction de l'ion benzoate avec l'eau.

2. On ajoute à cette solution un volume $V' = 5,0$ mL de solution d'acide chlorhydrique de concentration $C' = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pH vaut alors 5,5.

En déduire l'espèce prédominante du couple acide benzoïque / ion benzoate.

II. Identification de solutions

Cinq béchers contiennent respectivement un même volume $V = 100$ mL de solutions différentes mais de même concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On numérote chaque bécher et on mesure le pH. Toutes les mesures sont effectuées à la même température de 25°C .

Bécher	1	2	3	4	5
pH	2,9	5,6	11,3	10,6	3,1

Chaque solution a été préparée par dissolution dans l'eau distillée de l'une des cinq espèces suivantes :

- chlorure d'ammonium (NH_4Cl) ;
- ammoniac (NH_3) ;
- acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$) ;
- acide méthanoïque (HCO_2H) ;
- méthanimine (méthylamine) (CH_3NH_2).

1. Identifier la solution se trouvant dans chaque bécher en justifiant votre choix.

2. Parmi les acides, quel est celui pour lequel le taux d'avancement final de la réaction avec l'eau est le plus grand ?

3. Parmi les bases, quelle est celle pour laquelle le taux d'avancement final de la réaction avec l'eau est le plus grand ?

Données utiles à 25°C :

$pK_A = 9,2$ pour le couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$;

$pK_A = 10,7$ pour le couple $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2$;

$pK_A = 4,2$ pour le couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$;

$pK_A = 3,7$ pour le couple $\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^-$.

5. Dilution d'une solution d'acide lactique

On considère une solution aqueuse S_0 d'acide lactique $\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}$ de concentration apportée

$C_0 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Son pH vaut 2,8.

1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide lactique avec l'eau.

2. Calculer les concentrations molaires en ions oxonium, lactate et en acide lactique dans la solution.

3. En déduire le pK_A du couple acide lactique / ion lactate.

4. Déterminer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide lactique avec l'eau. Cette réaction est-elle totale ?

5. On prélève 5,0 mL de la solution S_0 que l'on verse dans une fiole jaugée de 100,0 mL. Après avoir complété la fiole jaugée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, on obtient une solution S_1 . Calculer la concentration de la solution S_1 .

6. Pour déterminer un encadrement du pH de la solution S_1 , on utilise trois indicateurs colorés. Les couleurs observées sont les suivantes :

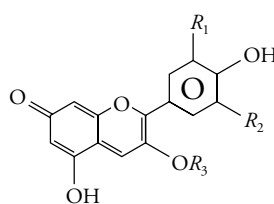
Hélianthine	Vert de bromocrésol	Rouge de méthyle
orange	jaune	rouge

En déduire l'encadrement de la valeur du pH de la solution S_1 , puis du taux d'avancement final de la réaction de l'acide lactique avec l'eau dans cette solution.

7. Quel est l'effet de la dilution sur la dissociation de cet acide dans l'eau ?

6. À quoi est due la couleur des hortensias ?

D'après Bac, Antilles, Septembre 2005.



Certaines fleurs, comme celles des hortensias, possèdent des couleurs variées dues à des pigments naturels.

Les couleurs rouge, mauve, violette et bleue viennent de la présence d'anthocyanines

dans les pétales. La couleur violette est due à la molécule ci-dessus que l'on notera HA dans la suite de l'exercice.

1. Introduction

HA peut appartenir à deux couples H_2A^+ / HA de $pK_{A1} = 4,3$ et HA / A^- de $pK_{A2} = 7,0$.

L'espèce H_2A^+ est rouge, l'espèce HA est violette et l'espèce A^- est bleue.

On rappelle que $pK_e = 14$ à 25 °C.

a. Donner la définition d'un acide selon BRÖNSTED.

b. Préciser dans chacun des deux couples la forme acide et la forme basique.

2. Comportement de HA en tant qu'acide

a. Écrire l'équation de la réaction de HA en tant qu'acide avec l'eau.

b. Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction. Comment appelle-t-on cette constante ? Donner sa valeur.

c. Le pH d'une solution contenant HA est de 10.

À partir de l'expression de K , évaluer littéralement,

puis calculer le rapport $\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$.

d. En déduire l'espèce prédominante. Conclure sur la couleur de la solution.

3. Comportement de HA en tant que base

a. Écrire l'équation de la réaction de HA en tant que base avec l'eau.

b. Donner l'expression de la constante d'équilibre K' de cette réaction. Quelle est la relation entre K_{A1} et K' ?

4. Conclusion : couleur des hortensias

a. Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces H_2A^+ , HA et A^- suivant les valeurs du pH.

b. Pourquoi les fleurs d'hortensias peuvent-elles changer de couleur suivant la nature du sol ?

7. Utilisation de diagrammes de prédominance

1. Tracer sur le même axe les diagrammes de prédominance des espèces acides et basiques des couples acide borique $H_3BO_3 / \text{ion borate } H_2BO_3^-$ et acide nitreux $HNO_2 / \text{ion nitrite } NO_2^-$.

2. On mélange une solution d'acide borique et une solution de nitrite de sodium.

a. L'acide borique et l'ion nitrite ont-ils des domaines de prédominance disjoints ? Peuvent-ils coexister ?

b. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide borique et l'ion nitrite, puis calculer la constante d'équilibre associée à cette équation.

Données à 25 °C :

$$pK_A (H_3BO_3 (aq) / H_2BO_3^- (aq)) = pK_{A1} = 9,2 ;$$

$$pK_A (HNO_2(aq) / NO_2^- (aq)) = pK_{A2} = 3,3.$$

8. Solution d'acide chloroacétique

On étudie une solution aqueuse d'acide chloroacétique, CH_2ClCO_2H , de concentration apportée $C = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Le taux d'avancement final de la réaction de cet acide avec l'eau vaut 0,23.

1. Calculer la concentration en ion oxonium. En déduire le pH de la solution.

2. On ajoute dans la solution quelques gouttes d'hélianthine. Quelle est la teinte prise par cet indicateur coloré ?

3. Calculer la constante d'acidité du couple acide / base correspondant, puis le pK_A .

9. Solution de phénolate de sodium

Le phénolate de sodium C_6H_5ONa est un composé ionique solide très soluble dans l'eau.

1. Écrire l'équation de sa réaction de dissolution.

2. Justifier le caractère basique de la solution obtenue, en utilisant l'équation de la réaction de l'ion phénolate avec l'eau.

3. Pour une solution aqueuse de phénolate de sodium, le pH mesuré, à 25 °C, vaut 11,3.

a. Quelle est l'espèce prédominante ?

b. Calculer le rapport de la concentration de la forme basique sur celle de la forme acide.

c. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction étudiée.

Donnée à 25 °C : $pK_A (C_6H_5OH / C_6H_5O^-) = 10,0$.

10. Identifications de solutions

1. Utilisation d'indicateurs colorés

On dispose de trois flacons A, B, C, contenant chacun l'une des solutions suivantes de même concentration molaire apportée C_0 :

– solution d'acide acétique ;

– solution d'hydroxyde de sodium ;

– solution d'acide chlorhydrique.

On cherche à identifier le contenu de chaque flacon.

On dispose de bleu de bromothymol et d'hélianthine.

On réalise des tests colorimétriques avec ces trois solutions. On obtient :

Solution	Bleu de bromothymol	Hélianthine
A	jaune	rouge
B	jaune	rouge
C	bleu	jaune

a. Dans quel domaine de valeurs se situe le pH de chacune des solutions ?

b. Quelle(s) solution(s) peut-on identifier ?

c. Pourquoi, lors des tests, ne doit-on utiliser que quelques gouttes de l'indicateur coloré ?

2. Utilisation du pH-mètre

Pour permettre d'identifier ces trois solutions, on les dilue cent fois de façon précise et on mesure le pH des solutions diluées.

a. Choisir, dans la liste suivante, la verrerie pour obtenir 100 mL de chacune des solutions diluées :

– burette graduée 25 mL ;

– erlenmeyer 100 mL, 200 mL ;

– pipettes jaugées 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL ;

– béchers 100 mL, 500 mL ;

– fioles jaugées 50 mL, 100 mL, 500 mL.

b. La mesure du pH des trois solutions donne :

$$\text{pH}_A = 2,0 ; \text{pH}_B = 2,9 ; \text{pH}_C = 12,0.$$

Montrer comment ces résultats permettent d'identifier les trois solutions A, B, C.

c. Quelle est la concentration C_0 des solutions initiales ?

Corrigés

1. 1.

C (mol . L ⁻¹)	[H ₃ O ⁺] (mol . L ⁻¹)	[HO ⁻] (mol . L ⁻¹)	[Na ⁺] (mol . L ⁻¹)	pH
$5,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-12}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	11,7
$1,6 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-11}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	10,2
$3,0 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-11}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	10,5

2.

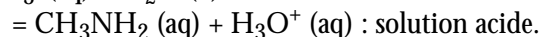
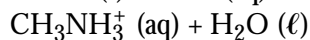
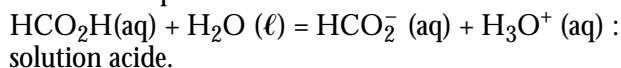
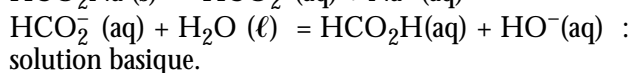
C (mol . L ⁻¹)	[H ₃ O ⁺] (mol . L ⁻¹)	[HO ⁻] (mol . L ⁻¹)	[Cl ⁻] (mol . L ⁻¹)	pH
$2,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-13}$	$2,5 \times 10^{-2}$	1,6
$6,2 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-12}$	$6,2 \times 10^{-3}$	2,2
$2,8 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-11}$	$2,8 \times 10^{-4}$	3,6

2. $\text{p}K_{A2} < \text{p}K_{A1} < \text{p}K_{A3}$; d'où $\text{pH}_2 < \text{pH}_1 < \text{pH}_3$
et $\tau_2 > \tau_1 > \tau_3$.

$$\text{pH}_B = 2,9 ; \text{pH}_A = 3,1 ; \text{pH}_C = 3,4 ;$$

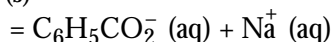
$$\tau_B = 0,125 ; \tau_A = 0,079 ; \tau_C = 0,037.$$

3. 1. $\text{HI}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{I}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$:
solution acide.

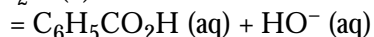


2. $\text{pH}_1 < \text{pH}_3 < \text{pH}_5 < \text{pH}_2 < \text{pH}_4$.

4. I. 1. a. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}(\text{s})$



b. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$



c. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol . L}^{-1}$;

$[\text{HO}^-] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}] = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol . L}^{-1}$;

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol . L}^{-1}$.

d. $K = 1,0 \times 10^{-10}$.

2. $\text{pH} > 4,2$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ est l'espèce prédominante.

II. 1. Pour une même concentration apportée, un acide est d'autant plus fort que le pH de sa solution dans l'eau est faible et que le $\text{p}K_A$ du couple auquel il appartient est faible.

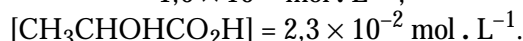
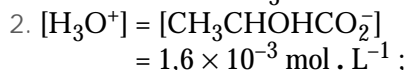
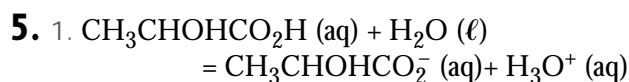
Pour une même concentration apportée, une base est d'autant plus forte que le pH de sa solution dans l'eau

est grand et que le $\text{p}K_A$ du couple auquel il appartient est élevé.

Nom	Bécher	pH
acide méthanoïque	1	2,9
chlorure d'ammonium	2	5,6
méthanamine	3	11,3
ammoniac	4	10,6
acide benzoïque	5	3,1

2. Pour une même concentration apportée, un acide est d'autant plus fort que le taux d'avancement de la réaction avec l'eau est élevé. Le taux d'avancement final de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau est plus grand que pour les autres acides.

3. Pour une même concentration apportée, une base est d'autant plus forte que le taux d'avancement de la réaction avec l'eau est élevé. Le taux d'avancement final de la réaction de la méthanamine avec l'eau est plus grand que pour l'ammoniac.



3. $\text{p}K_A = 4,0$.

4. $\tau = 6,3 \times 10^{-2}$; la réaction n'est pas totale.

5. $C_1 = \frac{C_0}{20} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol . L}^{-1}$.

6. Le pH est compris entre 3,1 et 3,8.

$$\tau_{\min} = 0,13 \text{ et } \tau_{\max} = 0,64.$$

7. τ a augmenté. La dilution provoque une augmentation de la dissociation de l'acide.

6. 1. a. Voir le cours.

b. Pour le couple $\text{H}_2\text{A}^+ / \text{HA}$: H_2A^+ = acide et HA = base.

Pour le couple HA / A^- : HA = acide et A^- = base.

2. a. $\text{HA}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

$$\text{b. } K = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}$$

$K = K_A =$ constante d'acidité ; d'où $K = 1,0 \times 10^{-7}$.

$$\text{c. } \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}} = \frac{K}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = 1,0 \times 10^3.$$

d. L'espèce prédominante est A^- , la solution est bleue.

3. a. $\text{HA}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{H}_2\text{A}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$

$$\text{b. } K' = \frac{[\text{H}_2\text{A}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}} = \frac{K_e}{K_{A1}}$$

4. a. Pour $\text{pH} < \text{p}K_{A1}$, l'espèce H_2A^+ prédomine.

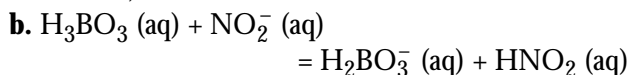
Pour $\text{p}K_{A1} < \text{pH} < \text{p}K_{A2}$, l'espèce HA prédomine.

Pour $\text{pH} > \text{p}K_{A2}$, l'espèce A^- prédomine.

b. L'espèce prédominante qui donne sa couleur aux fleurs d'hortensias dépend du pH du sol.

7. 1. Si $\text{pH} < \text{p}K_A$: prédominance de la forme acide ;
si $\text{pH} > \text{p}K_A$: prédominance de la forme basique.

2. **a.** Non ; oui.



$$K = 1,3 \times 10^{-6}$$

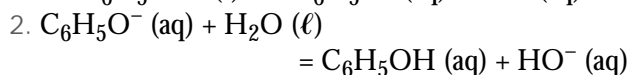
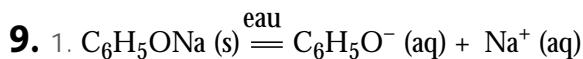
8. 1. $[\text{H}_3\text{O}^+] = \tau \cdot C = 4,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$\text{pH} = 2,4$.

2. Jaune.

3. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-] = 4,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}] = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$K_A = 1,2 \times 10^{-3} \text{ et } \text{p}K_A = 2,9$$



3. **a.** $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$.

b. $\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} = 20$.

c. $K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]}$

et $[\text{HO}^-] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

donc $K = 1,0 \times 10^{-4}$.

10. 1. **a.** $\text{pH}_A < 3,1$; $\text{pH}_B < 3,1$; $\text{pH}_C > 7,6$.

b. Solution basique :

C = solution d'hydroxyde de sodium.

c. L'ajout d'indicateur coloré pourrait modifier le pH de la solution.

2. **a.** Une pipette de 1 mL et une fiole de 100 mL.

b. τ (solution ac. chl.) $>$ τ (solution ac. acét.) ;

d'où : pH (solution ac. chl.) $<$ pH (solution ac. acét.).

A = solution d'acide chlorhydrique

et B = solution d'acide acétique.

c. Pour la solution d'acide chlorhydrique $\tau = 1$,

donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] = C$ et $\text{pH} = -\log C$.

$C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Bibliographie

Ouvrages

• *Chimie 2, 1^{re} année PCSI*, A. DURUPHTY et coll., collection H Prépa, Hachette, 2003.

L'annexe 2 est consacrée à la conductimétrie.

• *Thermodynamique chimique, 2^e année PC-PC**, A. DURUPHTY et coll., collection H Prépa, Hachette, 2004.

• *Chimie des solutions*, Steven S. ZUMDAHL, De Boeck Université, 1999.

• *Chimie au lycée*, Robert GLEIZE, collection Focus, CRDP Grenoble.

• *Document d'accompagnement Chimie Terminale S*.

Revue

• « À propos des $\text{p}K_A$ des couples acido-basiques de l'eau », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 664, mai 1984.

• « La relation $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]$ en solution aqueuse. Bourse aux idées en chimie », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 668, novembre 1984.

• « $\text{p}K_A$ de HCl. Bourse aux idées en chimie », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 668, novembre 1984.

• « Expériences portant sur la notion d'indicateurs colorés », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 801, février 1998.

Titrages acido-basiques

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

B. La transformation d'un système chimique est-elle toujours totale ?

Objectifs

Des applications sont développées sur des produits de la vie courante : titrages par pH-métrie, conductimétrie ou spectrophotométrie.

Contenus

3. Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

- Titration pH-métrique d'un acide ou d'une base dans l'eau en vue de déterminer le volume versé à l'équivalence et de choisir un indicateur coloré acido-basique pour un titrage.
- Qu'en est-il des transformations totales ?
- Détermination du taux d'avancement final d'une réaction sur un exemple de titrage acido-basique.

Compétences exigibles

- Réaliser par suivi pH-métrique le titrage d'un acide ou d'une base en solution aqueuse.
- Déterminer, à partir des résultats d'une expérience, le volume versé à l'équivalence lors d'un titrage acide-base.
- Montrer qu'un indicateur coloré convenablement choisi permet de repérer l'équivalence.

Exemples d'activités

- Applications des transformations associées à des réactions acido-basiques : analyse d'une courbe.
- $pH = f(V)$ et choix d'un indicateur coloré pour repérer l'équivalence.
- Titration d'un produit de la vie courante par pH-métrie, conductimétrie ou colorimétrie et applications.

Commentaires

Lors de la première étude d'une courbe de titrage par suivi pH-métrique, l'objectif du tracé et de l'analyse de cette courbe est, après avoir calculé le volume versé à l'équivalence en connaissant les concentrations molaires des réactifs, de repérer le point singulier et de l'identifier comme étant l'équivalence. Ce point correspond à l'extremum du coefficient directeur de la tangente à la courbe.

Lors d'un titrage ultérieur, l'élève sait comment repérer le point singulier sur la courbe par une méthode graphique ou logicielle et peut déterminer le volume versé à l'équivalence. Le titrage d'un produit de la vie quotidienne est proposé.

Pour conclure cette partie, il est intéressant de questionner l'élève sur l'emploi du qualificatif de « transformation totale » employé jusqu'alors.

Sur un exemple de titrage acido-basique, il est proposé de déterminer à l'aide de la valeur du pH (mesure ou lecture sur une courbe de titrage) la quantité de réactif titrant restant pour une valeur du volume versé inférieure à celle du volume versé à l'équivalence. Ceci permet de conclure que le taux d'avancement final est proche de 1. La transformation est alors considérée comme totale.

Matériel

Activité préparatoire A

- Un dispositif de titrage (une burette graduée, un support et un erlenmeyer).
- Un agitateur magnétique.

Cours

> Activité 1

- Un pH-mètre étalonné.
- Un bécher contenant 20,0 mL de solution d'acide éthanoïque à 10,0 mmol · L⁻¹.
- Un bécher.
- Une pipette graduée de 5,0 mL et un pipeteur.

- Un agitateur.
- Une solution de soude à $20,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans une burette graduée.

> Activité 2

Une courbe de titrage d'un volume $V_B = 20,0 \text{ mL}$ d'ammoniac à $22,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique à $40,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

> Activité 3

Courbes de titrages $\text{pH} = f(V_B)$ et $\text{pH} = f(V_A)$ et tracés de tangentes au voisinage de l'équivalence et à l'équivalence.

> Activité 4

Courbes de titrage $\text{pH} = f(V_B)$ et zones de virage de l'hélianthine, du rouge de crésol et de la phénolphthaleïne.

Rechercher et expérimenter

2. Titrage d'un produit déboucheur d'évier

Pour l'ensemble de la classe :

- Un thermomètre.
- Une solution de produit déboucheur d'évier dilué cinquante fois.
- Une solution d'acide chlorhydrique à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour chaque binôme :

- Un pH-mètre, des solutions étalon et une notice d'étalonnage.
- Une burette graduée.
- Une pipette jaugée de 10 mL et un pipeteur.
- Eau distillée.
- Un agitateur magnétique.
- Trois béchers.

3. Analyse d'un détartrant

Pour l'ensemble de la classe :

- Une solution de détartrant à $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de soude, préalablement titrée, de concentration voisine de $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour chaque binôme :

- Une burette graduée.
- Une pipette 20 mL et un pipeteur.
- Trois béchers.
- Un agitateur magnétique.
- Bleu de bromothymol ou rouge de crésol.

Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

A. Une réaction de titrage acido-basique

Dans cette activité, on rappelle d'une part le dispositif expérimental utilisé pour le titrage et la définition de l'équivalence et d'autre part, on introduit, à partir d'un exemple, les titrages acido-basiques.

Réponses aux questions

1. Voir le *document 1*, page 166.
2. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq})$
 $= \text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$

La réaction utilisée pour le titrage est une réaction acido-basique, d'où le terme de titrage acido-basique.

3. L'équivalence correspond au changement de nature du réactif limitant et au mélange stœchiométrique des réactifs.

4. Voir le *paragraphe 1.3* du cours, page 167 ; $K = 1,8 \times 10^9$.

B. Comment repérer, par suivi pH-métrique, l'équivalence d'un titrage acido-basique ?

Cette activité peut être donnée aux élèves en travail préparatoire à faire chez eux ou peut donner lieu à un T.P. Dans ce cas, la solution d'acide éthanoïque sera préalablement titrée. Sa concentration doit être voisine de $12,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. De même, la solution de soude, préalablement titrée, doit avoir une concentration connue voisine de $10,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans les deux cas, l'exploitation du graphe $\text{pH} = f(V_B)$ sera entièrement faite en cours.

Réponses aux questions

Ces réponses figurent au *paragraphe 2* du cours.

Cours

1. Qu'est-ce qu'un titrage acido-basique ?

Nous avons regroupé dans ce paragraphe des généralités sur les titrages et les titrages acido-basiques en particulier : définition de l'équivalence et caractère total d'une réaction de titrage.

Pour éviter les confusions, nous avons choisi de noter les grandeurs relatives à l'équivalence avec l'indice **E**. L'indice **éq** caractérise les grandeurs relatives à l'état d'équilibre.

La relation en quantité de matière à l'équivalence est donnée sans démonstration, car les nombres stœchiométriques des réactifs sont ici égaux. Toutefois, il est toujours possible d'établir un tableau d'avancement relatif à l'équivalence et d'écrire que dans ce cas, les deux réactifs disparaissent dans l'état final.

Le caractère total d'une réaction de titrage acido-basique est vérifié à partir d'une mesure de pH en calculant la valeur du taux d'avancement final. C'est en effet le seul critère accessible aux élèves.

Cependant, sans donner de nouveau critère pour définir une transformation totale, nous avons indiqué que les constantes d'équilibre associées aux équations des réactions de titrages ont des valeurs élevées. Cela donne aux élèves un moyen de vérifier la validité de leur résultat et éventuellement de faire preuve d'esprit critique.

2. Comment varie le pH au cours du titrage ?

En exploitant les résultats de l'activité préparatoire B, il s'agit de mettre en évidence les particularités de la courbe $\text{pH} = f(V_B)$, puis $\text{pH} = f(V_A)$, et la brusque variation de pH lors du passage par l'équivalence. Nous avons choisi des solutions de concentrations quelconques de façon à ne pas laisser croire que le volume versé à l'équivalence est toujours égal à 10,0 ou 20,0 mL.

Nous avons rappelé que le suivi conductimétrique d'un titrage permet également de déterminer l'équivalence grâce à une particularité de la courbe $\sigma = f(V)$. Ce suivi est au programme de la classe de Première S, mais certains sujets de bac y font appel.

3. Comment déterminer le volume équivalent ?

Les différentes méthodes découlent des particularités des courbes $\text{pH} = f(V)$.

La détermination du point d'équivalence par la méthode pH-métrique utilise soit la fonction dérivée, soit une méthode géométrique : méthode des tangentes. Pour le tracé de la courbe dérivée, il est possible d'utiliser un logiciel de simulation ou un tableur. La dérivée est alors calculée grâce à la relation :

$$\frac{d\text{pH}}{dV} = \frac{\text{pH}_{i+1} - \text{pH}_{i-1}}{V_{i+1} - V_{i-1}} \quad (\text{voir l'exercice complémentaire 7}).$$

La détermination du point d'équivalence par la méthode colorimétrique utilise un indicateur coloré bien adapté. À propos de cette méthode colorimétrique, il convient d'insister sur le fait que seulement quelques gouttes d'indicateurs colorés doivent être ajoutées afin de ne pas perturber les résultats du titrage.

Les différentes méthodes sont bien entendu mises en œuvre en T.P.

L'exercice complémentaire 8 présente une autre méthode de détermination de l'équivalence : la méthode de Gran.

Le paragraphe 3.4 indique que la précision d'un titrage dépend de la concentration des solutions utilisées. Éventuellement, cette remarque peut être faite au cours d'exercices (lors de l'exercice 10, par exemple).

Rechercher et expérimenter

1. Titrage de l'acidité totale d'un vin

Le texte de cette activité est extrait de l'ouvrage *La chimie dans la maison*. Il met en évidence la nécessité de définir l'acidité totale d'un vin et d'élaborer un protocole expérimental pour la mesurer.

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

1. *Fermentation* : transformation chimique sous l'action d'enzymes.

Bouquet : arôme d'un vin perçu en le buvant.

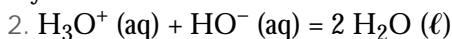
Tanin : substance existant dans de nombreux produits végétaux, en particulier les pépins de raisins. Le vin, en particulier le vin rouge, contient des tanins.

Décarboniqué : auquel on a enlevé, par chauffage à reflux, le dioxyde de carbone dissous.

2. La valeur du pH à l'équivalence dépend de la nature et de la concentration de l'acide. Pour le vin qui comporte plusieurs acides, la valeur de pH_E est variable.

II. Exploitation du texte

1. Le pH choisi pour la fin de titrage est égal à 7, l'indicateur coloré adapté doit contenir cette valeur dans sa zone de virage. C'est le cas du bleu de bromothymol.



3. a. $n(\text{HO}^-) = 3,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

b. $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 3,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

c. $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,65 \times 10^{-4} \text{ mol}$

et $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,016 \text{ g}$.

4. Acidité totale : 3,2 g d'acide sulfurique.

2. Titrage d'un produit déboucheur d'évier

Pour des raisons de sécurité liées à la manipulation d'un produit très concentré, la dilution n'est pas réalisée par les élèves.

La présence d'ammoniac introduite dans ce type de liquide pour éviter les accidents domestiques entraîne, dans le titrage, de petites perturbations évoquées à la dernière question.

Réponses aux questions

1. $C_0 = \frac{P \cdot d \cdot \mu_{\text{eau}}}{M}$

$$C_0 = \frac{0,20 \times 1,2 \times 1000}{40} = 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. Il faudrait utiliser $6,0 \times 10^2 \text{ mL}$ de solution, volume beaucoup trop grand pour que le titrage soit aisément réalisable.

3. Il faut utiliser une pipette jaugée de 20,0 mL et une fiole jaugée de 1 000 mL.

4. Nous avons trouvé $V_{AE} = 12,7 \text{ mL}$ et pH voisin de 7. La concentration de S vaut donc $0,127 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et celle de S_0 vaut $6,35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'ajout d'eau ne modifie pas le volume versé à l'équivalence. En effet, la relation à l'équivalence traduit une égalité en quantité de matière et la quantité initiale d'ions HO^- n'est pas modifiée par l'ajout d'eau.

5.

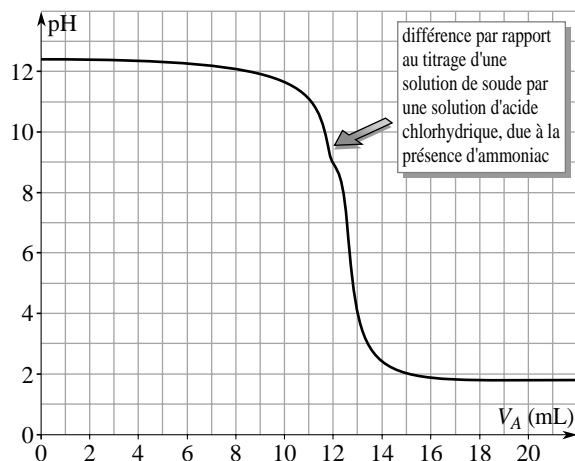
$$P = 100 \cdot \frac{C_0 \cdot M}{d \cdot \mu_{\text{eau}}} = 100 \times \frac{6,35 \times 40}{1,2 \times 1000} = 21 \%$$

6. Cette valeur est supérieure à celle indiquée par le fabricant.

En fait, l'équivalence observée correspond au titrage de la soude et de l'ammoniac. La quantité d'acide chlorhydrique versée est donc supérieure à la quantité de soude présente dans le liquide déboucheur. On peut

remarquer sur la courbe de titrage $\text{pH} = f(V_A)$, juste avant le saut de pH, une légère différence avec celle obtenue par réaction entre une solution de soude et une solution d'acide chlorhydrique.

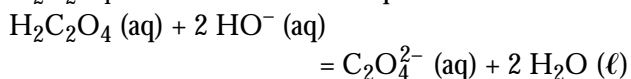
Avec un logiciel de traitement de données et de simulation, il est possible de tracer la courbe expérimentale, puis de tracer une courbe simulée prenant en compte la présence d'ammoniac et de soude dans la solution. Par ajustement des concentrations, on peut obtenir des graphes identiques.



3. Analyse d'un détartrant

Ce T.P. ne présente pas de difficultés. Il convient cependant de titrer la solution de soude juste avant la séance et d'indiquer aux élèves la concentration exacte de la soude. Si cela n'est pas fait, les élèves risquent de trouver un pourcentage d'acide sulfamique supérieur à 100 !

Pour titrer la solution de soude, on peut utiliser une solution d'acide oxalique dont la concentration doit être parfaitement connue. En utilisant la phénophtaléine comme indicateur coloré, les deux acidités de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ interviennent selon l'équation :



Réponses aux questions

- $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{NH}_2\text{SO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- Le pH à l'équivalence est voisin de 7. On peut choisir le bleu de bromothymol ou le rouge de crésol.
- Prélever 10 ou 20 mL de solution S , les verser dans un erlenmeyer, y ajouter quelques gouttes de l'indicateur coloré choisi.

Remplir correctement la burette avec la solution de soude.

Mettre en place le dispositif de titrage sans oublier l'agitateur magnétique.

Déterminer le volume équivalent en effectuant un premier titrage rapide, puis un second pour améliorer la précision.

- La concentration en acide sulfamique est de l'ordre de $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui correspond à un titre massique voisin de $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Le pourcentage massique de l'acide sulfamique dans le détartrant est voisin de 100 %.

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

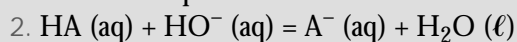
- $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$
1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
2. Oui ; $\tau = 1$.
3. $C_A = 6,9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
1. (IV) ; 2. (II) ; 3. (I) ; 4. (III).
1. $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
2. L'équivalence est atteinte lorsqu'on a réalisé un mélange stœchiométrique des réactifs.
 $V_{BE} = 9,0 \text{ mL}$.
3. $C_A = 11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
4. $\text{pH}_E = 7,8$.
5. Le rouge de crésol.

Exercices

1. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
2. $\tau = 1$.
3. Équivalence atteinte lorsqu'on a réalisé un mélange stœchiométrique des réactifs.
 $V_{BE} = 10 \text{ mL}$.
4. Non.
5. Oui ; $V_{BE} = 20 \text{ mL}$.
1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
2. a. $x_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.
b. $n_f(\text{HO}^-) = 2,4 \times 10^{-11} \text{ mol}$; $x_f = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.
c. $\tau = 1$.
d. Réaction totale qui peut être utilisée pour un titrage.
3. $K = 1,3 \times 10^9$.
1. $C_A = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
2. Le pH augmente et $V_E = 20 \text{ mL}$; courbe (II).
1. Voir le document 3, page 167. La burette contient la solution d'acide méthanoïque et le bécher la solution d'hydroxyde de sodium.
2. $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
3. Le pH de la solution contenue dans le bécher diminue ; courbe (II).

4. $C_A = 2,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

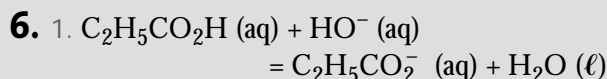
5. 1. Voir le *document* 3, page 167. La burette contient la solution de soude et le bécher la solution d'acide ascorbique.



3. $V_{BE} = 5,3 \text{ mL}$.

4. $n(\text{HA}) = 2,65 \times 10^{-4} \text{ mol}$;

$m(\text{HA}) = 0,047 \text{ g}$.

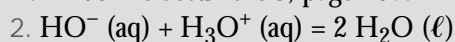


2. Voir le cours ; $V_{BE} = 11,8 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 8,0$.

3. $C_A = 2,95 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. Le rouge de crésol.

7. 1. Voir le *document* 3, page 167.



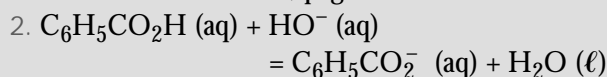
3. Courbe dérivée et méthode des tangentes ;

$V_{AE} = 15,2 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 7,0$.

4. $C_B = 0,038 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5. Le bleu de bromothymol.

8. 1. Voir le *document* 3, page 167.



4. $V_{BE} = 9,4 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 8,2$;

$C_A = 1,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5. $\tau = 1$. La réaction, totale, peut être utilisée pour un titrage.

6. Le rouge de crésol.

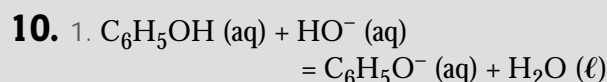


2. Passage du bleu au jaune.

3. $C = 0,246 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. $m = 0,984 \text{ g}$.

5. $P = 91,1 \%$.



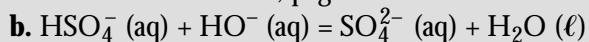
2. $V_{BE} = 8,5 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 11,5$; $C = 0,85 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $s = 80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. **a.** $n_1(\text{HA}) = n_E(\text{HO}^-)$, donc même volume.

b. Le passage par l'équivalence n'est pas décelable.

11. 1. Une balance, une spatule, un verre de montre, une fiole jaugée de 100,0 mL, un entonnoir à solide.

2. **a.** Voir le *document* 3, page 167.



c. $C_A = 0,074 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

d. $m = 0,89 \text{ g}$; $P = 89 \%$.

12. 1. Une pipette graduée ou une burette graduée ; éviter les projections.

2. $t_m = 440,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $t_f = 3,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;

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

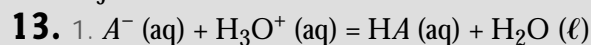
3. **a.** Voir le *document* 3, page 167.



$K = 1,0 \times 10^{14}$.

c. $V_{SE} = 8,2 \text{ mL}$; $C_S = 9,8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_{S_0} = 11,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. $\text{pH}_E = 7,0$. Bleu de bromothymol ; passage du bleu au jaune.



2. V_{2E} est l'abscisse du point correspondant au minimum de la courbe dérivée. $V_{2E} = 19,5 \text{ mL}$.

3. $C_1 = 0,975 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. **a.** $n_1(\text{H}_3\text{O}^+) = 9,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

b. $n_1(\text{H}_3\text{O}^+) = 2,9 \times 10^{-6} \text{ mol}$.

c. $\tau = 1$, transformation totale.

14. 1. Non, pas de transfert de proton.

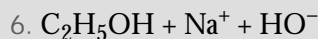
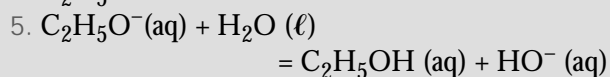
2. $n_1(\text{Na}) = 4,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$

$< n_1(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,34 \text{ mol}$.

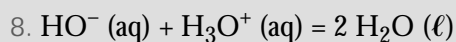
3. Oui, car Na a entièrement disparu.

$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \text{ formé}) = 4,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

4. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.



7. Voir le cours.



et $K = 1,0 \times 10^{14}$.

9. **a.** Méthode colorimétrique utilisant un indicateur coloré.

b. $n(\text{HO}^-) = C_A \cdot V_A = 2,1 \text{ mmol}$.

c. $n_S(\text{HO}^-) = 20 \cdot n(\text{HO}^-) = 0,043 \text{ mol} = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \text{ formé})$.

15. I. 1. $\tau = 0,228 < 1$; l'acide n'est pas totalement dissocié.

2. $K_A = \frac{[\text{Ind}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]} = 1,95 \times 10^{-5}$.

3. $\text{p}K_A = 4,71$; vert de bromocrésol.



2. $V_E = 11,0 \text{ mL}$.

3. $C_1 \cdot V_1 = C_B \cdot V_E$; $C_1 = 1,10 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. $C_0 = 11,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5. $m_0 = 402 \text{ g}$.

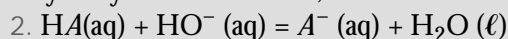
6. $m = 1 \text{ 160 g}$.

7. $P = 34,6 \%$. Indication pratiquement correcte.

8. Le vert de bromocrésol passe du jaune au bleu.

$\text{pH}_E = 7$; le bleu de bromothymol est mieux adapté.

16. 1. Un bécher, une pipette jaugée de 10,0 mL, un pipeteur, une pipette graduée de 1 mL, une burette, un agitateur magnétique, lait, phénophtaléine en solution dans l'éthanol, une solution d'hydroxyde de sodium à $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



3. **a.** $n(\text{acide}) = 2,1 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

b. $m = 1,9 \text{ g}$.

c. 19° Dornic .

- 17. 1. a.** $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- c.** $C_A = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
Méthode peu précise, car la variation de pH est trop faible au voisinage du point d'équivalence.
- 2. a.** Voir le *document* 3, page 167. Le pH-mètre est remplacé par un conductimètre.
- b.** Avant l'équivalence, NH_4^+ est remplacé par Na^+ .
Or $\lambda_{\text{NH}_4^+} > \lambda_{\text{Na}^+}$ et le volume est pratiquement constant, donc la conductivité diminue.
- Après l'équivalence : ajout d'ions Na^+ et HO^- , la conductivité augmente.
- c.** $V_{BE} = 20,0 \text{ mL}$; $C_A = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- d.** La méthode conductimétrique est plus précise.

- 18. I. 1.** $\text{HA}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- 2. a.** $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $n_f(\text{HO}^-) = 2,5 \times 10^{-12} \text{ mol}$.
- b.** Voir le tableau ci-dessous.
 $x_f = n_0(\text{HO}^-) - n_f(\text{HO}^-) = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
- c.** La réaction est totale. Également rapide, elle peut être utilisée pour un titrage.
- II. 1.** Voir le *document* 3, page 167.
- 2.** $\text{pH}_E \approx 8$, rouge de crésol.
- 3.** Voir le cours.
- 4.** $n(\text{HA}) = C_B \cdot V_{BE} = 0,288 \text{ mmol}$.
- 5.** Dans un comprimé, $n(\text{HA}) = 2,88 \text{ mmol}$;
 $m(\text{HA}) = 0,507 \text{ g} \approx 500 \text{ mg}$.

18. 2. b.

Équation de la réaction		HA	+	HO ⁻	=	A ⁻	+	H ₂ O
État	Avancement	$n(\text{HA}) \text{ mol}$		$n(\text{HO}^-) \text{ mol}$		$n(\text{A}^-) \text{ mol}$		$n(\text{H}_2\text{O})$
initial	0	$n_0(\text{HA}) = 2,00 \times 10^{-4}$		$n_0(\text{HO}^-) = 1,0 \times 10^{-4}$		0		grande
final	x_f	$n_f(\text{HA}) = 2,00 \times 10^{-4} - x_f$		$n_f(\text{HO}^-) = 1,0 \times 10^{-4} - x_f$		x_f		grande

Exercices complémentaires

Énoncés

1. Solution de soude

L'étiquette d'un flacon porte l'indication, $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$, $C_B = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
Afin de vérifier la valeur de la concentration en ions hydroxyde de cette solution, on réalise le titrage d'un volume $V_B = 20,0 \text{ mL}$ de cette solution par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
L'équivalence, repérée par le changement de teinte du bleu de bromothymol, a lieu pour un volume de solution d'acide versé égal à $V_{AE} = 9,7 \text{ mL}$.

- Écrire l'équation de la réaction de titrage.
- Donner un encadrement de la valeur du pH à l'équivalence.
- Déterminer la concentration molaire de la solution de soude.
- La valeur obtenue est-elle en accord avec la valeur portée sur l'étiquette ? Calculer éventuellement l'écart relatif.

2. Détartrants

Certains détartrants pour cafetière contiennent de l'acide sulfamique comme produit actif.

C'est un solide blanc de formule $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

On se propose de déterminer le pourcentage en masse d'acide sulfamique dans le détartrant étudié.

On prépare une solution S contenant $6,00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de détartrant.

On titre un volume $V = 20,0 \text{ mL}$ de S avec une solution B d'hydroxyde de sodium à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence de bleu de bromothymol, indicateur coloré acido-basique.

Le changement de teinte de l'indicateur a lieu pour un volume $V_{BE} = 11,6 \text{ mL}$ de solution de soude versée.

- Décrire la préparation d'un volume $V_0 = 200,0 \text{ mL}$ de S .
- Écrire l'équation de la réaction de titrage.
- Déterminer la concentration molaire, puis la concentration massique de l'acide sulfamique dans la solution S .
- En déduire le pourcentage massique d'acide sulfamique dans le détartrant.

3. Élaboration expérimentale du titrage d'un produit caustique

D'après Bac, Antilles Guyanes, 2002.

Antoine et Sophie, deux élèves de Terminale S, disposent d'une solution commerciale d'un produit caustique, une solution d'hydroxyde de sodium, portant les indications suivantes :

- densité $d = 1,03$;
- pourcentage massique en hydroxyde de sodium $P = 15\%$.

Ils se proposent de doser cette solution en réalisant un suivi pH-métrique de la réaction entre une solution d'acide nitrique H_3O^+ (aq) + NO_3^- (aq) et cette solution. Ils doivent élaborer le protocole expérimental.

1. Écrire l'équation de la réaction de titrage qu'ils veulent utiliser.

2. Sophie affirme : « La concentration molaire de cette solution d'hydroxyde de sodium vaut environ $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ».

Déterminer précisément cette concentration molaire C_0 .

Pour les questions 3. à 7., on prendra la valeur $C_0 = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. Antoine dit : « Il vaudrait mieux diluer cette solution avant de la titrer ».

Pourquoi est-ce nécessaire ?

Ils choisissent de la diluer 50 fois, ils obtiennent une nouvelle solution appelée S_B .

Rappeler les précautions à prendre lors de cette opération. Déterminer la concentration C_B de S_B .

4. Les élèves décident de titrer un volume $V_B = 10,0 \text{ mL}$ de S_B . Ils disposent d'une solution S_A d'acide nitrique de concentration $C_1 = 0,80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, d'une burette graduée de $25,0 \text{ mL}$, d'un bécher de 100 mL , d'un agitateur magnétique, d'un pH-mètre.

a. Faire un schéma légendé du dispositif.

b. Sophie déclare : « En utilisant une telle solution d'acide, on ne réussira pas à déterminer de façon précise le point d'équivalence par suivi pH-métrique ! »

Justifier la déclaration de Sophie, en calculant le volume V_{1E} d'acide versé à l'équivalence.

5. Ils décident alors de diluer S_A . Pour cela, ils disposent, pour prélever la solution mère, d'une pipette jaugée de $15,0 \text{ mL}$ et, pour contenir la solution fille, d'une fiole jaugée de $200,0 \text{ mL}$ ou d'une autre de $500,0 \text{ mL}$. Ils ne sont autorisés à utiliser qu'une seule fois la pipette.

Déterminer, pour les deux dilutions possibles, les nouvelles concentrations d'acide, C_A et C'_A .

6. Prévoir, pour chacune des solutions d'acide dilué le volume d'acide à l'équivalence V_E et V'_E . En déduire que l'une des dilutions est à rejeter. Laquelle et pourquoi ?

7. Antoine, au moment de commencer les manipulations, fait la réflexion suivante : « Je ne peux pas utiliser l'agitateur magnétique, il n'y a pas assez de liquide, le turbulent percute la sonde ! »

Sophie : « Alors rajoute suffisamment d'eau ! »

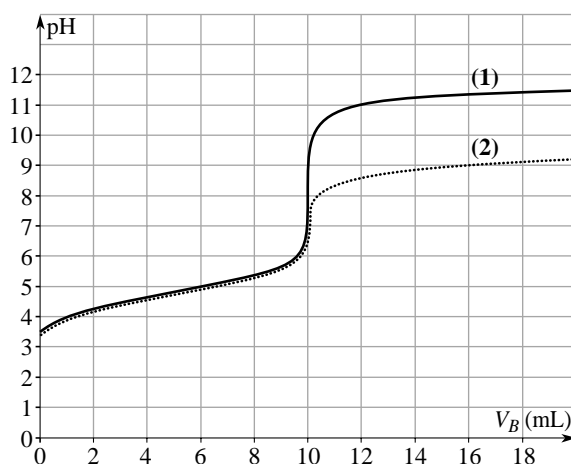
Antoine : « Tu n'y penses pas ! Cela va fausser notre titrage ! »

Sophie : « Mais non ! Le volume à l'équivalence n'en sera pas modifié ! »

Qui a raison ? Pourquoi ?

4. Qualité d'un titrage

Afin de choisir la base à utiliser pour réaliser un titrage acido-basique d'une solution d'acide acétique, on réalise la simulation du titrage et on obtient les courbes ci-après.



On simule le titrage d'un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de solution d'acide acétique de concentration $C_A = 10,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution de base de concentration $C_B = 10,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour la courbe (1), la base utilisée est une solution de soude et pour la courbe (2), la base est une solution d'ammoniac.

1. Écrire les équations de ces deux réactions de titrage et calculer leur constante d'équilibre.

2. Quels indicateurs colorés pourrait-on utiliser pour ces titrages ? Dans quel cas, la détermination de l'équivalence sera-t-elle la plus précise ?

3. Peut-on établir une relation entre la qualité du titrage et la valeur de la constante d'équilibre associée à la réaction de titrage ?

5. Acide inconnu

Données :

Indicateurs colorés	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu

Acide	$\text{p}K_A$
hypochloreux	7,50
propanoïque	4,87
chlorhydrique	- 6,3
benzoïque	4,2

L'étiquette d'une bouteille contenant une solution S d'un acide, noté HA , s'est décollée. Il peut s'agir d'une solution d'acide hypochloreux, d'acide propanoïque, d'acide chlorhydrique ou d'acide benzoïque. Le but de l'exercice est de déterminer la concentration et la nature de cette solution.

I. Détermination de la concentration

On réalise le titrage d'un volume $V_A = 20,0$ mL de cette solution par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,010$ mol \cdot L $^{-1}$ en présence de rouge de crésol. Le changement de teinte de l'indicateur a lieu pour un volume $V_{BE} = 9,6$ mL.

1. Faire un schéma annoté du dispositif de titrage.
2. Écrire l'équation de la réaction de titrage.
3. Quel est le rôle du rouge de crésol ?
4. Définir l'équivalence, puis déterminer la concentration molaire C_A de la solution acide.

II. Utilisation d'indicateurs colorés

On prélève deux échantillons de la solution S et on y ajoute quelques gouttes d'indicateurs colorés. On observe les couleurs suivantes.

Échantillon	Indicateurs colorés	Couleur
1	hélianthine	orangée
2	vert de bromocrésol	jaune

1. Déterminer un encadrement de la valeur du pH de la solution S .
2. En déduire un encadrement :
 - a. de la concentration en ions oxonium et en ions A^- ;
 - b. de la concentration effective en espèce HA ;
 - c. de la valeur de la constante d'acidité, puis du pK_A du couple HA / A^- .
3. Montrer que le résultat obtenu permet d'exclure deux des quatre acides proposés. Lesquels ?

III. Mesure conductimétrique

La mesure de la conductivité σ de la solution S conduit à $\sigma = 9,7$ mS \cdot m $^{-1}$.

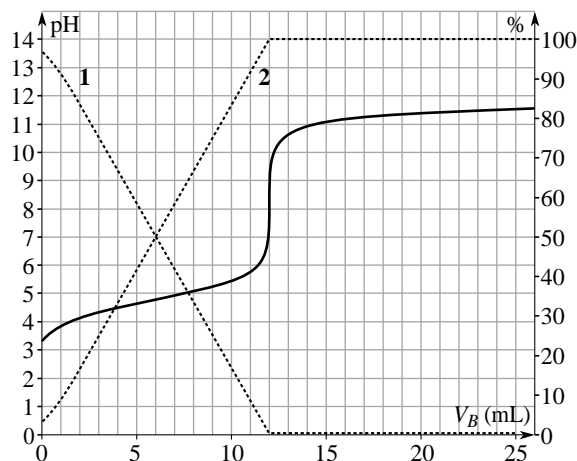
1. Déterminer les concentrations en H_3O^+ , A^- et HA en considérant que la conductivité molaire ionique de l'ion A^- est voisine de $3,4$ mS \cdot m 2 \cdot mol $^{-1}$.
2. En déduire la valeur du pK_A et conclure sur la nature de la solution S .

6. Colorimétrie et pH-métrie

1. On réalise le titrage colorimétrique, en présence de rouge de crésol, d'un volume $V_A = 10,0$ mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration C_A par une solution de soude de concentration $C_B = 0,010$ mol \cdot L $^{-1}$. On obtient le virage de l'indicateur coloré pour un volume $V_{BE} = 12,0$ mL.

- a. Faire le schéma annoté du dispositif de titrage.
 - b. Écrire l'équation de la réaction.
 - c. Déterminer la concentration C_A .
2. Pour s'assurer du bon choix de l'indicateur coloré, on utilise un logiciel de simulation et on trace la courbe $pH = f(V_B)$, ainsi que les pourcentages des

espèces conjuguées du couple $CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$ en fonction du volume.



En utilisant les zones de virages situées sur la page 3 des rabats, justifier l'utilisation du rouge de crésol pour ce titrage. Quel autre indicateur coloré acido-basique peut-on également utiliser ?

3. a. Identifier sur les courbes de pourcentages celle correspondant à l'espèce CH_3CO_2H et celle correspondant à $CH_3CO_2^-$.

b. Quelle est la valeur de la concentration $[CH_3CO_2H]$ à l'équivalence ? Quelle caractéristique d'une réaction de titrage peut-on en déduire ?

c. Quelle est la valeur du pH de la solution lorsque les courbes de pourcentage se coupent ? Cette valeur est-elle surprenante ?

7. Titrage d'une solution d'acide benzoïque

Au cours d'une séance de travaux pratiques, on se propose de déterminer la concentration molaire d'une solution S_A d'acide benzoïque. On prélève un volume $V_A = 50,0$ mL de cette solution et on réalise un titrage pH-métrique à l'aide d'une solution de soude de concentration $C_B = 0,100$ mol \cdot L $^{-1}$.

1. Faire un schéma annoté du dispositif de titrage.
2. Les valeurs du pH en fonction du volume V_B de solution de soude versé sont données dans le tableau ci-après. À l'aide d'un tableur, on calcule la dérivée :

$$\frac{dpH}{dV_B} = \frac{pH_{i+1} - pH_{i-1}}{V_{Bi+1} - V_{Bi-1}}$$

Les valeurs obtenues sont précisées dans le tableau.

V_B (mL)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
pH	3,0	3,3	3,6	3,9	4,1	4,3	4,5
$\frac{dpH}{dV_B}$ (mL $^{-1}$)		0,30	0,30	0,25	0,20	0,20	0,20

V_B (mL)	7,0	8,0	8,5	9,0	9,2	9,4	9,6
pH	4,7	5,0	5,2	5,6	7,0	8,2	10,5
$\frac{dpH}{dV_B}$ (mL $^{-1}$)	0,25	0,33		2,6	6,5	8,75	4,7

$V_B(\text{mL})$	10,0	10,5	11,0	12,0	13,0	14,0
pH	11,0	11,3	11,4	11,6	11,8	11,9
$\frac{dpH}{dV_B} (\text{mL}^{-1})$	0,89	0,40	0,20	0,20	0,15	

- a. Vérifier la valeur de la dérivée $\frac{dpH}{dV_B}$ obtenue pour $V_B = 5,0 \text{ mL}$.
- b. Peut-on, par cette méthode, déterminer les valeurs de la dérivée pour les volumes de 0 mL et 14,0 mL ?
- c. Compléter le tableau en calculant $\frac{dpH}{dV_B}$ pour $V_B = 8,5 \text{ mL}$.
- d. Construire les graphes :

$$\text{pH} = f(V_B) \text{ et } \frac{dpH}{dV_B} = g(V_B).$$

3. Déterminer le point d'équivalence et préciser ses coordonnées.
4. En déduire la concentration de la solution S_A .
5. Pour préparer cette solution, on a dissous une masse m d'acide benzoïque dans 100 mL d'eau. Déterminer la valeur de m .
6. En utilisant les données des zones de virage d'indicateurs colorés sur la page 3 de rabat, indiquer lequel choisir pour ce titrage.

8. Titrage par la méthode de Gran

On souhaite déterminer par titrage la concentration molaire d'une solution de chlorure d'ammonium. On prélève $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de cette solution et on y verse progressivement une solution de soude de concentration $C_B = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure le pH après chaque ajout de volume $V_B \text{ mL}$. On obtient les résultats suivants :

$V_B(\text{mL})$	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
pH	6,90	7,90	8,20	8,55	8,75	8,95	9,10

$V_B(\text{mL})$	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0
pH	9,25	9,40	9,55	9,70	9,95	10,25	10,75

$V_B(\text{mL})$	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0
pH	11,25	11,50	11,65	11,75	11,85	11,90	12,00	12,10

- I.1. Écrire l'équation de la réaction de titrage et calculer sa constante d'équilibre.
2. Construire la courbe $\text{pH} = f(V_B)$.
3. En utilisant la méthode des tangentes, déterminer le point d'équivalence. En déduire la concentration de la solution de chlorure d'ammonium. Cette méthode est-elle précise ? Pourquoi ?

II. On peut améliorer la qualité du titrage en utilisant la méthode de Gran.

1. On pose $y = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V_B$. Tracer le graphe $y = f(V_B)$ pour $0 < V_B < 12 \text{ mL}$. Quelle est l'allure de ce graphe ?

2. En supposant la réaction de titrage totale, dresser un tableau d'avancement pour une quantité de soude versée inférieure à la quantité nécessaire pour atteindre l'équivalence.

3. En déduire dans ce cas les concentrations en NH_3 et NH_4^+ dans la solution en fonction de C_B , V_B , V_A et V_{BE} avec V_{BE} le volume versé pour atteindre l'équivalence.

4. Démontrer dans ce cas la relation suivante :

$$y = K_A \cdot (V_{BE} - V_B).$$

Justifier l'allure du graphe précédemment tracé. En déduire la valeur de V_{BE} .

5. Calculer la concentration de la solution de chlorure d'ammonium. Pourquoi cette méthode est-elle plus précise ?

9. Avant et après l'équivalence

Dans un bécher contenant un volume $V_A = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'acide méthanoïque de concentration $C_A = 8,3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, on verse progressivement une solution de soude de concentration $C_B = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Écrire l'équation de la réaction et calculer sa constante d'équilibre.
- Déterminer le volume V_{BE} de solution de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence.
- Pour $V_B = 5,0 \text{ mL}$, un pH-mètre indique 4,0. Déterminer le taux d'avancement final de la réaction. Peut-elle être considérée comme totale ?
- Déterminer, avant l'équivalence, les concentrations $[\text{HCO}_2^-]$ et $[\text{HCO}_2\text{H}]$ en fonction de C_B , V_A , V_B et V_{BE} . En déduire la relation permettant de calculer le pH.
- Après l'équivalence, déterminer la concentration $[\text{HO}^-]$ en fonction de C_B , V_A , V_B et V_{BE} . En déduire la relation permettant de déterminer le pH.
- À l'aide d'un tableur et des relations obtenues aux questions 4. et 5., on peut remplir le tableau suivant :

$V_B(\text{mL})$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
pH	2,94	3,30	3,55		3,98	4,22

$V_B(\text{mL})$	7,0	7,5	8,0	8,6	9,0	9,5
pH	4,53	4,77	5,23	10,32	10,68	10,91

$V_B(\text{mL})$	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
pH	11,05	11,24	11,36	11,45		11,58

- a. Compléter les cases manquantes en calculant le pH des solutions pour $V_B = 4,0 \text{ mL}$ et pour $V_B = 14,0 \text{ mL}$.
- b. Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_B)$. Comparer son allure avec celles des courbes obtenues expérimentalement lors de titrages pH-métriques.

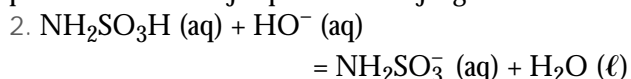
Corrigés

- $\text{HO}^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) = 2 \text{ H}_2\text{O} (\ell)$
- $6 < \text{pH}_E < 7,6$.

3. $C_B = 9,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. Écart relatif : 3 %.

2. 1. Peser une masse $m = 1,20 \text{ g}$ de détartant, l'introduire dans une fiole jaugée de 200 mL et compléter avec de l'eau jusqu'au trait de jauge.



3. $C = 5,80 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $t = 5,63 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. Pourcentage massique $P = 93,8 \%$.



2. $C_0 = 3,9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. La solution est trop concentrée : elle est caustique et doit être manipulée avec des gants et en portant des lunettes.

$C_B = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. **a.** Voir le cours.

b. $V_{1E} = 1,0 \text{ mL}$, volume trop faible pour permettre le tracé de la courbe $\text{pH} = f(V)$.

5. Avec la fiole jaugée de 200,0 mL :

$C_A = 0,060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

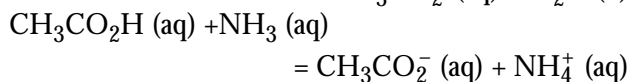
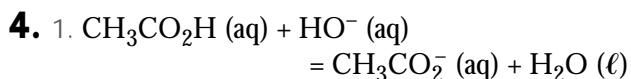
Avec la fiole jaugée de 500,0 mL :

$C'_A = 0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

6. $V_E = 13,3 \text{ mL}$ et $V'_E = 33,3 \text{ mL} > 25,0 \text{ mL}$.

Avec la solution de concentration C'_A , la burette de 25,0 mL ne convient pas.

7. L'ajout d'eau ne modifie pas la quantité d'ions HO^- à titrer et donc ne modifie pas le volume versé à l'équivalence. Sophie a raison.



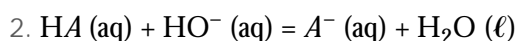
$K_1 = 1,8 \times 10^9$; $K_2 = 2,5 \times 10^4$.

2. Rouge de crésol pour le titrage par la solution de soude, bleu de bromothymol pour le titrage par la solution d'ammoniac.

La détermination sera plus précise dans le cas de la solution de soude.

3. Le dosage d'un acide de concentration C_A par une solution de base de concentration $C_B = C_A$ est d'autant plus précis que la constante d'équilibre associée à la réaction est plus grande.

5. I. 1. Voir le cours.



3. Indicateur de fin de réaction.

4. $C_A = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

II. 1. $3,1 < \text{pH} < 3,8$.

2. **a.** $1,58 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$
 $< 7,94 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

b. $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < [\text{HA}] < 4,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c. $5,43 \times 10^{-6} < K_A < 1,58 \times 10^{-4}$;

d'où : $3,8 < \text{p}K_A < 5,3$.

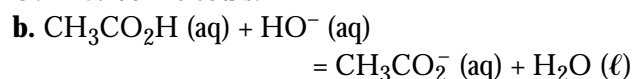
3. Acide chlorhydrique et acide hypochloreux.

III. 1. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[\text{HA}] = 4,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. $\text{p}K_A = 4,9$; acide propanoïque.

6. 1. **a.** Voir le cours.



c. $C_A = 0,012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. La zone de virage du rouge de crésol (7,2 – 8,8) contient la valeur du pH à l'équivalence (8,2).

La courbe étant très abrupte, la phénophtaléine (8,2 – 10,0) peut également convenir.

3. **a.** La courbe **1** correspond aux variations des pourcentages en $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, la courbe **2** aux variations des pourcentages en CH_3CO_2^- .

b. $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_E = 0$; la réaction de titrage est totale

c. À l'intersection des courbes,

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

On lit sur la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ la valeur :

$\text{pH} = 4,8 = \text{p}K_A$.

Cette valeur est en accord avec la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

7. 1. Voir le cours.

2. **a.** Pour $V_B = 5,0 \text{ mL}$,

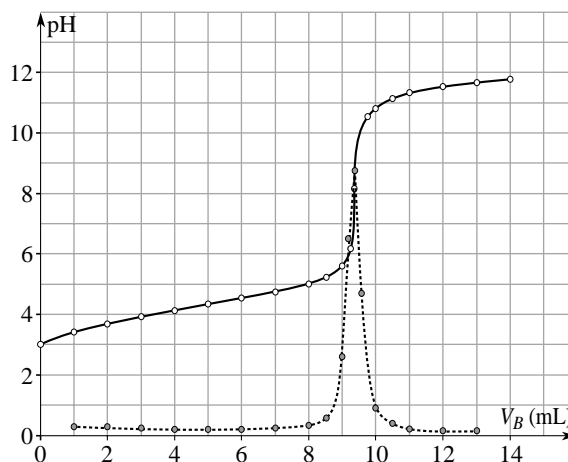
$$\frac{\text{d} \text{pH}}{\text{d} V_B} = \frac{4,5 - 4,1}{6,0 - 4,0} = 0,20 \text{ mL}^{-1}$$

b. Non, car on ne dispose pas des coordonnées des deux points qui entourent le point considéré.

c. Pour $V_B = 8,5 \text{ mL}$,

$$\frac{\text{d} \text{pH}}{\text{d} V_B} = \frac{5,6 - 5,0}{9,0 - 8,0} = 0,60 \text{ mL}^{-1}$$

d.

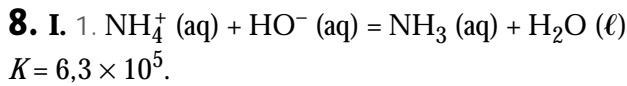


3. $V_{BE} = 9,4 \text{ mL}$ et $\text{pH} = 8,2$.

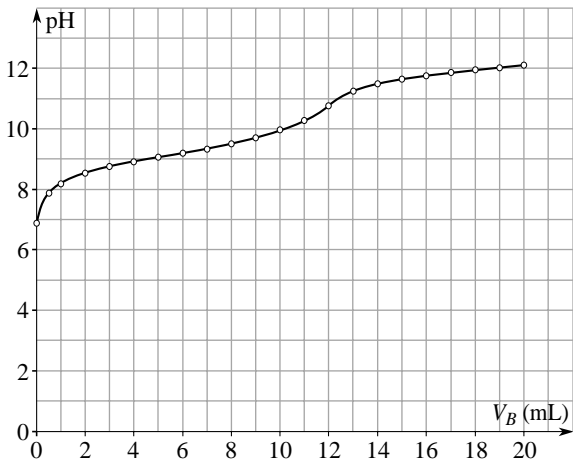
4. $C_{SA} = 1,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5. $m = C_{SA} \cdot V \cdot M = 0,23 \text{ g}$.

6. Rouge de crésol.



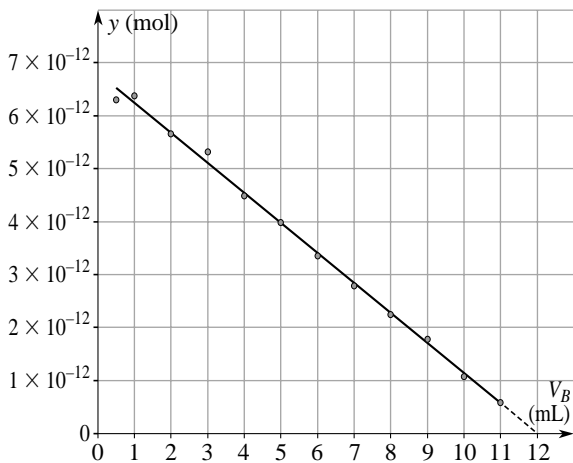
2.



3. $V_{BE} = 11,9 \text{ mL}$; $C_A = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La méthode est imprécise, car le saut de pH est peu marqué.

II. 1.



Le graphe est une droite.

2.

Équation	NH_4^+	+	HO^-	=	NH_3	+	H_2O
État initial	$C_A V_A$		$C_B V_B$		0		grande
État final	$C_A V_A - C_B V_B$		0		$C_B V_B$		grande

3.

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = \frac{C_B \cdot (V_{BE} - V_B)}{V_A + V_B} ;$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} .$$

$$4. K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V_B}{V_{BE} - V_B} ;$$

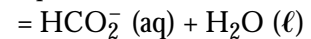
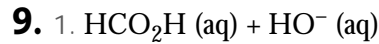
$$y = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V_B = K_A \cdot (V_{BE} - V_B) .$$

Le graphe est une droite de coefficient directeur égal à $-K_A$.

Elle coupe l'axe des abscisses pour $V_B = V_{BE}$. On en déduit $V_{BE} = 12,0 \text{ mL}$.

5. $C_A = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La méthode est plus précise, car la détermination du point d'équivalence est plus nette.



$$K = 1,6 \times 10^{10} .$$

2. $V_{BE} = 8,3 \text{ mL}$.

$$3. n_1(\text{HO}^-) = C_B V_B = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} = x_{\text{max}} ;$$

$$n_f(\text{HO}^-) = 10^{\text{pH} - \text{p}K_e} \cdot (V_A + V_B) = 2,5 \times 10^{-12} \text{ mol} ;$$

$$\text{d'où : } x_f = 1,0 \times 10^{-4} - 2,5 \times 10^{-12} = x_{\text{max}} .$$

$\tau = 1$. La réaction est quasi totale.

$$4. [\text{HCO}_2^-] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} ;$$

$$[\text{HCO}_2\text{H}] = \frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} .$$

$$= \frac{C_B \cdot V_{BE} - C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} .$$

En utilisant $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{HCO}_2^-]}{[\text{HCO}_2\text{H}]}$, on obtient :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{V_B}{V_{BE} - V_B} ;$$

$$\text{pH} = 3,8 + \log \frac{V_B}{8,3 - V_B} \text{ avec } V_B \text{ en mL} .$$

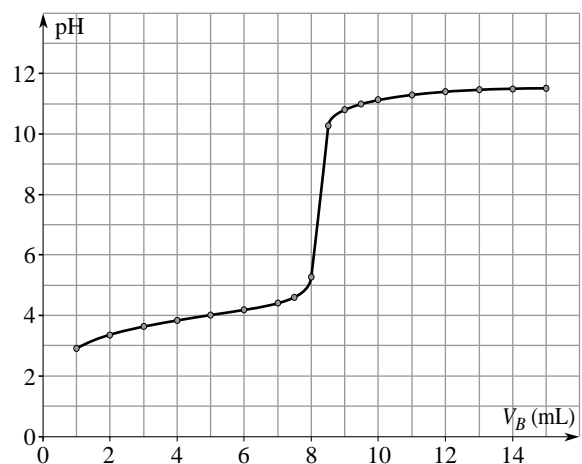
$$5. [\text{HO}^-] = \frac{C_B \cdot (V_B - V_{BE})}{V_A + V_B} ;$$

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{0,020 \cdot (V_B - 8,3)}{(20,0 + V_B)} \text{ avec } V_B \text{ en mL} .$$

6. a. Pour $V_B = 4,0 \text{ mL} < 8,3 \text{ mL}$, l'équivalence n'a pas été atteinte. La relation obtenue à la question 4. permet de calculer le pH, soit $\text{pH} = 3,77$.

Pour $V_B = 14,0 > 8,3 \text{ mL}$, on se situe après l'équivalence. La relation obtenue à la question 5. permet de déterminer la valeur du pH, soit $\text{pH} = 11,53$.

b.



L'allure est la même que celles des courbes expérimentales.

Ouvrages

- *Chimie 1^{re} S*, collection Durupthy, A. DURUPTHY et coll., Hachette, 2005.
- *Chimie II, 1^{re} année PCSI*, A. DURUPTHY et coll., collection H Prépa, Hachette, 2003.
- *Document d'accompagnement Chimie 1^{re} S et T^{erm} S*.
- *Chimie dans la maison*, D. CROUZET-DEPROST et coll., Cultures et Techniques, 1996.

Revue

- « Dosages pH-métriques (méthode de Gran) », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n°704, mai 1988.
- « Linéarisation du dosage pH-métrique de l'acide éthanoïque », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 734, octobre 1991.
- « Courbes de dosages acido-basiques et méthodes des tangentes », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 734, mai 1991.
- « Mise en évidence de la linéarité cachée dans les dosages », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n°774, mai 1995.

1. Évolution de la réaction de l'ammoniac avec l'eau

1. Détermination du quotient de réaction par pH-métrie

1.1. $V_0 = 5,0 \text{ mL}$.

1.2. Prélever le volume V_0 avec une pipette jaugée et utiliser une fiole jaugée de 50 mL.

1.3. $[\text{HO}^-]_{S_1} = 10^{(\text{pH} - \text{p}K_e)} = 4,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.4. Voir le tableau d'avancement à la fin des corrigés.

1.5. $\tau_1 = 3,9 \times 10^{-3}$. La réaction est peu avancée.

1.6. $Q_{r1} = 1,6 \times 10^{-5} \approx Q_{r, \text{éq}}$.

2. Détermination du taux d'avancement final de la réaction de l'ammoniac avec l'eau par conductimétrie

$$2.1.a. [\text{HO}^-]_{\text{hyp}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{hyp}} = \frac{[\text{HO}^-]_{S_1}}{100}$$

$$= \frac{[\text{NH}_4^+]_{S_1}}{100};$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{hyp}} = \frac{[\text{NH}_3]_{S_1}}{100}.$$

$$2.1.b. Q_{r, \text{hyp}} = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{hyp}} \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{hyp}}}{[\text{NH}_3]_{\text{hyp}}} = \frac{Q_{r1}}{100}.$$

2.1.c. $Q_{r, \text{hyp}} \neq Q_{r, \text{éq}}$.

L'état d'équilibre n'est pas atteint, l'hypothèse n'est pas vérifiée.

2.2.a. $\sigma = 1,14 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

2.2.b. $\sigma = \lambda_{\text{NH}_4^+} \cdot [\text{NH}_4^+]_{S_2} + \lambda_{\text{HO}^-} \cdot [\text{HO}^-]_{S_2}$.

$$2.2.c. [\text{HO}^-]_{S_2} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{NH}_4^+} + \lambda_{\text{HO}^-}}$$

$$= 4,19 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2.2.d. $\tau_2 = 3,84 \times 10^{-2}$.

2.2.e. $\tau_2 > \tau_1$: lorsque la concentration diminue, le taux d'avancement final augmente. Hypothèse non confirmée.

2. Les indicateurs colorés naturels de la cuisine à la chimie

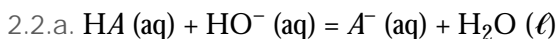
1. Des indicateurs colorés en cuisine

1.1. Espèce chimique dont la teinte dépend du pH de la solution dans laquelle il se trouve.

1.2. Vinaigre : acide ; détergent : basique.

2. Des indicateurs colorés pour les titrages

2.1. Pipette jaugée de 20,0 mL et fiole jaugée de 200,0 mL.



2.2.b. $V_B = 6,0 \text{ mL} < V_{BE}$; HO^- est le réactif limitant.

2.2.c. $x_{\text{max}} = n_i(\text{HO}^-) = C_B \cdot V_B = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

2.2.d. $(n_{\text{HO}^-})_f = 10^{(\text{pH} - \text{p}K_e)} \cdot (V_A + V_{\text{eau}} + V_B)$

$$= 7,6 \times 10^{-11} \text{ mol}.$$

2.2.e. $x_f = n_i(\text{HO}^-)$ et $\tau = 1$.

La réaction de titrage est totale.

2.3.a. V_{BE} correspond au maximum de la courbe dérivée. $V_{BE} = 10,0 \text{ mL}$.

2.3.b. $C_A = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$C_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.4.a. D'après la définition de K_i :

$$\frac{[A_{\text{Ind}}^-]_{\text{éq}}}{[HA_{\text{Ind}}]_{\text{éq}}} = 10^{(\text{pH} - \text{p}K_i)}.$$

2.4.b.

	Artichaut	
V_B (mL)	9,8	10,1
$\frac{[A_{\text{Ind}}^-]_{\text{éq}}}{[HA_{\text{Ind}}]_{\text{éq}}}$	10^{-1}	10^3
Couleur	incolore	jaune

	Betterave	
V_B (mL)	9,8	10,1
$\frac{[A_{\text{Ind}}^-]_{\text{éq}}}{[HA_{\text{Ind}}]_{\text{éq}}}$	10^{-5}	10^{-1}
Couleur	rouge	rouge

2.4.c. Artichaut.

2.4.d. Pas de perturbation due à la couleur du vinaigre.

3. Quelques surprises dues au dioxyde de carbone dans l'air

1. Préparation et titrages d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou soude

1.1. $m = 0,4$ g.

1.2. On utilise 4 pastilles de soude et une fiole de 1 L.

1.3. Il aurait fallu utiliser une masse de soude égale à 0,04 g. Cette masse est inférieure à la masse d'une pastille, or il est impossible de connaître la masse d'un morceau de pastille.

1.4. Solution d'acide chlorhydrique à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour que le volume à l'équivalence, alors voisin de 10 mL, puisse être déterminé précisément avec une seule burette.

1.5. Voir le cours.

1.6. Pour le premier titrage : $C_A \cdot V_E = n_1(\text{HO}^-)$.

Pendant les trois jours, la soude réagit avec le dioxyde de carbone contenu dans l'air selon l'équation indiquée dans l'énoncé : (voir le tableau à la fin des corrigés)

Lors du titrage, les ions H_3O^+ réagissent avec les ions HO^- restants et avec les ions CO_3^{2-} formés, d'où en utilisant les résultats du tableau d'avancement :

$$C_A \cdot V'_E = n(\text{HO}^-)_{\text{restants}} + n(\text{CO}_3^{2-})_{\text{formés}} ;$$

$$\text{soit } C_A \cdot V'_E = n_1(\text{HO}^-) - 2x + x$$

$$= n_1(\text{HO}^-) - x < n_1(\text{HO}^-) ;$$

$$\text{d'où : } C_A \cdot V'_E < C_A \cdot V_E \text{ et } V'_E < V_E.$$

2. Farces et attrapes : la tache qui disparaît...

2.1. HA prédomine pour $\text{pH} < 9,3$ et A^- prédomine pour $\text{pH} > 10,5$.

2.2. Solution incolore, donc $\text{pH} < 9,3$.

2.3. $\text{HA}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

$$2.4. K = \frac{K_a}{K_{A_2}} = 6,3 \times 10^3.$$

2.5. Bleue.

2.6. Les ions HO^- réagissant avec le dioxyde de carbone, le pH diminue.

1. Évolution de la réaction de l'ammoniac avec l'eau 1.1.4.

État	Avancement	NH_3	+	H_2O	=	HO^-	+	NH_4^+
initial	0	$n_1 = 1,09 \text{ mol}$			excès	0		0
en cours	x	$n_1 - x$				x		x
final	x_f	$n_1 - x_f$				$x_f = 4,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$		$x_f = 4,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$
maximal	x_{max}	0				$x_{\text{max}} = 1,09 \text{ mol}$		$x_{\text{max}} = 1,09 \text{ mol}$

3. Quelques surprises dues au dioxyde de carbone dans l'air 3.1.6.

Équation	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$2 \text{HO}^-(\text{aq})$	=	$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
État initial	$n_1(\text{CO}_2)$		$n_1(\text{HO}^-)$		0		grande
Au bout de trois jours	$n_1(\text{CO}_2) - x$		$n_1(\text{HO}^-) - 2x$		x		grande

Évolution spontanée d'un système

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

C. Le sens « spontané » d'évolution d'un système est-il prévisible ?

Le sens d'évolution d'un système chimique peut-il être inversé ? (3 T.P., 9 H.C.E.)

Objectifs

Tout système chimique évolue spontanément vers un état d'équilibre. L'observation expérimentale du sens d'évolution de plusieurs systèmes permet de dégager un critère général d'évolution spontanée. Ce critère est illustré par des réactions acido-basiques et des réactions d'oxydoréduction. Toutefois, ce critère d'évolution ne prenant pas en compte les considérations cinétiques, il est possible de ne pas observer l'évolution prévue du système si celle-ci est très lente.

Contenus

1. Un système chimique évolue spontanément vers l'état d'équilibre

- Quotient de réaction Q_r : expression littérale (rappel) et calcul de sa valeur pour un état quelconque donné d'un système.
- Au cours du temps, la valeur du quotient de réaction Q_r tend vers la constante d'équilibre K (critère d'évolution spontanée).
- Illustration de ce critère sur des réactions acido-basiques et des réactions d'oxydoréduction.

Compétences exigibles

- En disposant de l'équation d'une réaction, donner l'expression littérale du quotient de réaction Q_r et calculer sa valeur dans un état donné du système.
- Savoir qu'un système évolue spontanément vers un état d'équilibre.
- Être capable de déterminer le sens d'évolution d'un système donné en comparant la valeur du quotient de

réaction dans l'état initial à la constante d'équilibre, dans le cas de réactions acido-basiques et d'oxydoréduction.

Exemples d'activités

• *Émergence d'un critère d'évolution spontanée d'un système à partir de quelques expériences : mélange d'acide éthanoïque, d'éthanoate de sodium, d'acide méthanoïque et de méthanoate de sodium.*

• *Exemples de transformations pris dans le domaine de l'oxydoréduction :*

– *mélange de solutions d'ions fer (II), d'ions fer (III), d'ions iodure et de diiode ;*

– *mélange de solutions d'ions fer (II), cuivre (II), de poudre de fer et de poudre de cuivre.*

Commentaires

La constante d'équilibre K ne permet pas de prévoir le sens d'évolution du système ; il est proposé d'utiliser comme critère la comparaison du quotient de réaction avec la constante d'équilibre, à l'exclusion de toute considération cinétique. Dire que tout système évolue spontanément vers un état d'équilibre, c'est dire que la valeur du quotient de réaction Q_r tend vers la constante d'équilibre K . Trois situations peuvent être envisagées :

$Q_r < K$, le sens spontané de la transformation est le sens direct ;

$Q_r > K$, le sens spontané de la transformation est le sens inverse ;

$Q_r = K$, le système n'évolue pas macroscopiquement. L'état d'équilibre est atteint.

Il est alors possible, en connaissant les concentrations molaires des espèces dissoutes dans l'état initial, de dire dans quel sens la transformation évolue.

La constante d'équilibre n'a de sens qu'associée à une équation de réaction donnée. L'équation de la réaction est écrite avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

Activités préparatoires

A. Exprimer un quotient de réaction

- Trois tubes à essai, un porte-tubes et un bouchon adapté aux tubes à essai.
- Une pipette simple.
- Eau distillée.
- Une solution d'iodure de potassium à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de nitrate de plomb (II) à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

B. Étudier l'évolution spontanée d'un système

- Trois béchers de 100 mL.
- Quatre pipettes jaugées de 1 mL, 5 mL, 10 mL et 20 mL.
- Un pipeteur.
- Éventuellement, une burette graduée.
- Un pH-mètre.
- Une solution de méthanoate de sodium à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'éthanoate de sodium à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ fraîchement préparée.
- Une solution d'acide méthanoïque à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acide éthanoïque à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Rechercher et expérimenter

2.1 Cas d'une réaction acido-basique

Pour chaque binôme :

- Deux béchers étroits.
- Une pipette jaugée de 10 mL et de 20 mL.
- Un pipeteur.
- Un agitateur magnétique et un barreau aimanté.
- Un pH-mètre.
- Solutions tampons.
- Une solution d'acide acétique à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acétate de sodium fraîchement préparée à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'ammoniac à $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de chlorure d'ammonium à $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.2 Cas d'une réaction d'oxydoréduction

Pour chaque binôme :

- Deux erlenmeyers.
- Deux pipettes jaugées de 10 mL et 20 mL.
- Un pipeteur.
- Une spatule.
- Un entonnoir et son support.
- Un papier-filtre plissé.
- Une burette de 25 mL et son support.
- Un agitateur magnétique et un barreau aimanté.
- Une solution de sulfate de cuivre (II) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de sulfate de fer (III) à $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Une solution de sulfate de fer (II) à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ fraîchement préparée et acidifiée lors de sa préparation avec l'acide sulfurique concentré.
- Une solution de permanganate de potassium à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Poudre de cuivre.

Déroutement du chapitre

Activités préparatoires

Elles permettent d'introduire la notion de sens spontané d'évolution. L'activité préparatoire B est le point d'ancrage de tout le chapitre.

A. Exprimer un quotient de réaction

Une solution saturée d'iodure de plomb est préparée en dissolvant le précipité dans un peu d'eau ; il faut agiter longuement le précipité dans l'eau (la solution peut être préparée à l'avance dans un erlenmeyer en utilisant un agitateur magnétique) pour obtenir la solution saturée. Le précipité d'iodure de plomb est obtenu en mélangeant des solutions à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'iodure de potassium et de nitrate de plomb (II) et en filtrant le précipité obtenu. Le filtrat ne devra surtout pas être jeté à l'égoût mais récupéré dans un bidon prévu à cet effet, comme toutes les solutions contenant des ions plomb (II) ou plus généralement des cations de métaux lourds. Cette activité permet de montrer qu'un précipité peut se dissoudre partiellement ou apparaître selon les conditions opératoires.

Réponses aux questions

1. **a. b.** Le précipité observé dans les tubes (b) et (c) est de l'iodure de plomb (II) PbI_2 (s) formé selon la réaction d'équation : $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq}) = \text{PbI}_2$ (s)

$$\text{c. } Q_{r_1} = \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^{-}]^2}$$

2. **a. b.** Les espèces dissoutes présentes dans la solution du tube (a) sont les ions iodure $\text{I}^{-}(\text{aq})$ et les ions plomb (II) $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$, formés selon la réaction d'équation : PbI_2 (s) = $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq})$

$$\text{c. } Q_{r_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^{-}]^2$$

3. $Q_{r_1} = \frac{1}{Q_{r_2}}$. L'expression du quotient de réaction

dépend de l'écriture de l'équation de la réaction.

B. Étudier l'évolution spontanée d'un système

Le fait que, dans l'état d'équilibre d'un système chimique, le quotient de réaction prenne une valeur indépendante de la composition initiale de ce système et égale à la constante d'équilibre correspondante a déjà été étudié au chapitre 6.

Il s'agit maintenant de montrer que le système acido-basique choisi évolue spontanément vers un état d'équilibre et d'étudier l'évolution correspondante du

quotient de réaction afin de faire émerger progressivement le critère général d'évolution spontanée. L'exemple traité est nettement suggéré par le groupe d'experts qui a rédigé les programmes. Nous avons cherché à rendre cette partie la plus accessible possible, certainement l'une des plus difficiles du programme.

Le système chimique a été choisi de façon à avoir une constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction qui ne prenne pas des valeurs trop extrêmes, ici 10.

Il est important, dans ce chapitre, de sensibiliser les élèves à la notion de précision liée à l'utilisation de la verrerie (prélèvements) et au pH-mètre (mesure de la valeur du pH au dixième près). En effet, les valeurs des pH des solutions contenues dans les béchers *B* et *C* sont très proches (3,7 et 3,8) : l'imprécision sur la mesure et les valeurs quasiment identiques qui peut en découler, peuvent troubler l'élève.

Les solutions doivent être préparées et mélangées avec soin : les résultats de l'activité en dépendent.

La résolution de cette activité, pivot du chapitre, est largement détaillée dans le cours du livre élève : nous ne corrigerons pas ici les questions posées dans cette activité (l'intégralité de la correction est décrite dans le livre élève).

Cours

1. Qu'est-ce qu'un quotient de réaction ?

Cette partie a déjà été traitée au *chapitre 6* et reprend l'activité préparatoire *A*. Il faut ici bien insister sur le fait que l'expression du quotient de réaction dépend de la façon dont on a écrit l'équation de la réaction correspondante. Il faudra donc toujours donner des indications pour écrire cette équation dans les exercices, en particulier l'état physique des espèces.

Les élèves doivent bien réaliser que la valeur du quotient de réaction varie tout au long de l'évolution du système considéré.

2. Comment un système évolue-t-il spontanément ?

Ce paragraphe exploite l'activité préparatoire *B*.

Nous avons volontairement traité, dans le cours, seulement le cas du couple acide méthanoïque / ion méthanoate, afin d'alléger la présentation (les résultats sont similaires et conduisent aux mêmes conclusions sur l'évolution des trois systèmes). Nous avons passé sous silence les réactions acido-basiques des acides avec l'eau : elles ne sont pas prépondérantes et n'ont pas d'incidence sur l'évolution des systèmes.

Il s'agit de montrer ici que des systèmes chimiques, constitués des mêmes espèces, peuvent évoluer différemment ; en particulier, le mélange du bécher *B* évolue en sens inverse du système contenu dans le bécher *A*.

Dans le premier paragraphe, on se demande pourquoi un système évolue. On mène en parallèle l'étude des trois solutions contenues dans les béchers *A*, *B* et *C*.

Pour déterminer les quotients de réaction, il faut tout d'abord montrer aux élèves que la dilution qui a lieu lors du mélange n'a pas d'incidence sur la valeur de ces quotients (V_{total} est à la fois au numérateur et au dénominateur du quotient). Le calcul des quotients de réactions à l'état initial se ramène donc à des quotients simplifiés ne prenant en compte que des rapports de volumes.

Le pH des mélanges à l'équilibre permet de déterminer les quotients $[\text{base}]_{\text{éq}} / [\text{acide}]_{\text{éq}}$ relatifs à chacun des couples considérés et d'en déduire le quotient de réaction final.

La comparaison des quotients de réaction à l'état initial et à l'état d'équilibre, montre qu'un système évolue si $Q_{r,i} \neq K$ et qu'il n'évolue pas si $Q_{r,i} = K$. Autrement dit, si le système est constitué de façon à ce que le quotient de réaction initial soit égal à la constante d'équilibre correspondante, il n'y a pas d'évolution macroscopique : le système reste à l'équilibre.

En comparant les valeurs de $Q_{r,\text{éq}}$ et K , on montre que Q_r évolue de manière à atteindre la valeur de K .

Dans les paragraphes suivants, on s'intéresse plus particulièrement à l'augmentation ou à la diminution de la valeur de Q_r pour atteindre celle de K . Le dernier paragraphe présente la synthèse et la généralisation des paragraphes précédents. Les schémas présentés en *documents 9*, *10* et *11* sont faciles à mémoriser et à appliquer ; nous suggérons de faire utiliser ces moyens mnémotechniques aux élèves pour leur permettre d'appréhender le critère d'évolution spontanée.

3. Comment appliquer le critère d'évolution ?

Nous présentons deux exemples d'application dans le domaine acido-basique et un dans le domaine de l'oxydoréduction. Ces exemples sont étudiés quantitativement en T.P.

L'évolution du système acide acétique, ammoniac, ion acétate et ammonium est facile à prévoir en utilisant les volumes et concentrations des solutions de départ, et à vérifier en mesurant le pH.

Les systèmes suggérés dans le programme permettent une étude qualitative, mais non quantitative. En effet, un suivi par spectrophotométrie n'est pas possible pour le premier, car les bandes d'absorption du diiode en solution diluée et des ions fer (III) sont assez proches. On ne peut pas non plus envisager de doser le diiode avec des ions thiosulfate, car on obtient alors deux systèmes couplés et la réaction entre le diiode et les ions thiosulfate consomme du diiode et provoque le déplacement de l'équilibre étudié.

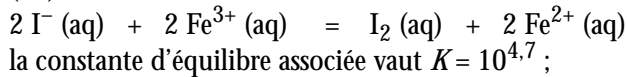
En revanche, on peut suivre une évolution qualitative, à l'œil, en observant le brunissement de la solution accompagnant la formation de diiode. Le *document d'accompagnement* propose une étude dans cet esprit.

En effet, il est proposé de :

- mélanger 5,0 mL d'une solution S_1 de diiode I_2 (aq) à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans une solution d'iodure de potassium à $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 5,0 mL d'une solution S_2 constituée d'ions fer (II) (solution de sel de Mohr acidifiée à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et d'ions

fer (III) (solution de sulfate de fer (III) telle que $[\text{Fe}^{3+}]_i = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

- prévoir le sens d'évolution de la transformation lors de ce mélange, sachant qu'à la réaction des ions fer (III) avec les ions iode :



- chauffer légèrement, car la transformation est lente, et observer ;

- calculer le quotient de réaction dans l'état initial défini comme l'état où 5 mL de solution S_1 ont été mélangés à 5 mL de solution S_2 , « avant » réaction (état fictif) :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_i^2 \cdot [\text{I}_2]_i}{[\text{Fe}^{3+}]_i^2 \cdot [\text{I}^-]_i^2} = 0,10.$$

$Q_{r,i} < K$, le système évolue dans le sens direct.

La coloration brune de la solution qui est observée correspond à la formation de diiode ; cela permet de vérifier la validité de la prévision.

Le deuxième système contenant des ions fer (II) en milieu non acide, puisque le système contient aussi de la limaille de fer, ne permet pas non plus une étude quantitative.

Pour le système proposé, il faut agiter longuement à l'aide d'un agitateur de façon à atteindre l'équilibre. Après filtration de manière à figer le système et éviter toute évolution ultérieure, les ions fer (II) restants sont dosés par une solution de permanganate de potassium de concentration connue. On obtient une valeur assez proche de la valeur attendue mais souvent légèrement inférieure.

Faire calculer par les élèves la concentration ionique effective des ions fer (III) à partir de la concentration C de la solution de sulfate de fer (III),

$2 \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 3 \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$. Avant de leur faire déterminer la concentration de ces ions dans le mélange initial, c'est-à-dire avant toute évolution (on utilisera pour cela un tableau d'avancement plutôt que la proportionnalité pour les élèves moins à l'aise avec la manipulation des nombres stœchiométriques), insister sur le fait que $[\text{Fe}^{3+}] = 2C$.

Rechercher et expérimenter

1. Une transformation spontanée est-elle toujours observable ?

L'activité documentaire permet d'envisager des situations assez diverses qui correspondent à l'observation d'une absence d'évolution pour un système.

D'un point de vue thermodynamique, cette absence apparente d'évolution est observée lorsque la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction qui peut avoir lieu dans le système considéré est extrêmement faible. L'évolution correspondante jusqu'à la situation d'équilibre n'est donc pas notable.

D'un point de vue cinétique, l'absence apparente d'évolution est observée pour des systèmes dans lesquels les constantes d'équilibre des équations des réactions qui peuvent avoir lieu sont très élevées, mais les

vitesses de réaction correspondantes extrêmement faibles.

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

1. *Spontanément* : naturellement ; sans intervention extérieure.

Passivante : qui rend passif (ou qui passive), c'est-à-dire qui protège le métal contre des agents oxydants.

2. *Blocage cinétique* : la réaction est tellement lente qu'aucune réaction ne semble se produire.

II. Exploitation du texte

1. a. $Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}}} = 5,0 \times 10^{-38} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

b. $Q_{r,\text{éq}} = \frac{x_f}{(n_i(\text{Zn}^{2+}) - x_f)}$;

d'où : $x_f = n_i(\text{Zn}^{2+}) \cdot \frac{K_1}{(K_1 + 1)}$.

c. $x_f = \frac{1 \times 5,0 \times 10^{-38}}{(5,0 \times 10^{-38} + 1)} = 5 \times 10^{-38} \text{ mol}$;

$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} = 5 \times 10^{-38} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

d. $N = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot V \cdot N_A = 3 \times 10^{-14} \text{ ion}$!

Le système n'a donc pas évolué.

e. x_f est très petit (négligeable) : on ne peut pas voir de changement de couleur (en bleu) lié à l'apparition d'ions Cu^{2+} .

2. $K_2 = \frac{1}{K_1} = 2,0 \times 10^{37}$.

3. a. En travaillant avec l'équation de la réaction écrite en sens inverse, de constante d'équilibre K_2 :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = 0 ; Q_{r,i} < K_2 : \text{on prévoit une}$$

évolution dans le sens direct de l'équation, c'est-à-dire dans le sens de la formation de cuivre métallique.

b. $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{max}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

d'où :

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{K_2} = 5 \times 10^{-38} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

c. Cette réaction a un taux d'avancement final égal à 1.

d. Elle est totale.

2. Comment prévoir le sens d'évolution d'un système ?

Les commentaires ont été effectués dans le paragraphe précédent.

Réponses aux questions

La quasi-totalité des questions sont corrigées dans le paragraphe 3. du cours. Nous ne les reprendrons pas ici.

Savoir s'autoévaluer

1. 1. b.

2. c.

$$2. 1. Q_r = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Ce}^{4+}]}$$

$$2. a. Q_{r,i} = \frac{0,010 \times 0,20}{0,10 \times 0,050} = 0,40 ;$$

$$b. Q_r = \frac{0,050 \times 0,24}{0,060 \times 0,010} = 20.$$

3. 1. $6,9 \times 10^{-8} > 3,2 \times 10^{-8}$: évolution dans le sens inverse.

2. $7,4 \times 10^{-10} < 3,2 \times 10^{-8}$: évolution dans le sens direct.

3. $0 < 3,2 \times 10^{-8}$: évolution dans le sens direct.

4. $3,2 \times 10^{-8} = 3,2 \times 10^{-8}$: pas d'évolution.

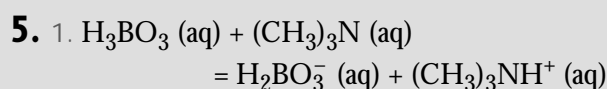
$$4. 1. Q_r = \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{Zn}^{2+}]^3}$$

$$2. Q_{r,i} = \frac{0,0020^2}{0,15^3} = 1,2 \times 10^{-3} ;$$

$Q_{r,i} < K$: évolution dans le sens direct.

$$3. Q_{r,i} = \frac{1,0^2}{(2,0 \times 10^{-8})^3} = 1,3 \times 10^{23} ;$$

$Q_{r,i} < K$: évolution dans le sens direct.



$$2. Q_{r,i} = \frac{[(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+]_i \cdot [\text{H}_2\text{BO}_3^-]_i}{[\text{H}_3\text{BO}_3]_i \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{N}]_i} = \frac{0}{C \cdot V_1 \cdot C \cdot V_2} = 0.$$

3. $Q_{r,i} < K$: évolution dans le sens direct.

Exercices

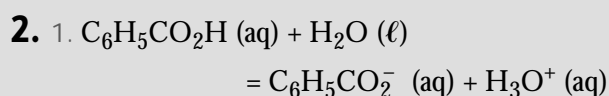
$$1. a. Q_r = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HO}^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]} ;$$

$$b. Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] \cdot [\text{HCO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2] \cdot [\text{HCO}_2\text{H}]} ;$$

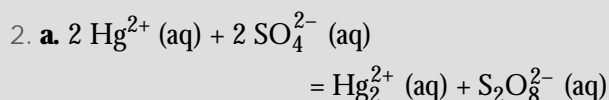
$$c. Q_r = \frac{[\text{Ge}^{2+}] \cdot [\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Ge}^{4+}]} ;$$

$$d. Q_r = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} ;$$

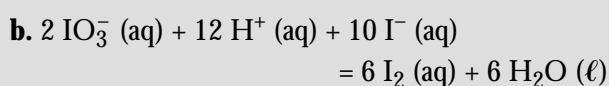
$$e. Q_r = \frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 \cdot [\text{Fe}^{2+}]^5}.$$



$$Q_r = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]}$$



$$Q_r = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2}.$$

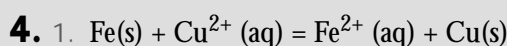


$$Q_r = \frac{[\text{I}_2]^6}{[\text{IO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^{12} \cdot [\text{I}^-]^{10}}.$$

$$3. 1. Q_r = \frac{[\text{I}^-]^2 \cdot [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{I}_2] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}.$$

$$2. a. Q_{r,i} = \frac{0,50^2 \times 0,020}{0,20 \times 0,30^2} = 0,28.$$

b. $[\text{I}_2] = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\frac{x}{v} = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en utilisant un tableau d'avancement du système ; d'où :
 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{I}^-] = 0,60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] = 0,070 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 Donc $Q_r = 4,2$.



$$2. Q_r = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

3. a. $[\text{Fe}^{2+}]_i = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc $Q_{r,i} = 0$.

b. $n(\text{Fe}^{2+}) = 0,010 \text{ mol}$;
 $n(\text{Cu}^{2+}) = n_f(\text{Cu}^{2+}) - x = C \cdot V - x$
 $= 0,050 \times 500,0 \times 10^{-3} - 0,010$
 $= 0,015 \text{ mol}$.
 $Q_r = \frac{0,010}{0,015} = 0,67$ (le volume V se simplifie).

5. 1. $V_{\text{tot}} = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 = 50,0 \text{ mL}$.

$$[X_i] = \frac{C_i \cdot V_i}{V_{\text{tot}}}, \text{ donc :}$$

$$[\text{HCO}_2^-]_i = 0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{HNO}_2]_i = 0,060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{HCO}_2\text{H}]_i = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{NO}_2^-]_i = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$2. Q_r = \frac{[\text{HCO}_2\text{H}] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HCO}_2^-] \cdot [\text{HNO}_2]}.$$

$$3. \text{ a. } Q_{r,i} = 0,22.$$

$$\text{b. } Q_r = \frac{0,030 \times 0,030}{0,020 \times 0,050} = 0,90.$$

$$6. 1. Q_r = \frac{[\text{HCO}_2^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{HCO}_2\text{H}] \cdot [\text{NH}_3]}.$$

$$2. Q_{r,i} = \frac{0,005 \times 0,010}{0,015 \times 0,005} = 0,7.$$

$$3. Q_{r,i} = 0,7 \text{ et } K = 3,5 \times 10^{-6};$$

donc $Q_{r,i} > K$: évolution dans le sens inverse.

$$7. 1. K = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]_{\text{éq}}}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]_{\text{éq}}}$$

$$K = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = \frac{10^{-pK_{A2}}}{10^{-pK_{A1}}} = \frac{10^{-4,5}}{10^{-4,8}} = 2.$$

$$2. Q_{r,i} = \frac{0,100 \times 1,0 \times 10^{-2}}{1,0 \times 10^{-2} \times 0,200} = 0,50.$$

$Q_{r,i} < K$: évolution dans le sens direct.

$$8. 1. Q_r = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}.$$

$$2. [\text{Pb}^{2+}]_i = \frac{n_1(\text{Pb}^{2+})}{V} = \frac{n_1}{V} = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{100,0 \times 10^{-3}} = 0,012;$$

$$[\text{Ag}^+]_i = \frac{n_1(\text{Ag}^+)}{V} = \frac{n_3}{V} = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{100,0 \times 10^{-3}} = 0,010.$$

$$Q_{r,i} = \frac{0,012}{0,010^2} = 1,2 \times 10^2.$$

$Q_{r,i} < K$: évolution dans le sens direct.

9. 1.

$$[\text{Ag}^+]_i = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = \frac{1,0 \times 10^{-1} \times 20 \times 10^{-3}}{40 \times 10^{-3}} = 0,050;$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_i = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{5,0 \times 10^{-2} \times 20 \times 10^{-3}}{40 \times 10^{-3}} = 0,025.$$

$$2. \text{ a. } Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}.$$

$$\text{b. } Q_{r,i} = \frac{0,025}{0,050^2} = 10.$$

c. $Q_{r,i} < K$: évolution dans le sens direct.

d. Dépôt d'argent et coloration bleue de la solution.

$$\text{e. } [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = [\text{Cu}^{2+}]_i + [\text{Cu}^{2+}]_{\text{formé}};$$

$$\text{d'où } [\text{Cu}^{2+}]_{\text{formé}} = 5,0 \times 10^{-2} - 0,025 = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = [\text{Ag}^+]_i - 2 \times [\text{Cu}^{2+}]_{\text{formé}} \approx 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

f. La transformation est totale.

$$10. 1. K = \frac{[\text{NH}_3\text{OH}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HOCl}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{éq}}} = \frac{K_A}{K'_A}$$

$$K = \frac{10^{-pK_A}}{10^{-pK'_A}} = \frac{10^{-7,5}}{10^{-6,1}} = 0,040.$$

$$2. Q_{r,i} = \frac{0,020 \times 0,25}{0,010 \times 0,0050} = 1,0 \times 10^2.$$

$Q_{r,i} > K$: évolution dans le sens inverse.

$$3. \text{ a. } Q_{r,i} = \frac{0,010 \times 0,0050}{0,100 \times 0,050} = 0,010.$$

$Q_{r,i} < K$: évolution dans le sens direct.

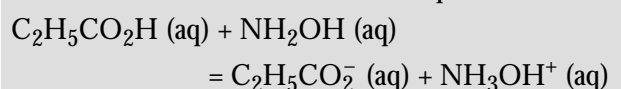
b. Voir le tableau à la fin des corrigés.

$$\text{c. } Q_r = \frac{(0,0010 + x) \cdot (0,00050 + x)}{(0,0100 - x) \cdot (0,0050 - x)}.$$

d. En résolvant l'équation du second degré :

$$x_{\text{éq}} = 5,7 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

11. 1. C'est une réaction acido-basique :



$$2. K = \frac{[\text{NH}_3\text{OH}^+] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-]}{[\text{NH}_2\text{OH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

$$K = \frac{10^{-pK_{A1}}}{10^{-pK_{A2}}} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-6,1}} = 20.$$

$$3. Q_{r,i} = \frac{C_3 \cdot V_3 \cdot C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1 \cdot C_4 \cdot V_4}$$

$$Q_{r,i} = \frac{1,5 \times 10^{-2} \times 30,0 \times 2,5 \times 10^{-2} \times 25,0}{1,0 \times 10^{-2} \times 25,0 \times 1,0 \times 10^{-2} \times 20,0}$$

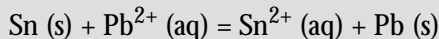
$$Q_{r,i} = 5,6.$$

$Q_{r,i} < K$: évolution dans le sens direct.

4. $x_{\text{éq}} = 8,5 \times 10^{-5}$ mol.

5. pH = 5,4.

12. 1. Il s'agit d'une oxydoréduction :



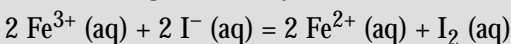
$$2. Q_{r,i} = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_i}{[\text{Pb}^{2+}]_i} = \frac{C_2 \cdot V_2 \cdot (V_1 + V_2)}{C_1 \cdot V_1 \cdot (V_1 + V_2)}$$

$$= \frac{1,0 \times 10^{-3} \times 80,0}{4,0 \times 10^{-3} \times 20,0} = 1,0.$$

$Q_{r,i} < K$: évolution dans le sens direct.

3. $x_{\text{éq}} = 3,0 \times 10^{-5}$ mol.

13. 1. Il s'agit d'une oxydoréduction :



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

$$3. n_i(X_i) = \frac{C_i \cdot V_i}{V_{\text{tot}}}$$

$$\text{donc : } Q_{r,i} = \frac{C_2^2 \cdot V_2^2 \cdot C_3 \cdot V_3 \cdot V_{\text{tot}}}{C_1^2 \cdot V_1^2 \cdot C_4 \cdot V_4}$$

$$Q_{r,i} = 0,0014.$$

4. $Q_{r,i} < K$: évolution dans le sens direct.

14. 1. $\text{ClO}^- (\text{aq})$.

$$2. \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

$$\text{d'où : } \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 10^{\text{p}K_A - \text{pH}} = 10^{7,5 - 8,5}$$

$$= 10^{-1} = 0,10.$$

$$3. K = \frac{[\text{HClO}]_{\text{éq}}}{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{1}{K_A} = 3,2 \times 10^7$$

4. **a.**

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_i = \frac{0,10}{1,0 \times 10^5} = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{b. } Q_{r,i} = \frac{[\text{HClO}]_i}{[\text{ClO}^-]_i \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_i}$$

$$\text{d'où : } Q_{r,i} = \frac{1}{0,10 \times 1,0 \times 10^{-6}} = 1,0 \times 10^7.$$

c. $Q_{r,i} < K$: évolution dans le sens direct.

d. $\frac{[\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-]}$ augmente, donc le pH diminue.

15. 1. $K = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2$.

2. **a.** Oui.

b. $Q_{r,i} = 0$.

c. $Q_{r,i} < K$: évolution dans le sens direct.

d. $[\text{I}^-]_{\text{éq}} = 2 [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}$;

d'où : $K = 4 [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}^3$;

$$[\text{Pb}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{K}{4}} = \sqrt[3]{\frac{6,3 \times 10^{-9}}{4}}$$

$$= 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

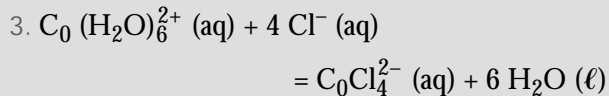
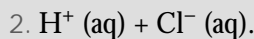
3. **a.** $\text{PbI}_2 (\text{s})$.

b. $Q_{r_3} > K$: évolution dans le sens inverse.

4. $[\text{Pb}^{2+}]$ augmente, donc $Q_{r_4} > K$: formation de $\text{PbI}_2 (\text{s})$.

16. 1. Corrosif.

Porter des gants, des lunettes, une blouse.



4. Avant dilution :

$$Q_r = \frac{[\text{C}_0 \text{Cl}_4^{2-}]_{\text{éq}}}{[\text{C}_0 (\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}^4}$$

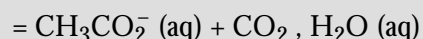
Après dilution : le volume augmente.

$$Q_{r'} = \frac{[\text{C}_0 \text{Cl}_4^{2-}]_{\text{éq}} \cdot \frac{V}{V'}}{[\text{C}_0 (\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}^4 \cdot \left(\frac{V}{V'}\right)^5}$$

$$\text{d'où : } Q_{r'} = \left(\frac{V'}{V}\right)^4 \cdot Q_r.$$

Donc $Q_{r'} > Q_r$, soit $Q_{r'} > K$: évolution dans le sens inverse.

17. 1. **a.** $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{HCO}_3^- (\text{aq})$



b. $K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-6,2}} = 10^{1,4} = 25.$

2. **a.** $Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i \cdot [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_i}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i \cdot [\text{HCO}_3^-]_i} = 0.$

b. $Q_{r,i} < K$, donc évolution spontanée dans le sens direct (gauche à droite).

3. a. Voir le tableau à la fin des corrigés.

$$K = 25$$

$$K = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(2,0 \times 10^{-3} - x_{\text{éq}})(1,5 \times 10^{-3} - x_{\text{éq}})}$$

$$x_{\text{éq}} = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

b. Taux d'avancement final :

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{1,4}{1,5} = 0,93 = 93 \%$$

La réaction n'est pas totale.

$$\text{c. } [\text{Na}^+]_{\text{éq}} = \frac{0,10 \times 15}{(10 + 15)} = 0,060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

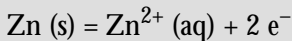
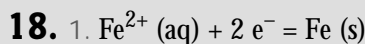
$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} = \frac{1,4 \times 10^{-3}}{25 \times 10^{-3}} = 0,056 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2]_{\text{éq}} = \frac{0,60 \times 10^{-3}}{25 \times 10^{-3}} = 0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} = \frac{0,10 \times 10^{-3}}{25 \times 10^{-3}} = 0,0040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

4. a. $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}$ supérieure à la solubilité du dioxyde de carbone ; donc une partie du gaz se dégage.

b. Si une partie du CO_2 se dégage, la concentration en CO_2 , H_2O dissous diminue. Donc Q_r (qui avait atteint la valeur de K) diminue et devient inférieur à K . L'équilibre est donc déplacé vers la droite, dans le sens direct.



2.

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{i}} = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = \frac{1,00 \times 10^{-1} \times 100 \times 10^{-3}}{300 \times 10^{-3}}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{i}} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{i}} = 6,67 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$3. \text{ a. } Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{i}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{i}}} = 2,00. \text{ C'est l'état } E_2.$$

b. $Q_{r,i} < K$: évolution dans le sens direct.

$$\text{c. } Q_{r,1} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_1}{[\text{Fe}^{2+}]_1} = \frac{\frac{n_2}{V}}{\frac{n_1}{V}} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{0,025}{0,005} = 5;$$

$$Q_{r,2} = 1.$$

d. $Q_{r,i}$ augmente pour atteindre la valeur de K : seul l'état E_1 est un état intermédiaire.

4. a. Voir le tableau à la fin des corrigés.

$$n_1(\text{Zn}) = \frac{6,54}{65,4} = 0,100 \text{ mol};$$

$$n_1(\text{Fe}) = \frac{5,58}{55,8} = 0,100 \text{ mol.}$$

$$n_{\text{éq}}(\text{Fe}^{2+}) = 0 \text{ mol,}$$

$$\text{donc : } [\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

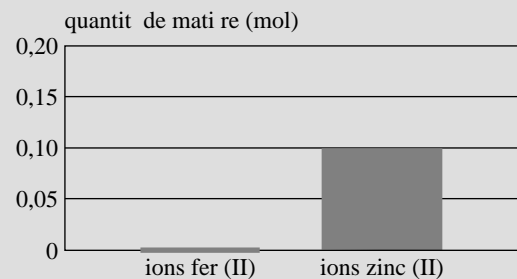
$$n_{\text{éq}}(\text{Zn}) : 0,090 \text{ mol};$$

$$n_{\text{éq}}(\text{Zn}^{2+}) = 0,030 \text{ mol,}$$

$$\text{donc : } [\text{Zn}^{2+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$n_{\text{éq}}(\text{Fe}) = 0,110 \text{ mol.}$$

b.



10. 3. b.

État	Avancement	$\text{HOCl}(\text{aq})$	$+$	$\text{NH}_2\text{OH}(\text{aq})$	$=$	$\text{ClO}^-(\text{aq})$	$+$	$\text{NH}_3\text{OH}^+(\text{aq})$
État initial	0	0,0100		0,0050		0,00050		0,0010
En cours	x	$0,0100 - x$		$0,0050 - x$		$0,00050 + x$		$0,0010 + x$
État final	$x_{\text{éq}}$	$0,0100 - x_{\text{éq}}$		$0,0050 - x_{\text{éq}}$		$0,00050 + x_{\text{éq}}$		$0,0010 + x_{\text{éq}}$

17. 3. a.

État	Avancement	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$			
État initial	0	$0,20 \times 0,010 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$	$0,10 \times 0,015 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$	0	0
En cours	x	$2,0 \times 10^{-3} - x$	$1,5 \times 10^{-3} - x$	x	x
État final	$x_{\text{éq}}$	$2,0 \times 10^{-3} - x_{\text{éq}}$	$1,5 \times 10^{-3} - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$
État final si réaction totale	$x_{\text{max}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$	$2,0 \times 10^{-3} - x_{\text{max}}$	$1,5 \times 10^{-3} - x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}

18. 4. a.

État	Avancement	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$+$	$\text{Zn}(\text{s})$	$=$	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	$+$	$\text{Fe}(\text{s})$
État initial	0	0,010		0,100		0,020		0,100
En cours	x	$0,010 - x$		$0,100 - x$		$0,020 + x$		$0,100 + x$
État final	$x_{\text{éq}}$	$0,010 - x_{\text{éq}}$		$0,100 - x_{\text{éq}}$		$0,020 + x_{\text{éq}}$		$0,100 + x_{\text{éq}}$

Exercices complémentaires

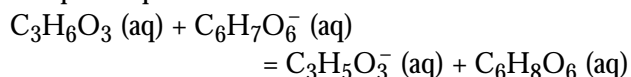
Énoncés

1. Sens d'évolution (I)

Soit un système obtenu en dissolvant dans de l'eau distillée :

- $n_1 = 1,5$ mmol d'acide lactique $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3(\text{aq})$;
- $n_2 = 2,0$ mmol de lactate de sodium, $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-(\text{aq})$;
- $n_3 = 4,0$ mmol d'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq})$;
- $n_4 = 1,0$ mmol d'ascorbate de sodium $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-(\text{aq})$ de façon à obtenir $V = 200$ mL de solution.

Ce système peut être le siège de la réaction acido-basique d'équation :

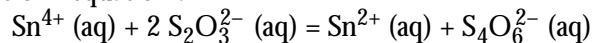


La constante d'équilibre K associée à l'équation de cette réaction vaut 1,4.

1. Donner l'expression du quotient de réaction correspondant.
2. Prévoir le sens spontané de la transformation.
3. Que se passe-t-il pour le système obtenu si à présent :
 - $n_1 = 2,0$ mmol ;
 - $n_2 = 2,8$ mmol ;
 - $n_3 = 4,0$ mmol ;
 - $n_4 = 4,0$ mmol ;
 pour $V = 200$ mL ?
 Que peut-on dire du système initial ?

2. Sens d'évolution (II)

Les ions étain (IV) peuvent réagir avec les ions thiosulfate pour donner des ions étain (II) et tétrathionate selon l'équation :



Dans un système à l'équilibre, ces espèces ont pour concentration :

- $[\text{Sn}^{4+}]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- $[\text{Sn}^{2+}]_{\text{éq}} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- $[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_{\text{éq}} = 0,11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction.
2. On introduit dans de l'eau distillée :
 - $n_1 = 1,2$ mmol d'ions Sn^{4+} ;
 - $n_2 = 2,0$ mmol d'ions Sn^{2+} ;
 - $n_3 = 2,1$ mmol d'ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;
 - $n_4 = 1,0$ mmol d'ions $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

On obtient ainsi un volume $V = 200,0$ mL de solution.

a. Dans quel sens va évoluer ce système ?

b. Établir un tableau d'avancement.

En déduire l'expression du quotient de réaction en fonction de l'avancement x .

Vérifier alors qu'à l'équilibre : $x_{\text{éq}} = 0,089$ mmol.

3. Répondre à la même question avec :
 - $n'_1 = 1,2$ mmol d'ions étain (IV) ;
 - $n'_2 = 2,0$ mmol d'ions étain (II) ;
 - $n'_3 = 0,21$ mmol d'ions thiosulfate ;
 - $n'_4 = 10,0$ mmol d'ions tétrathionate pour $V = 200,0$ mL.

3. Sens d'évolution (III)

Soit un système obtenu en mélangeant :

– $V_1 = 10,0$ mL de solution d'acide chloroacétique $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ (aq) à $C_1 = 1,10 \times 10^{-2}$ mol · L⁻¹ ;

– $V_2 = 15,0$ mL de solution de chloroacétate de sodium, Na^+ (aq) + $\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$ (aq),

à $C_2 = 2,00 \times 10^{-2}$ mol · L⁻¹ ;

– $V_3 = 15,0$ mL de solution de chlorure d'ammonium, NH_4^+ (aq) + Cl^- (aq), à $C_3 = 1,00 \times 10^{-2}$ mol · L⁻¹ ;

– $V_4 = 10,0$ mL de solution d'ammoniac NH_3 (aq) à $C_4 = 1,50 \times 10^{-2}$ mol · L⁻¹.

1. Donner l'équation de la réaction qui peut se produire dans ce système en considérant l'acide chloroacétique comme réactif.

2. Déterminer la constante d'équilibre correspondante.

3. Prévoir le sens spontané de la transformation.

4. Quelle sera la valeur du quotient de réaction lorsque le système n'évoluera plus ?

5. Quelle condition devrait remplir le quotient de réaction initial pour que le système évolue dans le sens inverse de celui trouvé à la question 3.

Est-ce facilement réalisable ?

Données :

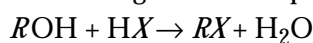
$$pK_A \left(\frac{\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}}{\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-} \right) = pK_A = 2,9 ;$$

$$pK_A \left(\frac{\text{NH}_4^+}{\text{NH}_3} \right) = pK'_A = 9,2 .$$

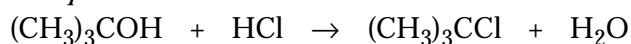
4. Composé halogéné

Lire le texte ci-après et répondre aux questions :

« Un alcool réagit avec un hydracide, chlorure, bromure ou iodure d'hydrogène, pour donner un dérivé halogéné selon l'équation :



Exemple :



La réaction est lente et conduit à un état d'équilibre. [...] Cette réaction est la réaction inverse de la réaction d'hydrolyse d'un dérivé halogéné. **Elle est favorisée dans le sens de la formation du dérivé halogéné par la présence d'hydracide concentré et dans le sens opposé par un excès d'eau.** [...]

Cette réaction constitue le procédé principal de synthèse industrielle du chlorométhane à partir du méthanol et du chloroéthane à partir de l'éthanol. »

D'après *Chimie I, 1^{re} année, PCSI*, A. DURUPHTY et coll., collection H Prépa Hachette Supérieur 1996.

1. Donner la formule des *hydracides* cités dans le texte. À quelle famille appartient l'élément X dans l'équation ?

2. Est-ce parce que la réaction est lente qu'elle peut se produire dans les deux sens ?

3. La réaction conduit à un état d'équilibre, comment peut-on modifier l'écriture de son équation pour le traduire ?

4. Commenter la phrase en gras dans le texte.

5. Dans un tube à essai, on introduit 3 mL d'eau déminéralisée et quelques gouttes de 2-chloro-2-méthylpropane, $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$. On agite vigoureusement, puis on laisse reposer. On mesure le pH : $\text{pH} = 2$. On verse quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent : le test est positif.

Dans un autre tube à essai contenant 0,5 mL de 2-méthylpropan-2-ol, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, on introduit, avec précaution, 2 mL d'acide chlorhydrique concentré, on bouche et on agite. Deux phases apparaissent ; la phase supérieure contient du 2-chloro-2-méthylpropane.

Que montre le test au nitrate d'argent ?

Les observations expérimentales sont-elles en accord avec le texte cité ci-dessus ?

5. Étain et nickel

On considère un système contenant de l'étain Sn, du nickel Ni, des ions étain (II) Sn^{2+} à la concentration $[\text{Sn}^{2+}] = 1,2 \times 10^{-3}$ mol · L⁻¹ et des ions nickel (II) Ni^{2+} à la concentration $[\text{Ni}^{2+}] = 2,1 \times 10^{-2}$ mol · L⁻¹.

1. Écrire l'équation de la réaction qui peut se produire dans ce système en considérant l'étain comme un réactif et en lui affectant un nombre stoechiométrique égal à 1. De quelle nature est cette réaction ?

2. La constante d'équilibre associée à cette équation vaut $K = 8,9 \times 10^{-4}$. Donner l'expression du quotient de réaction associé à cette équation.

3. Comment ce système va-t-il évoluer spontanément ?

4. Répondre à la même question si, à présent, $[\text{Sn}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-5}$ mol · L⁻¹ et $[\text{Ni}^{2+}] = 0,10$ mol · L⁻¹.

Corrigés

$$\begin{aligned} 1. 1. Q_r &= \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-] \cdot [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3] \cdot [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-]} \\ &= \frac{n(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-) \cdot n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)}{n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) \cdot n(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-)} \end{aligned}$$

$$2. Q_{r,i} = \frac{n_2 \cdot n_3}{n_1 \cdot n_4} = 5,3.$$

$Q_{r,i} > K$: le système évolue dans le sens indirect de l'équation proposée pour la réaction.

$$3. Q_{r,i} = \frac{n_2 \cdot n_3}{n_1 \cdot n_4} = \frac{2,8 \times 4,0}{2,0 \times 4,0} = 1,4 = K ;$$

pas d'évolution macroscopique.

Le système initial est déjà à l'équilibre.

2. 1.

$$K = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_{\text{éq}}}{[\text{Sn}^{4+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{éq}}^2} = \frac{0,10 \times 0,11}{0,010 \times (1,0 \times 10^{-1})^2} = 1,1 \times 10^2.$$

2. a.

$$[\text{Sn}^{2+}]_i = \frac{n_2}{V} = \frac{2,0 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_i = \frac{n_4}{V} = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{Sn}^{4+}]_i = \frac{n_1}{V} = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_i = \frac{n_3}{V} = \frac{2,1 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$Q_{r,i} = \frac{0,010 \times 0,0050}{6,0 \times 10^{-3} \times (1,1 \times 10^{-2})^2} = 69.$$

$Q_{r,i} < K$: le système évolue dans le sens direct de l'équation proposée pour la réaction.

b. $[\text{Sn}^{2+}] = 0,010 + \frac{x}{V}$;

$$[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_i = 5,0 \times 10^{-3} + \frac{x}{V} ;$$

$$[\text{Sn}^{4+}] = 6,0 \times 10^{-3} - \frac{x}{V} ;$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 1,1 \times 10^{-2} - \frac{2x}{V} ;$$

$$Q_r = \frac{\left(0,010 + \frac{x}{V}\right)\left(5,0 \times 10^{-3} + \frac{x}{V}\right)}{\left(6,0 \times 10^{-3} - \frac{x}{V}\right)\left(1,1 \times 10^{-2} - \frac{2x}{V}\right)^2}.$$

$$x_{\text{éq}} = 0,089 \text{ mmol}.$$

$$\frac{x_{\text{éq}}}{V} = \frac{0,089 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$Q_{r,\text{éq}} \approx K.$$

3. $[\text{Sn}^{2+}]_i = \frac{2,0 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$$[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_i = \frac{10,0 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 0,0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

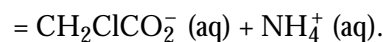
$$[\text{Sn}^{4+}]_i = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{S}_4\text{O}_3^{2-}]_i = \frac{0,21 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$Q_{r,i} = \frac{0,010 \times 0,0500}{6,0 \times 10^{-3} \times (1,1 \times 10^{-3})^2} = 6,9 \times 10^4.$$

$Q_{r,i} > K$: le système évolue dans le sens inverse de l'équation proposée pour la réaction.

3. 1. $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{NH}_3 (\text{aq})$



$$2. K = \frac{[\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}] \cdot [\text{NH}_3]} = \frac{K_A}{K'_A} = 10^{(pK'_A - pK_A)} ;$$

soit : $K = 2,0 \times 10^6$.

$$3. [\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}]_i = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_{\text{tot}}} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

avec $V_{\text{tot}} = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 = 50,0 \text{ mL}$;

$$[\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-]_i = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{C_3 \cdot V_3}{V_{\text{tot}}} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{C_4 \cdot V_4}{V_{\text{tot}}} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-]_i \cdot [\text{NH}_4^+]_i}{[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}]_i \cdot [\text{NH}_3]_i} = \frac{6,0 \times 10^{-3} \times 3,0 \times 10^{-3}}{2,2 \times 10^{-3} \times 3,0 \times 10^{-3}} = 2,7.$$

$Q_{r,i} < K$: le système va donc évoluer dans le sens direct de l'équation 1.

4. Lorsque le système n'évolue plus, il est à l'équilibre.

$$Q_{r,f} = Q_{r,\text{éq}} = K = 2,0 \times 10^6.$$

5. Pour que le système évolue dans le sens indirect de l'équation 1., il faut que $Q_{r,i} > K$.

Or, $K = 2,0 \times 10^6$: cette condition ne sera pas facilement réalisable.

4. 1. Chlorure d'hydrogène HCl ;

bromure d'hydrogène HBr ;

iodure d'hydrogène HI.

X est un halogène.

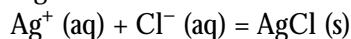
2. Non.



4. Une quantité importante d'hydracide permet d'observer une évolution dans le sens direct de l'équation. Un excès d'eau permet d'observer une évolution dans le sens inverse de l'équation.

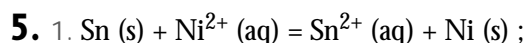
5. Lorsqu'on met en présence le seul dérivé chloré et de l'eau, on vérifie bien que le système a évolué dans le sens inverse de l'équation puisqu'il s'est formé des ions chlorure et oxonium.

Les ions chlorure sont caractérisés par leur réaction avec les ions Ag^+ :



Les ions oxonium sont responsables du pH faible de la solution obtenue.

Lorsqu'on met en présence l'alcool et l'acide chlorhydrique concentré, on observe la formation du dérivé chloré correspondant : le système a alors évolué dans le sens direct de l'équation.



réaction d'oxydoréduction.

2. $Q_r = \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$.

3. $Q_{r,i} = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_i}{[\text{Ni}^{2+}]_i} = 5,7 \times 10^{-2}$.

$Q_{r,i} > K$: le système évolue dans le sens inverse de l'équation donnée en 1.

4. $Q_{r,i} = 1,0 \times 10^{-4}$;

$Q_{r,i} < K$: le système évolue dans le sens direct de l'équation du 1.

Bibliographie

Ouvrages

Tout ouvrage de l'enseignement supérieur notamment :

• *Chimie PC-PC**, A. DURUPHTY et coll., collection H Prépa, Hachette Supérieur, 2004.

• *Chimie au lycée mise au point et perspectives*, R. GLEIZE, CRDP de Grenoble.

Revue

« À la gloire du produit π », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, février 2002, n° 841. Cahier enseignement supérieur.

(Les auteurs notent π le quotient de réaction que nous avons noté Q .)

Les piles

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

C. Le sens « spontané » d'évolution d'un système est-il prévisible ?

Le sens d'évolution d'un système chimique peut-il être inversé ?

Objectifs

Tout comme la nature, le chimiste met à profit l'existence d'un sens spontané de l'évolution pour réaliser des conversions d'énergie. Après l'observation d'un transfert spontané d'électrons lorsque les espèces chimiques de deux couples oxydant / réducteur sont mélangées, il est montré qu'un transfert spontané d'électrons peut aussi se faire entre espèces chimiques séparées et que la transformation correspondante est alors utilisable pour récupérer de l'énergie électrique à l'aide d'un dispositif : la pile.

Contenus

2. Les piles, dispositifs mettant en jeu des transformations spontanées permettant de récupérer de l'énergie

- Transferts spontanés d'électrons entre des espèces chimiques (mélangées ou séparées) de deux couples oxydant / réducteur du type ion métallique / métal, $M^{n+} / M(s)$.
- Constitution et fonctionnement d'une pile : observation du sens de circulation du courant électrique, mouvement des porteurs de charges, rôle du pont salin, réactions aux électrodes.
- La pile, système hors équilibre au cours de son fonctionnement en générateur.
- Lors de son évolution spontanée, la valeur du quotient de réaction tend vers la constante d'équilibre. La pile à l'équilibre, « pile usée » : quantité maximale d'électricité débitée dans un circuit.

- Force électromotrice d'une pile (f.é.m.) E : mesure, polarité des électrodes, sens de circulation du courant (en lien avec le cours de physique).

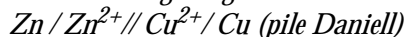
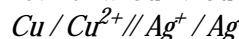
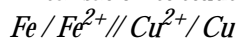
- Exemple de pile usuelle.

Compétences exigibles

- Schématiser une pile.
- Utiliser le critère d'évolution spontanée pour déterminer le sens de déplacement des porteurs de charges dans une pile.
- Interpréter le fonctionnement d'une pile en disposant d'une information parmi les suivantes : sens de circulation du courant électrique, f.é.m., réactions aux électrodes, polarité des électrodes ou mouvement des porteurs de charges.
- Écrire les réactions aux électrodes et relier les quantités de matière des espèces formées ou consommées à l'intensité du courant et à la durée de la transformation, dans une pile.

Exemples d'activités

• Réalisation et étude de piles, par exemple :



– à l'aide d'un ampèremètre (mise en évidence du sens de circulation du courant) ;

– à l'aide d'un voltmètre (mise en évidence d'une f.é.m.).

- Activités documentaires :

- perspectives historiques ;

- comparaison des caractéristiques des piles usuelles.

Commentaires

Concernant les réactions d'oxydoréduction, après avoir illustré le critère d'évolution spontanée, il est mis en évidence expérimentalement qu'un transfert d'électrons peut se faire en séparant les deux couples oxydant / réducteur. Ce dispositif peut produire un courant électrique utilisable, sous réserve de conditions cinétiques favorables. L'énergie libérée lors de la transformation chimique correspondante est partiellement

transformée en travail électrique (ceci a été vu dans le programme de physique de la classe de Première scientifique). Les piles réalisées expérimentalement ne font intervenir que des couples $M^{n+} / M(s)$.

Cette partie s'ancre dans l'environnement quotidien des élèves au travers des piles (« piles » rechargeables ou accumulateurs). Elle permet d'éclairer la lecture des indications figurant sur ces objets et sur leur emballage : type de pile (alcaline, par exemple), f.é.m., la mention *Ne pas recharger*, etc.

Matériel

Activités préparatoires

A. Réactions d'oxydoréduction entre espèces chimiques au contact

- Une lame de zinc et une lame de cuivre fraîchement découpées*.
- Une solution de sulfate de cuivre (II) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de sulfate de zinc (II) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Un bécher.

* Pour décaper la lame de zinc, on peut l'immerger quelques instants dans une solution d'acide chlorhydrique à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour décaper la lame de cuivre, on peut l'immerger quelques instants dans une solution d'acide nitrique à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On peut aussi utiliser un morceau de papier de verre pour décaper les plaques avant utilisation.

B. Réactions d'oxydoréduction avec espèces chimiques séparées

- Deux béchers.
- Une lame de zinc et une lame de cuivre fraîchement découpées.
- Une solution de sulfate de cuivre (II) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de sulfate de zinc (II) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Un tube en U rempli d'une solution gélifiée de nitrate d'ammonium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (ou de nitrate de potassium)*.
- Une résistance de 22Ω sur platine.
- Deux pinces crocodiles.
- Trois fils électriques.
- Un multimètre.

* Pour réaliser le pont salin, faire bouillir de l'eau, y ajouter du nitrate d'ammonium (quantité nécessaire pour préparer une solution à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et de l'agar-agar (une spatule pour 200 mL), agiter à l'aide d'un agitateur magnétique, puis remplir un tube en U avec la mixture obtenue, le conserver extrémité vers le haut et réajuster le niveau en rajoutant de la mixture pendant le refroidissement.

Il sera ensuite conservé au réfrigérateur avec ses deux extrémités trempant dans une solution à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de nitrate d'ammonium.

On peut aussi préparer le mélange à froid (agar-agar en suspension), remplir à l'aide d'une propipette (pour aspirer) un tuyau assez long en feuille anglaise, le rouler dans un grand bécher rempli d'eau chaude et porter à ébullition ; laisser refroidir, puis couper des morceaux de tuyau à la longueur désirée et les conserver dans une solution de nitrate d'ammonium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On peut alors garder des ponts salins aux extrémités propres : il suffit de couper les parties qui peuvent avoir été polluées par d'autres espèces lors du fonctionnement des piles étudiées.

Pour le pont salin, on peut aussi utiliser une bande de papier-filtre pliée en quatre dans le sens de la longueur et imbibée de solution concentrée de nitrate d'ammonium.

Cours

> Activité 1

- Deux béchers.
- Un tube en U rempli d'une solution gélifiée de nitrate d'ammonium (ou de nitrate de potassium).
- Une résistance de 22Ω montée sur platine.
- Un ampèremètre.
- Deux pinces crocodiles.
- Trois fils électriques.
- Une lame de zinc et une lame de cuivre fraîchement découpées.
- Une solution de sulfate de cuivre (II) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de sulfate de zinc (II) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

> Activité 2

- Deux béchers.
- Un tube en U rempli d'une solution gélifiée de nitrate d'ammonium (ou de nitrate de potassium).
- Un multimètre.
- Deux pinces crocodiles.
- Deux fils électriques.
- Une lame de zinc et une lame de cuivre fraîchement découpées.
- Une solution de sulfate de cuivre (II) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de sulfate de zinc (II) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Rechercher et expérimenter

2.1 Avec les couples $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) / \text{Fe}(s)$ et $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(s)$

- Trois béchers.
- Une résistance de 22Ω sur platine.
- Deux pinces crocodiles.
- Trois fils électriques.
- Un multimètre utilisé successivement en ampèremètre, puis en voltmètre.
- Une bande de papier-filtre.
- Une lame de fer et une lame de cuivre fraîchement découpées.
- Une solution de sulfate de cuivre (II) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de sulfate de fer (II) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ non acidifiée et préparée juste avant le T.P.

– Une solution de nitrate d’ammonium à 1 mol . L⁻¹.
La solution de sulfate de fer (II) s’oxyde assez facilement à l’air : sa couleur pourra assez facilement s’altérer, c’est pour cela que la solution doit être préparée juste avant le T.P. En présence de fer, ce qui est le cas dans la demi-pile, cette évolution est limitée.

2.2 Avec les couples Cu²⁺ (aq) / Cu (s) et Ag⁺ (aq) / Ag (s)

- Trois béchers.
- Une résistance de 22 Ω sur platine.
- Deux pinces crocodiles.
- Trois fils électriques.
- Un multimètre utilisé successivement en ampèremètre, puis en voltmètre.
- Une bande de papier-filtre.
- Un fil d’argent (on peut utiliser une électrode d’argent, si on en dispose, ou plus simplement une cuillère, ou autre, en argent) et une lame de cuivre fraîchement décapée.
- Une solution de sulfate de cuivre (II) à 0,10 mol . L⁻¹.
- Une solution de nitrate d’argent à 0,010 mol . L⁻¹.
- Une solution de nitrate d’ammonium à 1 mol . L⁻¹.

Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

Ces deux activités permettent d’introduire les notions de transfert direct et indirect d’électrons à partir desquelles les piles sont introduites. Les réponses aux questions posées constituent le début du cours.

Cours

1. Comment réaliser un transfert spontané d’électrons ?

➤ Le premier paragraphe donne les réponses aux questions posées à l’activité préparatoire A et permet de revoir l’évolution spontanée d’un système d’oxydoréduction classique avec transfert direct d’électrons entre l’oxydant et le réducteur mis en jeu.

Dans le second paragraphe, la séparation des deux couples oxydant / réducteur mis en jeu dans deux demi-piles reliées par un pont salin permet d’étudier l’évolution spontanée de ce système lorsque le transfert d’électrons ne peut se faire que de façon indirecte, par l’intermédiaire du circuit extérieur.

➤ Le multimètre électronique utilisé en ampèremètre et branché en série avec une résistance de 22 Ω aux bornes de cette pile permet de déterminer le sens du courant et d’en déduire le sens de déplacement des électrons dans les parties extérieures à la pile et la nature des réactions électrochimiques qui ont lieu à la surface des électrodes. Les élèves peuvent alors constater que l’évolution spontanée du système est la même que lorsque le transfert d’électrons se fait directement. On utilise une résistance branchée en série avec l’ampèremètre pour éviter que les élèves ne considèrent

comme normal de court-circuiter un générateur avec un ampèremètre. Cela ne porte pas à conséquence ici, mais peut être grave avec d’autres générateurs.

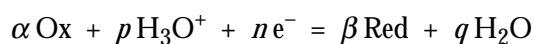
➤ Le document 4 permet de bien décrire le déplacement des différents porteurs de charges dans la pile et le circuit extérieur.

Le sens du courant étant déterminé dans la partie extérieure à la pile à l’aide de l’ampèremètre, on en déduit le sens de déplacement des électrons dans cette partie, puis, par continuité, le sens du courant dans la pile et les sens de déplacement des anions et des cations dans les solutions ioniques.

➤ Pour déterminer la constante d’équilibre associée à l’équation de la réaction d’oxydoréduction mise en jeu, il faut exprimer le potentiel d’oxydoréduction des couples oxydant / réducteur qui interviennent et utiliser le fait qu’à l’équilibre d’un système constitué de couples oxydant / réducteur, les potentiels d’oxydoréduction de tous les couples présents sont égaux.

Il est nécessaire d’utiliser la relation de NERNST.

Pour le couple Ox / Red de demi-équation d’oxydoréduction :



la relation de NERNST s’écrit :

$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^0(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)^p}{a(\text{Red})^\beta} \right)$$

$a(X)$, l’activité de l’espèce X est définie par :

- $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$, car l’eau constitue le solvant ;
- $a(\text{solide ou liquide seul dans sa phase}) = 1$;
- $a(\text{espèce dissoute}) = \frac{[\text{espèce}]}{C^0}$

en solution diluée avec $C^0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

- $a(\text{espèce gazeuse}) = \frac{P(\text{espèce})}{P^0}$ sous faible pression

avec P , la pression partielle de l’espèce :

$$P = \frac{n(\text{espèce}) \cdot P_{\text{totale}}}{n_{\text{totale gaz}}} \quad \text{et} \quad P^0 = 1,00 \text{ bar.}$$

R constante de gaz parfait, T température absolue en kelvin, F constante de FARADAY.

$$\text{À } T = 25 \text{ °C} = 298 \text{ K} ; \quad R \cdot T \cdot \frac{\ln 10}{F} = 0,059 \text{ V.}$$

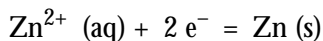
Dans ces conditions, la relation de NERNST devient :

$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^0(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0,059}{n} \cdot \log \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)^p}{a(\text{Red})^\beta} \right).$$

➤ Illustrons la démarche à suivre pour le système présenté en cours à ce niveau :

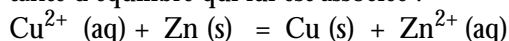
• Écriture des demi-équations d’oxydoréduction et expression de la relation de NERNST correspondante :
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- = \text{Cu}(\text{s})$

$$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + \frac{0,059}{2} \cdot \log [\text{Cu}^{2+}]$$



$$E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + \frac{0,059}{2} \cdot \log [\text{Zn}^{2+}]$$

• Écriture de l'équation de la réaction et de la constante d'équilibre qui lui est associée :



$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}$$

• À l'équilibre $E_{\text{éq}}(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E_{\text{éq}}(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$

$$\begin{aligned} \text{Soit } E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + \frac{0,059}{2} \cdot \log [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} \\ = E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + \frac{0,059}{2} \cdot \log [\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}} \end{aligned}$$

Soit $0,059 \cdot \log K = 2 \cdot (E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}))$; d'où K .

Il faut utiliser 0,059 V au lieu de 0,06 V dans la relation de NERNST à 25 °C, car l'écart introduit par cette approximation est trop important et le nombre de chiffres significatifs réduit à 1.

Ainsi avec 0,059 V, $K = 1,9 \times 10^{37}$
et avec 0,06 V, $K = 4,6 \times 10^{36} = 5 \times 10^{36}$.

La notion de potentiel d'oxydoréduction n'est pas au programme de la classe de Terminale et ne devra donc pas être abordée.

2. Comment réaliser une pile ?

2.1 Constitution d'une pile

Nous avons utilisé l'association en série d'un ampèremètre et d'une résistance pour montrer que la pile est un générateur.

L'aspect transfert d'énergie est abordé en utilisant les résultats de physique de la classe de Première S et le rôle du pont salin étudié.

Cette étude permet d'établir comment doit être constituée une pile de façon plus générale.

2.2 Force électromotrice d'une pile

Un voltmètre électronique qui possède une grande impédance d'entrée, permet de réaliser une mesure correcte de la f.é.m. de la pile.

La polarité de la pile en est déduite en prenant garde au sens de branchement du voltmètre : l'utilisation de fils de couleurs, rouge relié à la borne V et noir relié à la borne COM du voltmètre, facilite ce repérage.

3. Comment fonctionne une pile ?

3.1 Fonctionnement d'une pile

Ce paragraphe permet de faire la synthèse de tous les résultats obtenus lors de l'étude du fonctionnement d'une pile et de montrer qu'ils sont cohérents entre eux. Les élèves pourront utiliser l'un ou l'autre des différents résultats exposés et en déduire les autres. Le *document* 12 résume ces différents aspects.

Bien faire noter aux élèves qu'à l'électrode qui constitue la borne positive d'une pile, se produit une réaction de réduction et qu'à l'électrode qui constitue la borne négative d'une pile, se produit une réaction d'oxydation.

3.2 Évolution spontanée d'une pile

Ce paragraphe montre comment utiliser le critère d'évolution spontanée pour prévoir le fonctionnement d'une pile. Il permet ainsi de dégager un fait très important : une pile en état de fonctionnement, c'est-à-dire capable de débiter un courant, est un système hors équilibre. Lors du fonctionnement de la pile, le système évolue spontanément vers l'équilibre. Lorsque la pile est à l'équilibre, le système correspondant n'évolue plus : $Q_{r,\text{éq}} = K$; il n'y a donc plus de transferts d'électrons au niveau des électrodes : la pile ne débite plus de courant et sa f.é.m. est nulle (ce qui correspond à l'égalité des potentiels d'oxydoréduction des deux couples mis en jeu dans la pile).

Le Groupe d'Experts propose de simuler l'évolution du comportement électrique d'une pile vers son état d'équilibre (décharge) en réalisant divers « états d'avancement » de l'évolution du système correspondant à des valeurs croissantes de l'avancement de la réaction mise en jeu dans la pile. Les élèves peuvent alors étudier l'évolution de la f.é.m. lors de l'usure de la pile et montrer ainsi « qu'une pile s'use si l'on s'en sert ! ».

Il propose de travailler avec une pile cuivre-argent pour cette étude. Tout d'abord, les élèves prévoient l'évolution spontanée du système correspondant et préparent un tableau d'avancement en déterminant la composition du système pour quelques valeurs de l'avancement en cours de transformation. Puis, chaque binôme prépare une solution de sulfate de cuivre (II) et de nitrate d'argent (I) à des concentrations, déterminées au préalable, correspondant à une valeur choisie de l'avancement de la réaction. Il réalise ensuite la pile correspondante et mesure sa f.é.m. Tous les résultats sont alors mis en commun ; les élèves peuvent constater expérimentalement que la f.é.m. de la pile diminue au cours de son fonctionnement.

Le Groupe d'Experts propose aussi, en prolongement possible, de montrer l'influence de la nature des couples oxydant / réducteur et/ou de la concentration molaire sur la tension mesurée aux bornes de la pile.

4. Quelle quantité d'électricité peut débiter une pile ?

Le programme demande de relier les quantités de matière des espèces formées ou consommées à l'intensité du courant et à la durée de la transformation.

Nous avons choisi d'introduire la quantité d'électricité qui permet de relier la quantité d'électrons mise en jeu à l'intensité du courant et à la durée de la transformation.

De plus, nous avons défini la capacité d'une pile, car elle fait partie des caractéristiques d'une pile et peut être demandée au baccalauréat.

Les équations des réactions électrochimiques, qui sont les réactions qui se produisent à la surface des électrodes, permettent de relier la quantité d'électrons mise en jeu lors de cette réaction et la variation de la quantité d'un des réactifs ou produits mis en jeu. L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile et le tableau d'avancement correspondant permettent de relier l'avancement de cette réaction à la variation de la quantité du constituant de la pile choisi précédemment

et, donc, à la quantité d'électrons mis en jeu à une des électrodes de la pile.

Lorsque ce travail a été réalisé avec l'un des constituants de la pile, on peut utiliser le tableau d'avancement de l'équation de fonctionnement de la pile pour déterminer les quantités des autres constituants éventuellement demandées. On peut aussi refaire les opérations énoncées précédemment.

L'exercice d'entraînement 3 permet de s'entraîner à la détermination de la capacité d'une pile, type d'exercice déjà posé au baccalauréat.

Rechercher et expérimenter

1. Quelles piles aujourd'hui et demain ?

Le but de cette activité est de fournir aux élèves, conformément au programme, quelques informations sur des piles importantes : les piles alcalines et les piles à combustibles.

Pour les piles alcalines et certaines piles à combustibles, les équations des réactions électrochimiques, ou l'équation de fonctionnement, doivent être données, car l'écriture des équations en milieu basique est une difficulté pour les élèves.

Les élèves pourront s'étonner de voir présenter des piles à base de mercure : elles sont fréquentes pour les piles de type bouton.

Il faut leur faire remarquer que la mention sans mercure est relative aux piles classiques dans lesquelles on ajoutait avant du mercure pour limiter le phénomène d'autodécharge due à la réaction parasite entre le zinc et les ions ammonium contenus dans une pile saline, par exemple, qui était nettement ralentie, mais non stoppée, dans ces conditions. On limite maintenant ce phénomène à l'aide de produits organiques beaucoup moins toxiques pour l'environnement que le mercure.

Bien insister aussi sur l'aspect préservation de l'environnement en précisant aux élèves qu'ils ne doivent pas jeter les piles usées mais qu'ils peuvent et doivent ramener ces piles usées aux magasins qui les leur ont vendues.

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

Énergie volumique : énergie que peut fournir la pile par unité de volume.

Électrolyte : milieu conduisant le courant électrique.

Combustible : réactif qui a été oxydé.

Comburant : réactif qui a été réduit.

II. Exploitation du texte

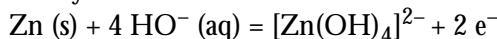
1. Le watt est une unité de puissance \mathcal{P} et l'heure une unité de durée t . Or, la puissance correspond à l'énergie W mise en jeu par unité de temps : $\mathcal{P} = \frac{W}{t}$ ou

$\mathcal{P} \cdot t = W$. Le wattheure est donc une unité d'énergie.

2. a. L'électrolyte de la pile alcaline proposée est la solution de potasse.

b. La soude est une base comportant le cation Na^+ issu du métal alcalin sodium Na.

c. Oxydation à l'anode :



Réduction à la cathode :

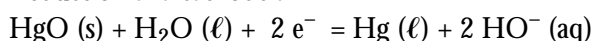
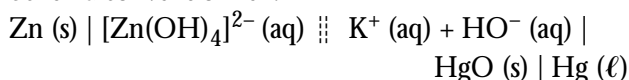
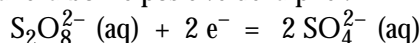


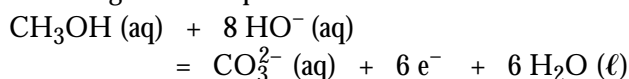
Schéma conventionnel :



3. Réduction de l'oxydant du couple de la demi-pile constituant la borne positive de la pile :



Oxydation du réducteur de la demi-pile constituant la borne négative de la pile :

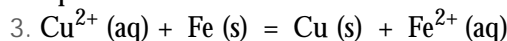


2. Comment réaliser une pile au laboratoire ?

Cette séance est à faire, après le cours, en réinvestissement.

Réponses aux questions

1. Le dipôle est un générateur électrochimique puisqu'il débite un courant dans la résistance et l'ampèremètre.



$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = 1,0.$$

$Q_{r,i} < K$: le système évolue dans le sens direct de l'équation de la réaction par transfert indirect d'électrons.

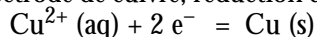
4. Le courant va de la lame de cuivre vers la lame de fer dans le circuit extérieur à la pile, les électrons vont en sens inverse. Dans la pile, le courant va de l'électrode de fer vers l'électrode de cuivre ; les cations (Fe^{2+} , Cu^{2+} et NH_4^+) vont dans le même sens et les anions (SO_4^{2-} et NO_3^-) vont en sens inverse.

5. En reliant la borne V du voltmètre à l'électrode de cuivre et la borne COM à l'électrode de fer, on mesure $V_{\text{Cu}} - V_{\text{Fe}}$; on constate $V_{\text{Cu}} - V_{\text{Fe}} > 0$: l'électrode de cuivre constitue la borne positive de cette pile.

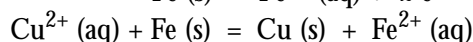
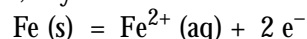
Le courant est bien issu de la borne positive de la pile.

6. Le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur permet de déterminer les réactions aux électrodes :

– à l'électrode de cuivre, réduction des ions cuivre (II) :



– à l'électrode de fer, oxydation du fer :



Il y a bien accord avec la prévision faite à la question 3.

7. $[\text{Cu}^{2+}]$ diminue au cours du temps, la couleur de la solution va donc progressivement diminuer : on peut le vérifier expérimentalement par mesure de l'absorbance de la solution avec un spectrophotomètre après une durée de fonctionnement assez importante de la pile.

La laisser fonctionner en quasi court-circuit pendant la durée du T.P. et mesurer l'absorbance de la solution obtenue après avoir mesuré celle de la solution initiale.

9. Réalisation de la pile en associant par un pont salin au nitrate d'ammonium deux demi-piles, l'une à l'argent (fil d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et l'autre au cuivre (lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre (II) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

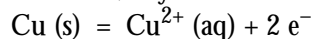
10. L'impédance d'entrée du voltmètre étant très élevée, l'intensité du courant débité par la pile lors de la mesure de la tension entre ses bornes est quasi nulle : on mesure donc directement la valeur de la f.é.m. de la pile.

L'électrode d'argent constitue la borne positive de la pile ainsi constituée.

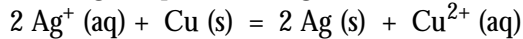
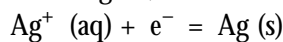
11. Le courant va de la lame d'argent, borne positive de la pile, vers la lame de cuivre dans le circuit extérieur à la pile, les électrons vont en sens inverse. Dans la pile, le courant va de l'électrode de cuivre vers l'électrode d'argent ; les cations (Ag^+ , Cu^{2+} et NH_4^+) vont dans le même sens et les anions (SO_4^{2-} et NO_3^-) vont en sens inverse.

12. Le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur permet de déterminer les réactions aux électrodes :

– à l'électrode de cuivre, oxydation du cuivre :



– à l'électrode d'argent, réduction des ions argent (I) :



13. $2 \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cu (s)} = 2 \text{Ag (s)} + \text{Cu}^{2+} (\text{aq})$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i}{[\text{Ag}^+]_i^2} = 10^3 ; Q_{r,i} < K : \text{évolution dans}$$

le sens direct de l'équation.

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

1. Première demi-pile : lame de zinc plongeant dans une solution contenant des ions zinc (II) ; deuxième demi-pile : lame de fer plongeant dans une solution contenant des ions fer (II).

2. 1. Le montage correct est le montage **b**.

2. Le montage **a**. est incorrect, car le fil de platine ne permet pas la jonction électrolytique entre les deux solutions ioniques ; le montage **c**. est incorrect, car il ne comporte pas deux demi-piles mettant chacune en jeu un couple oxydant / réducteur ; le montage **d**. est incorrect, car le pont salin ne plonge pas dans les solutions ioniques et ne permet pas le passage du courant électrique entre les deux demi-piles.

3. 1. Voir le *paragraphe 3.1* du cours.

2. Voir le *paragraphe 2.1* du cours.

4. a. À l'intérieur d'une pile, les porteurs de charge chargés négativement se déplacent en sens inverse du sens du courant et les porteurs de charge chargés positivement se déplacent dans le sens du courant électrique.

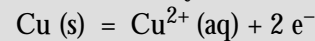
c. Une pile en fonctionnement est un système hors équilibre.

5. a. Le courant électrique traverse le conducteur ohmique en allant de l'électrode d'argent vers l'électrode de cuivre.

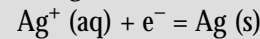
b. Dans les solutions ioniques et le pont salin, les porteurs de charge sont des ions, les cations se déplacent dans le sens du courant de l'électrode de cuivre vers l'électrode d'argent et les anions en sens inverse.

Dans les électrodes et le circuit extérieur, les porteurs de charge sont des électrons qui se déplacent en sens inverse de celui du courant, de l'électrode de cuivre vers l'électrode d'argent.

c. À l'électrode de cuivre, oxydation du cuivre selon :



À l'électrode d'argent, réduction des ions argent selon :

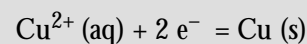


6. 1.

Équation	$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + \text{Fe (s)} = \text{Cu (s)} + \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$			
Quantités initiales	$n_0(\text{Cu}^{2+})$	$n_0(\text{Fe})$	$n_0(\text{Cu})$	$n_0(\text{Fe}^{2+})$
Quantités en cours d'évolution	$n_0(\text{Cu}^{2+}) - x$	$n_0(\text{Fe}) - x$	$n_0(\text{Cu}) + x$	$n_0(\text{Fe}^{2+}) + x$

2. La quantité de cuivre formé entre l'instant initial et l'instant t est donc égale à x .

D'après l'équation de la réaction ayant lieu à l'électrode de cuivre :



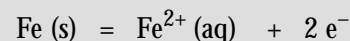
$$\text{On a : } x = \frac{n(\text{e}^-)}{2}.$$

$$3. Q = n(\text{e}^-) \cdot F.$$

$$4. x = \frac{Q}{2F}.$$

Exercices

1. 1. C'est une réaction d'oxydoréduction puisqu'elle s'accompagne d'un transfert d'électrons comme le montre la demi-équation d'oxydoréduction :

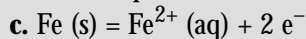
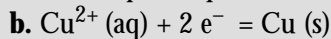


$$2. Q_{r,i} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = \frac{5,0 \times 10^{-2}}{2,0 \times 10^{-2}} = 2,5 ;$$

$Q_{r,i} < K$: le système considéré évolue dans le sens direct de l'équation.

3. Le transfert d'électrons peut être réalisé de façon indirecte en plongeant une lame de fer dans une solution de sulfate de fer (II), une lame de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre (II) et en reliant les deux solutions par un papier-filtre imbibé de solution conductrice : on aura ainsi réalisé deux demi-piles constituées d'un couple oxydant / réducteur reliées par une jonction électrolytique.

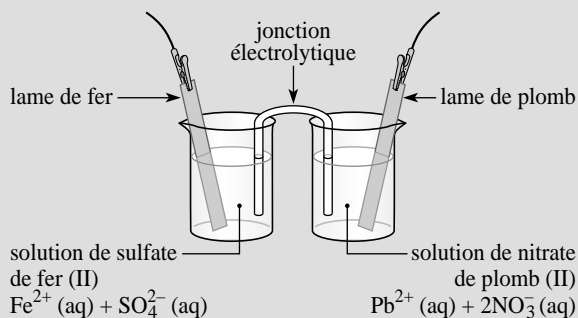
4. Lorsque le dispositif permettant un transfert indirect d'électrons est correctement réalisé et relié à une résistance, les réactions ayant lieu à la surface des lames ont pour équation :



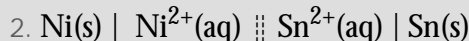
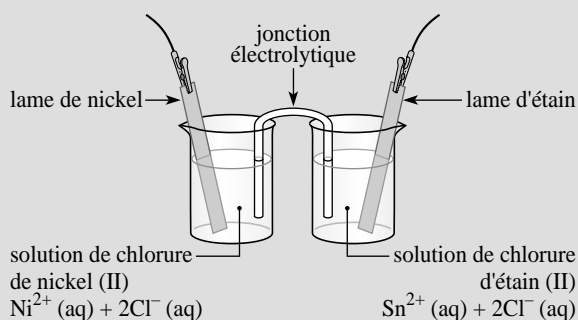
Il y a la réaction d'oxydation du réducteur d'un des couples mis en jeu et celle de réduction de l'oxydant de l'autre couple. Le bilan des équations de ces réactions redonne l'équation globale de fonctionnement de la pile.

5. Le transfert indirect d'électrons entre les électrodes des deux demi-piles est assuré par le circuit extérieur.

2.



3. 1.



3. Lorsqu'il débite un courant, ce générateur convertit de l'énergie chimique en énergie électrique et en énergie thermique.

4. 1. b. ; c.

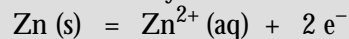
2. a. ; d.

3. a. ; b. ; c.

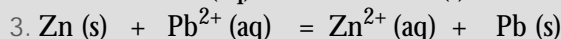
5. 1. À l'extérieur de la pile, le courant va de sa borne positive, l'électrode de plomb, vers sa borne négative, l'électrode de zinc.

2. Les électrons se déplacent en sens inverse du sens conventionnel du courant :

– à l'électrode de zinc, oxydation du zinc :

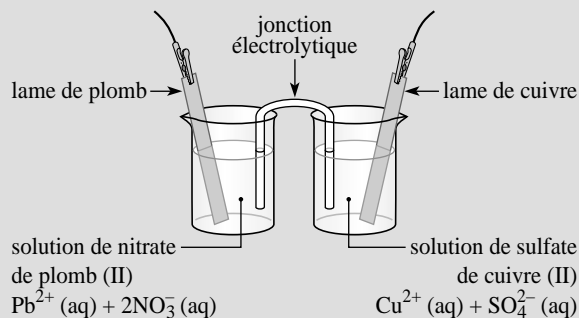


– à l'électrode de plomb, réduction des ions plomb (II) :



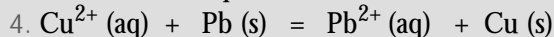
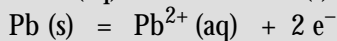
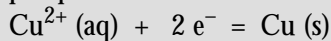
Le sens d'évolution spontanée de cette pile correspond au sens direct de l'équation ci-dessus.

6. 1.



2. La f.é.m. de cette pile vaut $e = 0,47\text{ V}$. L'électrode de cuivre constitue la borne positive de cette pile.

3. Le courant sort de la borne positive de cette pile : l'électrode de cuivre. Les électrons rentrent dans la pile par cette électrode.

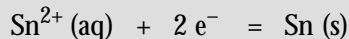


7. 1. Vu le branchement de l'ampèremètre et le signe de l'intensité mesurée, le courant traverse l'ampèremètre de sa borne COM vers sa borne mA : il sort donc de la pile par l'électrode d'étain.

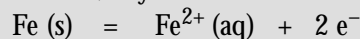
2. Vu le sens du courant, l'électrode positive de la pile est donc l'électrode d'étain.

3. Dans les électrodes et les conducteurs métalliques, les porteurs de charge sont des électrons qui se déplacent en sens inverse du sens du courant. Dans les solutions, les porteurs de charge sont des ions, les cations se déplacent dans le sens du courant et les anions en sens inverse.

4. À l'électrode d'étain, réduction des ions étain (II) selon :



À l'électrode de fer, oxydation du fer selon :



8. 1. Les espèces à l'origine de la couleur bleue sont les ions cuivre (II) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.

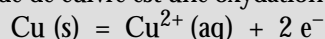
2. La coloration observée dans le pont est due aux ions cuivre (II) qui se sont déplacés lors du fonctionnement de la pile. Les cations se déplacent dans le même sens que les ions cuivre (II), de l'électrode de cuivre vers l'électrode d'argent et les anions en sens inverse.

3. a. Dans la pile, le sens du courant est le sens de déplacement des cations, c'est-à-dire de l'électrode de cuivre vers l'électrode d'argent.

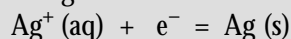
b. À l'extérieur de la pile, le courant va de l'électrode d'argent vers l'électrode de cuivre.

4. La réaction qui se produit :

a. à l'électrode de cuivre est une oxydation d'équation :



b. à l'électrode d'argent est une réduction d'équation :

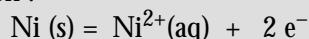


5. $2 \text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{Cu (s)} = 2 \text{Ag (s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$

9. 1. $Q_{r,i} = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_i}{[\text{Ni}^{2+}]_i} = 10.$

$Q_{r,i} > K$: le système chimique constituant la pile évolue de façon spontanée dans le sens inverse de l'équation proposée.

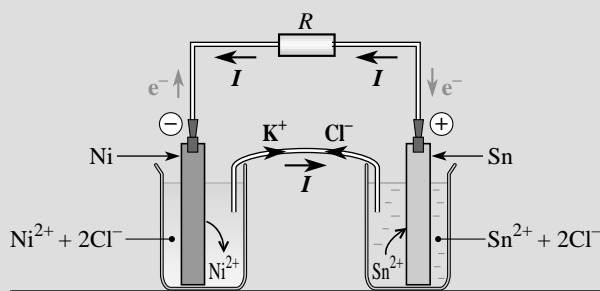
2. **a.** La réaction qui a lieu à l'électrode de nickel a pour équation :



b. Celle qui a lieu à l'électrode d'étain a pour équation :



3.

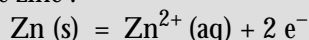


4. L'électrode d'étain constitue la borne positive de la pile et l'électrode de nickel la borne négative. Elle a pour schéma conventionnel :



10. 1. Soit Q la quantité d'électricité que la pile a fait circuler : $Q = n(\text{e}^{-}) \cdot F$.

Or, d'après l'équation de la réaction qui a lieu à l'électrode de zinc :



$$-\Delta n(\text{Zn}) = \frac{n(\text{e}^{-})}{2} \text{ avec } \Delta n(\text{Zn}) = \frac{\Delta m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})};$$

$$\text{d'où : } Q = -\frac{2 \Delta m(\text{Zn}) \cdot F}{M(\text{Zn})} = 3,8 \times 10^2 \text{ C.}$$

2. Or, $Q = I \cdot \Delta t$; d'où : $I = \frac{Q}{\Delta t} = 80 \text{ mA.}$

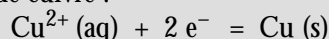
11. 1. $n(\text{Cu}^{2+})_i = C. V = 0,50 \text{ mmol};$

$$n(\text{Pb})_i = \frac{m_2}{M(\text{Pb})} = 47 \text{ mmol.}$$

Le réactif limitant est donc l'ion cuivre (II) et l'avancement maximal est : $x_f = 0,50 \text{ mmol.}$

2. Soit Q la quantité d'électricité maximale que la pile peut débiter : $Q = n(\text{e}^{-}) \cdot F$.

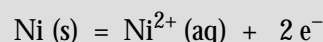
Or, d'après l'équation de la réaction qui a lieu à l'électrode de cuivre :



$$-\Delta n(\text{Cu}^{2+}) = \frac{n(\text{e}^{-})}{2} \text{ avec } -\Delta n(\text{Cu}^{2+}) = C. V = x_f;$$

$$\text{d'où : } Q = 2x_f \cdot F = 96,5 \text{ C.}$$

12. 1. D'après l'équation de la réaction qui a lieu à l'électrode de nickel :



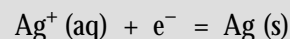
$\frac{n(\text{e}^{-})}{2} = -\Delta n(\text{Ni})$ puisque le nickel est consommé lorsque la pile fonctionne,

$$\text{soit avec } \Delta n(\text{Ni}) = \frac{\Delta m(\text{Ni})}{M(\text{Ni})} \text{ et } Q = n(\text{e}^{-}) \cdot F,$$

$\Delta m(\text{Ni})$: variation de la masse de l'électrode de nickel pendant cette durée.

$$\Delta m(\text{Ni}) = -\frac{Q \cdot M(\text{Ni})}{2F} = -33 \text{ mg.}$$

2. D'après l'équation de la réaction qui a lieu à l'électrode d'argent :



$n(\text{e}^{-}) = -\Delta n(\text{Ag}^{+})$ puisque les ions argent sont consommés lorsque la pile fonctionne,

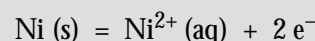
$$\text{soit avec } \Delta n(\text{Ag}^{+}) = \Delta[\text{Ag}^{+}]. V \text{ et } Q = n(\text{e}^{-}) \cdot F$$

$\Delta[\text{Ag}^{+}]$: variation de la concentration des ions argent pendant cette durée.

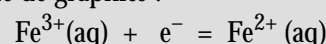
$$\Delta[\text{Ag}^{+}] = -\frac{Q}{F \cdot V} = -22 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

13. 1. La masse de l'électrode de nickel a diminué. Ce système a donc évolué dans le sens inverse de celui de l'équation proposée.

2. À l'électrode de nickel :



À l'électrode de graphite :



3. Soit Q la quantité d'électricité débitée par cette pile : $Q = n(\text{e}^{-}) \cdot F = I \cdot \Delta t = 90 \text{ C.}$

4. Or, d'après l'équation de la réaction qui a lieu à l'électrode de nickel :

$\frac{n(\text{e}^{-})}{2} = -\Delta n(\text{Ni})$ puisque le nickel est consommé lorsque la pile fonctionne,

$$\text{soit avec } \Delta n(\text{Ni}) = \frac{\Delta m(\text{Ni})}{M(\text{Ni})} \text{ et } Q = n(\text{e}^{-}) \cdot F.$$

$\Delta m(\text{Ni})$: variation de la masse de l'électrode de nickel pendant cette durée.

$$\Delta m(\text{Ni}) = -\frac{Q \cdot M(\text{Ni})}{2F} = -27 \text{ mg.}$$

D'après l'équation de la réaction qui a lieu à l'électrode de graphite :

$n(\text{e}^{-}) = \Delta n(\text{Fe}^{2+})$ puisque les ions fer (II) sont formés lorsque la pile fonctionne,

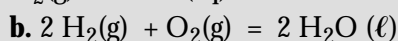
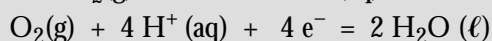
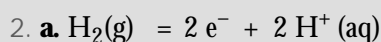
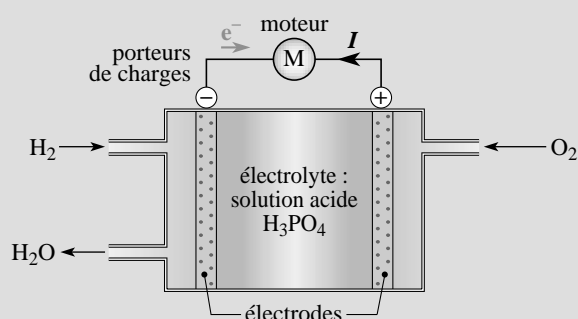
$$\text{soit avec } \Delta n(\text{Fe}^{2+}) = \Delta[\text{Fe}^{2+}]. V \text{ et } Q = n(\text{e}^{-}) \cdot F$$

$\Delta[\text{Fe}^{2+}]$: variation de la concentration des ions fer (II) pendant cette durée.

$$\Delta[\text{Fe}^{2+}] = \frac{Q}{F \cdot V} = 9,3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

14. 1. **a.** Les porteurs de charges à l'extérieur de la pile sont des électrons.

b.



3. **a.** Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, le dihydrogène est oxydé et constitue le combustible.

b. L'électrode où se produit l'oxydation est le pôle négatif de la pile.

4. **a.** $n(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} = 7,5 \times 10^2 \text{ mol} ;$

$V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \cdot V_m = 18 \text{ m}^3.$

b. Le volume de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km est très important et pose un problème de stockage du réactif.

c. Pour réduire l'espace occupé par ce gaz, à température ambiante, il est possible d'augmenter la pression sous laquelle est stockée le gaz, cela permettrait de réduire le volume correspondant.

5. **a.** Charge électrique Q libérée en 24 h :

$Q = I \cdot \Delta t = 1,7 \times 10^7 \text{ C}.$

b. Quantité de matière des porteurs de charge ayant circulé dans le circuit de la navette pendant 24 heures :

$n_p = \frac{Q}{F} = \frac{Q}{N_A \cdot e} = 1,8 \times 10^2 \text{ mol} ;$

$n(\text{H}_2) = \frac{n_p}{2} = 90 \text{ mol}.$

15. 1. Ce dispositif a été appelé *pile* à cause de l'empilement réalisé.

2. Le mot *humour* signifie solution aqueuse ionique.

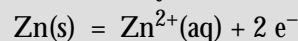
3. L'eau salée est plus efficace que l'eau simple pour le fonctionnement de ce dispositif, car elle contient des ions sodium Na^+ et chlorure Cl^- qui assurent le passage du courant électrique.

4. Les porteurs de charges qui peuvent passer entre un disque d'argent métallique et un disque de zinc métallique en contact sont des électrons.

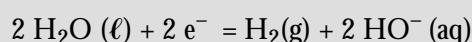
5. Les porteurs de charge qui peuvent se déplacer dans un disque de carton imbibé d'eau salée, solution ionique, sont des ions.

6. **a.** À la surface des disques de métal en contact avec le disque de carton, il se produit un changement de nature des porteurs de charge lors d'une réaction d'oxydoréduction.

b. À l'électrode de zinc, oxydation du zinc selon :



À l'électrode de cuivre ou d'argent, réduction de l'eau selon :

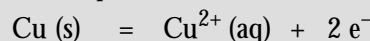


16. 1. La f.é.m. de cette pile est : $e = U_{21} = 0,03 \text{ V}.$

2. L'électrode 2 constitue la borne positive de cette pile, d'après le branchement du voltmètre. Il s'y produit une réduction :



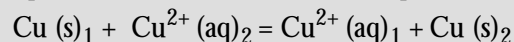
Une oxydation se produit à l'électrode 1 :



3. **a.** La pile débite un courant électrique : elle constitue donc un système hors équilibre.

b. Lors de son fonctionnement, la pile va évoluer vers un état d'équilibre.

c. L'équation de fonctionnement de la pile s'écrit :



D'où l'expression du quotient de réaction correspondant :

$$Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_1}{[\text{Cu}^{2+}]_2} ;$$

$Q_{r,i} = 0,010.$

Lorsque la pile ne débite plus de courant, elle est à l'équilibre : $Q_{r,f} = Q_{r,\text{éq}} = K = 1.$

17. **A.** 1. C'est la réaction d'équation (1) qui est associée à la transformation chimique du système :

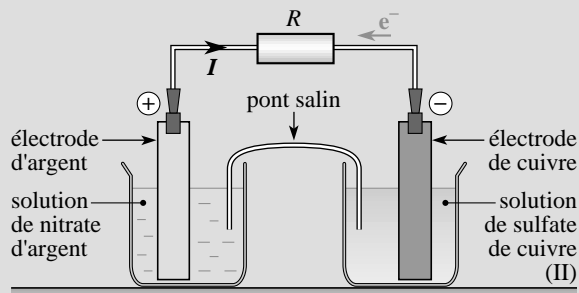


2. Un système chimique évolue spontanément de telle façon que le quotient de réaction associé à la réaction mise en jeu tend vers la constante d'équilibre correspondante.

3. $Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 8 ;$

$Q_{r,i} < K_1$, le système va évoluer de façon spontanée dans le sens direct de l'équation (1), d'où l'intensification de la couleur bleue due à la formation d'ions cuivre (II) et le léger dépôt gris dû à la formation d'argent métallique : le sens d'évolution prévu est donc compatible avec les observations expérimentales de l'élève.

B. 1.



2. a. Voir le schéma.

b. À l'électrode d'argent : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s})$

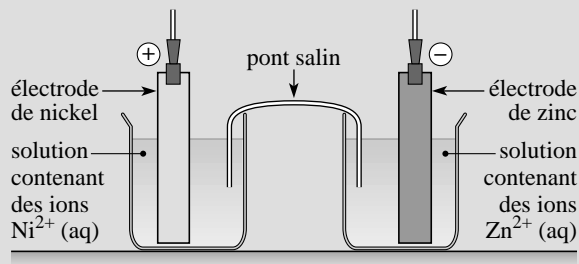
À l'électrode de cuivre : $\text{Cu}(\text{s}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

c. D'où l'équation de la réaction associée à la transformation ayant lieu dans la pile :

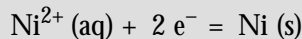


d. La pile cuivre-argent en fonctionnement est un système hors équilibre qui évolue dans le sens direct de l'équation (1) de façon que le quotient de réaction augmente de $Q_{r,i} = 4$ à $Q_{r,\text{éq}} = K$.

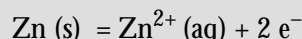
18. A. 1. L'électrode positive de la pile est l'électrode de nickel.



2. a. et b. À l'électrode positive, se produit la réduction des ions Ni^{2+} :



À l'électrode négative, se produit l'oxydation du zinc :



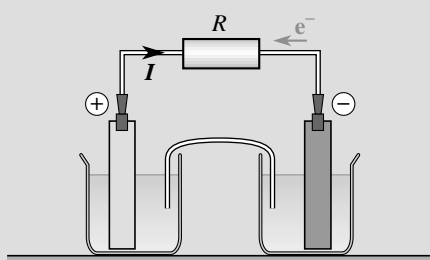
c. $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ni}(\text{s})$

d. Déterminons la valeur du quotient réactionnel

$$\text{initial : } Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Ni}^{2+}]_i} = 1.$$

$Q_{r,i} < K$, le système va donc évoluer dans le sens direct de l'équation écrite en c. Cette valeur est donc cohérente avec la polarité proposée.

B. 1.



2. D'après les résultats établis en A. 2. a., $[\text{Ni}^{2+}]$ diminue et $[\text{Zn}^{2+}]$ augmente. Le quotient de réaction associé à l'équation du A. 2. c. :

$$Q_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

augmente lors du fonctionnement de la pile.

3. Puisque la masse des électrodes ne limite pas la réaction, la pile s'arrête de débiter lorsque les ions nickel (II) Ni^{2+} ont été quasi totalement consommés. On a alors $Q_{r,f} = Q_{r,\text{éq}} = K$.

4. Un tableau d'avancement associé à l'équation de fonctionnement de la pile conduit à :

$$[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Ni}^{2+}]_i - \frac{x}{V} = C - \frac{x}{V}.$$

À l'instant final, lorsque la pile ne débite plus : $[\text{Ni}^{2+}] = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

D'où : $x_{\text{max}} = C \cdot V = 5,0 \text{ mmol}$.

5. a. D'après les équations écrites en A. 2. a. :

$$x_{\text{max}} = \frac{n(\text{e}^-)}{2}.$$

b. Par définition, $Q = n(\text{e}^-) \cdot F$.

D'où la quantité totale d'électricité débitée par la pile : $Q = 2 x_{\text{max}} \cdot F = 965 \text{ C}$.

C. 1. a. $n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{Ni}^{2+})_i - x = C \cdot V - x$;

$n(\text{Ni}) = n(\text{Ni})_i + x$;

$$\text{ainsi : } x = \Delta n(\text{Ni}) = n_{\text{disp}}(\text{Ni}^{2+}) = \frac{\Delta m}{M(\text{Ni})}.$$

$$\text{Par suite : } n_{\text{disp}}(\text{Ni}^{2+}) = \frac{\Delta m}{M(\text{Ni})} = 1,7 \text{ mmol}.$$

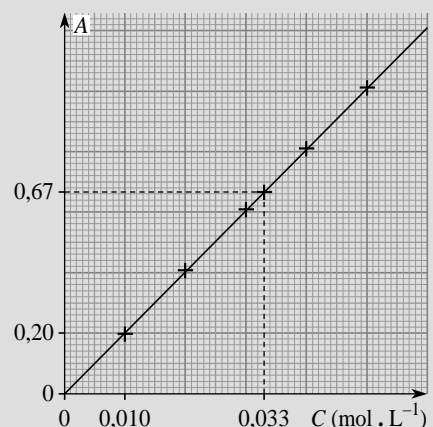
b. En procédant comme en B. 5. b., avec $x = \frac{n(\text{e}^-)}{2}$, il vient :

$$Q = n(\text{e}^-) \cdot F = 2x \cdot F = 2 n_{\text{disp}}(\text{Ni}^{2+}) \cdot F = 3,3 \times 10^2 \text{ C}.$$

c. L'intensité du courant étant supposée constante au cours de l'expérience :

$$Q = I \cdot \Delta t ; \text{ d'où : } I = \frac{Q}{\Delta t} = 91 \text{ mA}.$$

2.



3. a. On détermine graphiquement la concentration des ions $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ restant en solution :

$$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{rest}} = 0,033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b. Or, $n(\text{Ni}^{2+})_{\text{rest}} = n(\text{Ni}^{2+})_i - x$
 $= n(\text{Ni}^{2+})_i - n_{\text{disp}}(\text{Ni}^{2+}) ;$

soit : $n_{\text{disp}}(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{Ni}^{2+})_i - n(\text{Ni}^{2+})_{\text{rest}}$
 $= C \cdot V - [\text{Ni}^{2+}]_{\text{rest}} \cdot V ;$

$$n_{\text{disp}}(\text{Ni}^{2+}) = 1,7 \text{ mmol}.$$

Ce résultat est conforme avec le calcul de la question

C. 1. a.

Exercices complémentaires

Énoncés

1. Q.C.M.

Pour chaque question, indiquer la (ou les) bonne(s) réponse(s).

1. Dans les solutions contenues dans une pile, les porteurs de charges responsables du passage du courant sont :

- a. des électrons ;
- b. des anions ;
- c. des cations ;
- d. des ions.

2. Dans une pile, le transfert d'électrons se fait :

- a. de façon spontanée ;
- b. par transfert direct ;
- c. par transfert indirect.

3. Une pile en fonctionnement est un système :

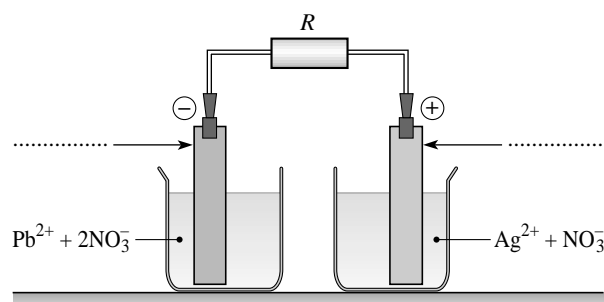
- a. en cours d'évolution ;
- b. à l'équilibre ;
- c. hors équilibre.

4. Le pont salin permet de :

- a. relier électriquement les demi-piles ;
- b. faire circuler les électrons ;
- c. faire passer le courant ;
- d. assurer l'électroneutralité des solutions des deux demi-piles.

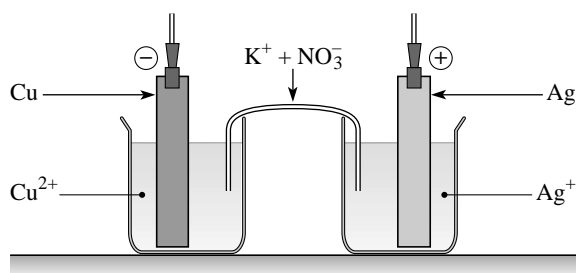
2. Schéma

Compléter le dessin proposé ci-dessous en précisant la nature des porteurs de charge et leur sens de déplacement.

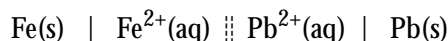


3. Schéma conventionnel

1. Donner le schéma conventionnel de la pile représentée ci-dessous :



2. Décrire à l'aide d'un dessin la pile de schéma conventionnel :



4. Pile zinc – nickel

On réalise une pile en reliant par un pont salin une demi-pile constituée d'une lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc (II), $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, et une demi-pile constituée d'une électrode de nickel plongeant dans une solution de sulfate de nickel (II), $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$.

1. Décrire un pont salin qui peut être utilisé et rappeler quel est son rôle.

2. On branche un voltmètre aux bornes de cette pile en reliant la borne COM à l'électrode de nickel. On lit $U = -0,53 \text{ V}$. Quelle est la polarité des électrodes de cette pile ?

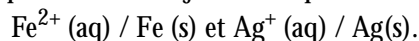
3. En déduire les réactions qui se produisent à la surface des électrodes lorsque cette pile débite un courant. Donner leur équation.

4. En déduire l'équation de la réaction globale de fonctionnement de cette pile et préciser le sens dans lequel elle se produit.

5. Quelle est la nature des porteurs de charges dans les différentes parties du circuit réalisé en branchant une résistance aux bornes de cette pile ? Préciser leur sens de déplacement et le sens du courant.

5. Fonctionnement d'une pile fer-argent

Soit une pile mettant en jeu les couples :



Branchée aux bornes d'un moteur, elle fait circuler un courant qui traverse ce moteur en allant de l'électrode d'argent à l'électrode de fer.

1. Citer deux transformations énergétiques qui ont lieu dans cette pile.

2. Quelle est la polarité de cette pile ?

3. Quel est le sens de déplacement des porteurs de charge à l'extérieur de la pile ?

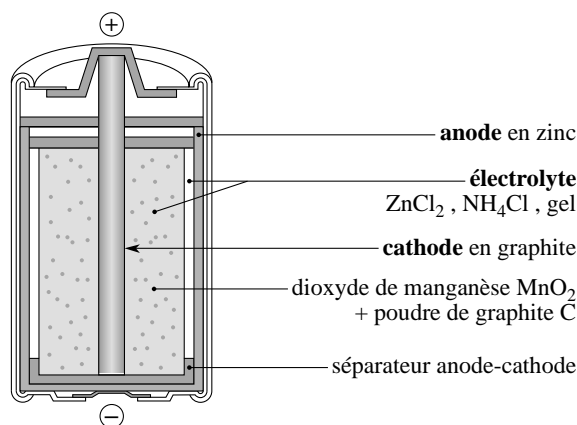
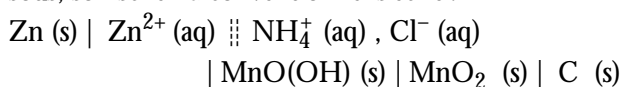
4. En déduire les équations des réactions qui se produisent à l'interface métal – solution des deux demi-piles.

5. Comment évoluerait spontanément un système obtenu en introduisant de la poudre de fer et une tige d'argent dans une solution contenant des ions argent et fer (II) ?

6. Pile saline

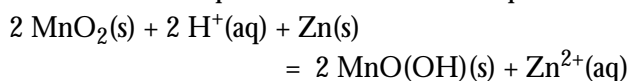
Les piles salines sont des piles peu coûteuses adaptées aux utilisations intermittentes ne nécessitant pas une forte intensité : sonneries, lampes de poches... Leur f.é.m. vaut 1,5 V.

La constitution d'une pile Leclanché est décrite ci-dessous, son schéma conventionnel s'écrit :



Au pôle négatif de la pile, l'électrode de zinc est au contact d'une solution gélifiée de chlorure de zinc, $\text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} + 2 \text{Cl}^- \text{ (aq)}$, et de chlorure d'ammonium, $\text{NH}_4^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)}$. Cette solution, contenant des ions autres que les ions oxonium et hydroxyde, est dite *saline* et donne son nom à la pile.

Au pôle positif de la pile, l'électrode en graphite est entourée d'un mélange de dioxyde de manganèse MnO_2 et de carbone en poudre. Ce mélange est imbibé de la solution gélifiée de chlorure d'ammonium, $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$. Le pH de ce mélange est voisin de 4. Le carbone est un conducteur qui permet aux électrons qui arrivent à l'électrode de graphite de réduire le dioxyde de manganèse dans la masse du mélange et de l'utiliser en totalité. La réaction de fonctionnement correspond au sens direct de l'équation :



1. Quel est l'électrolyte de la pile Leclanché ? Justifier son caractère acide.
2. Écrire les équations des réactions qui se produisent aux électrodes lors du fonctionnement de la pile Leclanché.
3. Préciser le sens de déplacement des porteurs de charges à l'intérieur de la pile Leclanché.

7. Capacité d'une pile plomb-argent

On réalise une pile en reliant par un pont salin :

- une demi-pile constituée d'une lame de plomb plongeant dans 100 mL d'une solution de nitrate de plomb (II), $\text{Pb}^{2+} \text{ (aq)} + 2 \text{NO}_3^- \text{ (aq)}$, à $C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- une demi-pile constituée d'une électrode d'argent plongeant dans 100 mL d'une solution de nitrate d'argent (I), $\text{Ag}^+ \text{ (aq)} + \text{NO}_3^- \text{ (aq)}$, à la même concentration C .

1. Écrire l'équation de la réaction qui peut se produire en considérant le plomb comme l'un des réactifs et en lui attribuant un nombre stœchiométrique égal à 1.
2. Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à l'équation écrite ci-dessus. Cette constante d'équilibre vaut $K = 3,4 \times 10^{31}$.
3. Dans quel sens va évoluer spontanément le système considéré ?
4. Quelles sont les réactions qui se produisent aux électrodes lorsque la pile débite un courant dans un buzzer ? Écrire leur équation.
5. Préciser le sens du courant à l'extérieur de la pile.
6. Quelle est la capacité de cette pile ?
7. Déterminer, lorsque la pile est à l'équilibre, la variation de masse subie par chacune des électrodes.

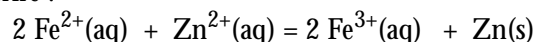
Donnée : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

8. Fonctionnement d'une pile

On réalise une pile en reliant par un pont salin :

- une demi-pile constituée d'une lame de zinc plongeant dans 100 mL d'une solution de sulfate de zinc (II) à $C = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- une demi-pile constituée d'une électrode de graphite plongeant dans 100 mL d'une solution contenant des ions Fe^{3+} à $C' = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et des ions Fe^{2+} à la concentration C . Cette pile fonctionne pendant 2,0 h en débitant un courant d'intensité constante $I = 50 \text{ mA}$.

L'équation de sa réaction de fonctionnement peut s'écrire :



1. La masse de l'électrode de zinc a diminué. Dans quel sens a évolué ce système ?
2. Écrire les équations des réactions qui se produisent alors aux électrodes.
3. Quelle est la quantité d'électricité débitée par cette pile lors de son fonctionnement ?
4. Déterminer les variations correspondantes :

a. de la masse de l'électrode de zinc ;

b. de la concentration en ions Fe^{2+} .

Donnée : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

9. Pile de secours

Pour éclairer les canots et les gilets de sauvetage, on utilise des piles de secours constituées par une enceinte contenant une électrode de magnésium et une électrode de carbone recouverte de chlorure d'argent solide. En cas de besoin, il suffit d'ouvrir l'enceinte et de laisser pénétrer l'eau de mer.

1. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples $\text{AgCl(s)} / \text{Ag(s)}$ et $\text{Mg}^{2+} \text{ (aq)} / \text{Mg(s)}$.
2. Donner le schéma conventionnel de cette pile, sachant que l'électrode de magnésium constitue la borne négative de cette pile. Quel est le rôle du graphite ? Cette pile pourrait-elle être utilisée en montagne ?
3. Déduire de la polarité de cette pile, les réactions qui se produisent aux électrodes.

- Quelle masse de chlorure d'argent une telle pile doit-elle contenir pour pouvoir mettre en jeu une quantité d'électricité égale à 90 kC ?
- Quelle est la variation correspondante de la masse de l'électrode de magnésium ?

Donnée : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

10. Pile à combustible

Les piles à combustibles sont des piles alimentées en réactifs de façon continue et dont les produits sont également éliminés en continu. Les principales piles à combustibles fonctionnent avec le dihydrogène et le dioxygène comme réactifs. Les électrolytes utilisés et les températures de fonctionnement diffèrent selon les technologies développées. Dans les piles à méthanol direct (DMFC), le méthanol liquide remplace le dihydrogène gazeux. Les couples mis en jeu dans cette pile sont les couples $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$ et $\text{CO}_2(\text{g}) / \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq})$.

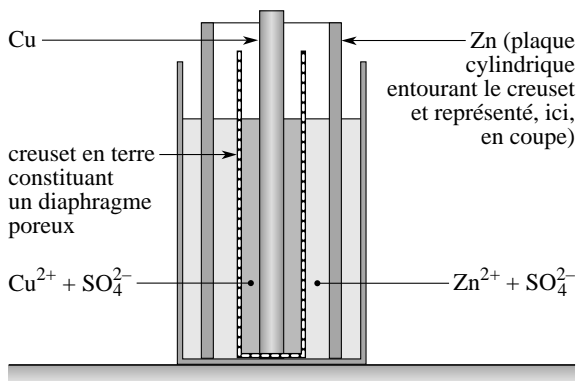
- Le dioxygène subit une réduction lors du fonctionnement de cette pile. En déduire les réactions qui se produisent aux électrodes et écrire leur équation.
- En déduire l'équation de fonctionnement de cette pile.
- Quelle peut être la source de dioxygène ? Pourquoi le méthanol dissous dans l'eau est-il plus pratique à utiliser que le dihydrogène gazeux ?
- Quelle quantité de méthanol doit être consommée pour mettre en jeu une quantité d'électricité égale à 50 kC ?
- Quelle est la quantité de dioxygène consommée correspondante ? Quel volume d'air, considéré à 25 °C et à 1,0 bar, permet d'apporter une telle quantité ?

Données : $R = 8,31$ unité SI ;
 $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

11. Pile Daniell

En 1836, J. F. DANIELL proposa un modèle de pile délivrant une tension assez élevée et constante.

Elle est représentée ci-après :



- Quels sont les couples mis en jeu dans cette pile ?
- L'électrode de cuivre constitue la borne positive de cette pile. Quelles sont les réactions qui ont lieu aux électrodes ?
- Indiquer la nature et le sens de déplacement des différents porteurs de charge dans cette pile lorsqu'elle

débite un courant dans une résistance. Quel est le rôle de la paroi poreuse ?

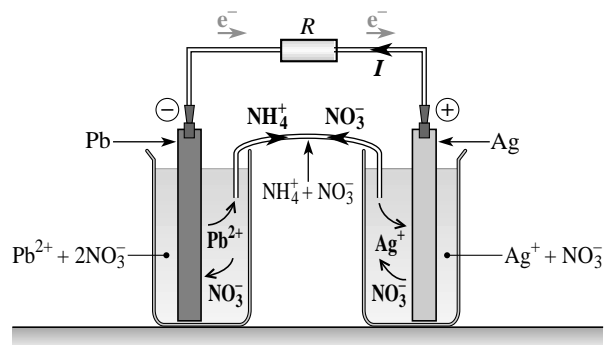
- Comment est définie la capacité d'une pile ? Pourquoi doit-on utiliser une solution concentrée de sulfate de cuivre (II) si on veut que la capacité de cette pile soit importante ? La solution de sulfate de zinc (II) doit-elle aussi être concentrée ?

- Quelle est la concentration minimale que doit avoir la solution de sulfate de cuivre (II), de volume $V = 250 \text{ mL}$, pour que cette pile puisse débiter pendant 50 h un courant d'intensité constante égale à 15 mA ?

Corrigés

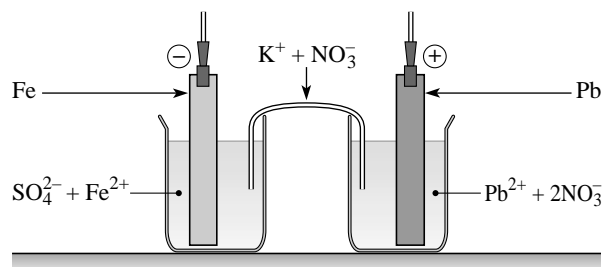
1. d. ; 2. a., c. ; 3. a., c. ; 4. a., c., d.

2.



1. $\text{Cu}(\text{s}) \mid \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Ag}^+(\text{aq}) \mid \text{Ag}(\text{s})$

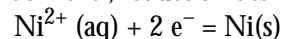
2.



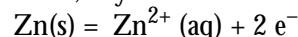
1. Tube en U rempli d'une solution gélifiée de nitrate d'ammonium. Le pont salin assure la jonction électrique entre les deux demi-piles et permet la conservation de l'électroneutralité des solutions contenues dans les deux demi-piles.

2. L'électrode de nickel constitue la borne positive de cette pile.

3. À l'électrode de nickel, réduction des ions nickel (II) :



À l'électrode de zinc, oxydation du zinc :

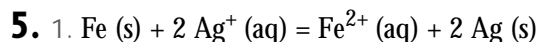


4. $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ni}(\text{s})$

La réaction se produit dans le sens direct de cette équation.

5. Dans les électrodes et le circuit extérieur, ce sont les électrons qui se déplacent de l'électrode de zinc vers l'électrode de nickel. Dans les solutions contenues dans

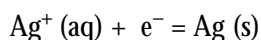
la pile, ce sont les cations (Zn^{2+} , Ni^{2+} et NH_4^+) qui se déplacent de l'électrode de zinc vers l'électrode de nickel et les anions (SO_4^{2-} , NO_3^-) qui se déplacent en sens inverse des cations. À l'extérieur de la pile, le courant va de l'électrode de nickel vers l'électrode de zinc.



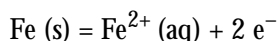
2. Le courant sort de la pile par l'électrode d'argent qui constitue la borne positive de la pile ; l'électrode de fer constituant la borne négative de cette pile.

3. Les électrons se déplacent de l'électrode de fer vers l'électrode d'argent dans les électrodes et les parties métalliques ; dans les solutions, les cations fer (II) et argent (I) se déplacent de l'électrode de fer vers l'électrode d'argent et les anions se déplacent en sens inverse des cations.

4. À l'électrode d'argent, se produit la réduction des ions argent selon :

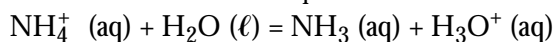


À l'électrode de fer, se produit l'oxydation du fer selon :



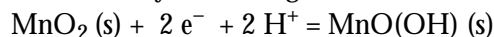
5. Un système contenant initialement tous les constituants des deux couples mis en jeu évoluerait de façon similaire avec un dépôt d'argent métallique et oxydation du fer.

6. 1. Solution de chlorure d'ammonium et de chlorure de zinc (II). Le caractère acide de l'électrolyte est dû aux ions ammonium NH_4^+ :

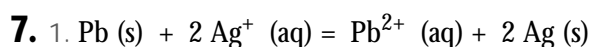


2. Oxydation du zinc : $\text{Zn (s)} = \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

Réduction du dioxyde de manganèse :



3. L'électrode de graphite est la borne positive de la pile. À l'intérieur de la pile, les cations (Zn^{2+} (aq), NH_4^+ (aq), H^+ (aq)) vont de l'électrode de zinc vers l'électrode de graphite, les anions (Cl^- (aq)) vont en sens inverse.



2. $K = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$; $K = 3,4 \times 10^{31}$.

3. $Q_{r,i} = \frac{0,1}{0,1^2} = 10$; $Q_{r,i} < K$: le système va

évoluer spontanément dans le sens direct de l'équation donnée ci-dessus.

4. Oxydation du plomb : $\text{Pb (s)} = \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$
Réduction de l'argent : $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag (s)}$

5. Dans le circuit extérieur à la pile, les électrons vont de l'électrode de plomb vers l'électrode d'argent ; le courant électrique va donc de l'électrode d'argent vers l'électrode de zinc à l'extérieur de la pile.

6. Le réactif limitant de la pile est l'ion argent (on suppose que les métaux sont présents en excès) :

$$Q = n(\text{e}^-) \cdot F = n(\text{Ag}^+) \cdot F = C \cdot V \cdot F = 965 \text{ C.}$$

7. $n(\text{Ag}) = n_1(\text{Ag}) + 2x$ avec $n(\text{e}^-) = 2x = \frac{Q}{F}$;

d'où : $m(\text{Ag}) - m_1(\text{Ag}) = (n(\text{Ag}) - n_1(\text{Ag})) \cdot M(\text{Ag})$

$$m(\text{Ag}) - m_1(\text{Ag}) = 2x \cdot M(\text{Ag}) = \frac{Q \cdot M(\text{Ag})}{F}$$

$$= 1,1 \text{ g (augmentation de masse) ;}$$

$n(\text{Pb}) = n_1(\text{Pb}) - x$ avec $n(\text{e}^-) = 2x = \frac{Q}{F}$;

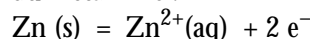
d'où : $m(\text{Pb}) - m_1(\text{Pb}) = (n(\text{Pb}) - n_1(\text{Pb})) \cdot M(\text{Pb})$

$$m(\text{Pb}) - m_1(\text{Pb}) = -x \cdot M(\text{Pb}) = -\frac{Q \cdot M(\text{Pb})}{2F}$$

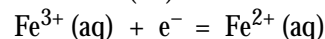
$$= -1,0 \text{ g (diminution de masse).}$$

8. 1. Le système a donc évolué spontanément dans le sens indirect de l'équation proposée.

2. Oxydation du métal zinc :



Réduction des ions fer (III) :



3. $Q = n(\text{e}^-) \cdot F = I \cdot \Delta t = 3,6 \times 10^2 \text{ C.}$

4. a. $n(\text{Zn}) = n_1(\text{Zn}) - x$ avec $n(\text{e}^-) = 2x = \frac{Q}{F}$;

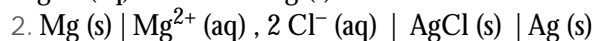
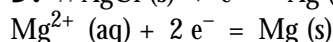
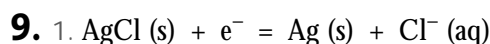
d'où : $m(\text{Zn}) - m_1(\text{Zn}) = (n(\text{Zn}) - n_1(\text{Zn})) \cdot M(\text{Zn})$

$$m(\text{Zn}) - m_1(\text{Zn}) = -x \cdot M(\text{Zn}) = -\frac{Q \cdot M(\text{Zn})}{2F} = -0,12 \text{ g.}$$

b. $n(\text{Fe}^{2+}) = n_1(\text{Fe}^{2+}) + 2x$ avec $n(\text{e}^-) = 2x = \frac{Q}{F}$;

d'où : $[\text{Fe}^{2+}] - [\text{Fe}^{2+}]_i = \frac{n(\text{Fe}^{2+}) - n_1(\text{Fe}^{2+})}{V}$

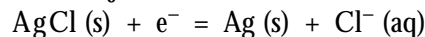
$$[\text{Fe}^{2+}] - [\text{Fe}^{2+}]_i = \frac{2x}{V} = \frac{Q}{V \cdot F} = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$



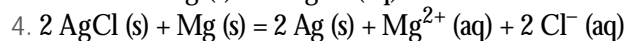
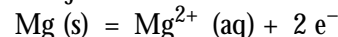
Le graphite sert d'électrode.

Non, car l'eau en montagne contient peu d'ions, contrairement à l'eau de mer, elle n'est pas assez conductrice.

3. À la borne positive de la pile, réduction de l'oxydant du couple mis en jeu :



À la borne négative de la pile, oxydation du réducteur du couple mis en jeu :



$n(\text{AgCl}) = n_1(\text{AgCl}) - 2x$ avec $n(\text{e}^-) = 2x = \frac{Q}{F}$.

À la limite $n(\text{AgCl}) = 0$. Soit $n_1(\text{AgCl}) = 2x = \frac{Q}{F}$;

d'où : $m_1(\text{AgCl}) = n_1(\text{AgCl}) \cdot (M_{\text{Ag}} + M_{\text{Cl}})$

$$m_1(\text{AgCl}) = -2x \cdot (M_{\text{Ag}} + M_{\text{Cl}}) = \frac{Q \cdot (M_{\text{Ag}} + M_{\text{Cl}})}{F}$$

$$= 1,3 \times 10^2 \text{ g.}$$

$$5. n(\text{Mg}) = n_1(\text{Mg}) - x \text{ avec } n(e^-) = 2x = \frac{Q}{F};$$

$$\text{d'où : } m(\text{Mg}) - m_1(\text{Mg}) = (n(\text{Mg}) - n_1(\text{Mg})) \cdot M(\text{Mg})$$

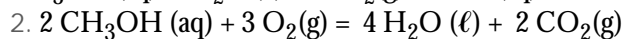
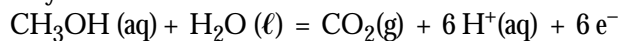
$$m(\text{Mg}) - m_1(\text{Mg}) = -x \cdot M(\text{Mg}) = -\frac{Q \cdot M(\text{Mg})}{2F}$$

$$= -11 \text{ g.}$$

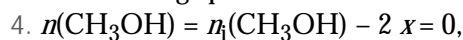
10. 1. Réduction du dioxygène :



Oxydation du méthanol :



3. L'air. Stockage plus facile.



$$\text{or } n(e^-) = 12x = \frac{Q}{F};$$

$$n_1(\text{CH}_3\text{OH}) = 2x = \frac{Q}{6F} = 8,6 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$5. n(\text{O}_2) = n_1(\text{O}_2) - 3x = 0, \text{ or } n(e^-) = 12x = \frac{Q}{F};$$

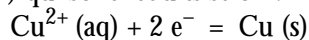
$$\text{d'où : } n_1(\text{O}_2) = 3x = \frac{Q}{4F}.$$

$$\text{D'où : } V(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2) \cdot R \cdot T}{P} = \frac{Q \cdot R \cdot T}{4F \cdot P}$$

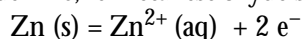
$$= 3,2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 3,2 \text{ L.}$$

11. 1. $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$ et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$.

2. L'électrode de cuivre est la borne positive de cette pile : des électrons y arrivent ; ils sont captés par les ions cuivre (II) qui sont réduits selon :



À l'électrode de zinc, le métal est oxydé selon :



3. Le courant sort de la pile par l'électrode de cuivre. Dans les électrodes, les porteurs de charge sont des électrons qui se déplacent en sens inverse de celui du courant : ils quittent la pile par l'électrode de zinc.

Dans les solutions, les porteurs de charge sont des ions :

– les cations se déplacent dans le sens du courant (à l'intérieur de la pile : de l'électrode de zinc vers l'électrode de cuivre) ;

– les anions se déplacent en sens inverse.

La paroi poreuse assure la jonction électrique entre les deux demi-piles ; elle empêche le mélange des solutions.

4. La capacité d'une pile est la quantité maximale d'électricité qu'elle peut fournir.

Les ions cuivre (II) sont consommés lors du fonctionnement de la pile : la solution de sulfate de cuivre (II) utilisée doit donc être concentrée si l'on veut que la capacité de la pile soit élevée.

Les ions Zn^{2+} sont formés lors du fonctionnement de cette pile : leur solution n'a pas besoin d'être concentrée.

5. D'après l'équation de la réaction de réduction, la quantité $n(\text{Cu}^{2+})$ d'ions cuivre (II) consommés est

égale à la moitié de la quantité $n(e^-)$ d'électrons échangés à chacune des électrodes : $n(\text{Cu}^{2+}) = \frac{n(e^-)}{2}$.

$$\text{Or } n(e^-) = \frac{Q}{F}.$$

Lorsque la pile ne débite plus, le réactif limitant Cu^{2+} a été totalement consommé. La quantité d'ions cuivre (II) consommés est donc égale à la quantité initiale $n_1(\text{Cu}^{2+})$ et la quantité d'électrons échangés est alors maximale.

$$\text{Soit : } n_1(\text{Cu}^{2+}) = \frac{n_{\text{max}}(e^-)}{2} = \frac{Q}{2F} = \frac{I \cdot \Delta t}{2F}.$$

$$\text{Or, } n_1(\text{Cu}^{2+}) = C_i \cdot V$$

$$\text{D'où : } C_i = \frac{I \cdot \Delta t}{2F \cdot V} = 0,19 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Bibliographie

Ouvrages

- *Chimie 2 PCSI*, A. DURUPHTY et coll., collection H Prépa, Hachette, 2003.
- *Loxydoréduction*, J. SARRAZIN et M. VERDAGUER, Ellipses, 1991.

Revue

- « Volta... An 2000 », R. CAHAY, a.s.b.l. *Science et culture*.
- « Qu'y a-t-il à l'intérieur d'une pile ? », C. DUBOC-CHABANON, *Bulletin de l'Union de Physiciens*, n° 633, avril 1981.
- « Migration des ions dans un champ électrique », F. DUPIN, *Bulletin de l'Union de Physiciens*, n° 827, octobre 2000.
- « Expérience de migration des ions », M. GENER, M. CHOLET, *Bulletin de l'Union de Physiciens*, n° 753, avril 1993 et n° 827, octobre 2000.
- « Le plein d'hydrogène, s'il vous plaît ! », J. APPLEBY, *Pour la science*, septembre 1999.
- « Générateurs électrochimiques au lithium », D. DEVILLIERS, *Actualité Chimique*, janvier-février 1994.
- « Les générateurs électrochimiques », D. FAUVARQUE, *Actualité Chimique*, janvier-février 1992.
- « La pile à combustible et la voiture électrique », J.-C. DUBOIS, *Actualité Chimique*, janvier 1999.
- « Les piles à combustible : des caractéristiques aux domaines d'application », T. ALLEAU et F. BARBIER, *Actualité Chimique*, décembre 2001.
- « Les piles à méthanol direct », J.-C. DUBOIS, *Actualité Chimique*, décembre 2001.
- « Piles à combustible », J. FOULETIER, *Actualité Chimique*, mars 2002.
- « Les électrodes, témoins de l'évolution de l'électrochimie », E. MAHÉ, *Revue du Palais de la Découverte*, n° 266, mars 1999.

Transformations forcées

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

C. Le sens « spontané » d'évolution d'un système est-il prévisible ?

Le sens d'évolution d'un système chimique peut-il être inversé ?

Objectifs

Pour un même système, il est parfois possible, en inversant le sens du courant électrique, de lui imposer un sens d'évolution non spontané. Cette transformation, qualifiée de « forcée », est l'électrolyse. Si, dans un dispositif, la transformation forcée est l'inverse de la transformation spontanée, il s'agit d'un accumulateur et l'électrolyse en constitue la « charge ».

Les exemples de la respiration et de la photosynthèse permettent de faire le lien avec les sciences de la vie.

Contenus

3. Exemples de transformations forcées

- Mise en évidence expérimentale de la possibilité, dans certains cas, de changer le sens d'évolution d'un système en imposant un courant de sens inverse à celui observé lorsque le système évolue spontanément (transformation forcée).
- Réactions aux électrodes, anode et cathode.
- Application à l'électrolyse : principe et exemples d'applications courantes et industrielles.

Compétences exigibles

- Savoir que l'électrolyse est une transformation forcée.
- Connaissant le sens du courant imposé par le générateur, identifier l'électrode à laquelle se produit la réaction d'oxydation (anode) et l'électrode à laquelle se produit la réaction de réduction (cathode).

Exemples d'activités

- *Mise en évidence expérimentale de l'électrolyse sur un exemple.*
- *Applications pratiques : exemples de l'accumulateur au plomb et de l'électrolyse de la solution aqueuse de chlorure de sodium.*
- *Applications à quelques systèmes chimiques pris dans le domaine de la vie : respiration, photosynthèse, par exemple.*

Commentaires

L'objectif suivant est d'amener les élèves à envisager la possibilité d'inverser le sens d'évolution d'un système chimique et de présenter expérimentalement l'électrolyse.

Il n'est pas possible, lors d'une électrolyse, de demander aux élèves de prévoir les réactions ayant lieu aux électrodes. Cependant, étant à même d'envisager les possibilités théoriques de réactions aux électrodes (en ayant connaissance des couples oxydant / réducteur mis en jeu), l'élève peut interpréter les observations expérimentales.

Quelques applications pratiques de piles usuelles et d'électrolyse peuvent donner lieu à des activités documentaires. L'enseignant donne une présentation simplifiée des piles et de l'accumulateur au plomb. Il sensibilise les élèves aux dangers potentiels lors du démontage d'une pile ou d'un accumulateur, ainsi qu'à la récupération des piles.

La respiration et la photosynthèse sont présentées de façon simple sous l'angle des transformations spontanées et des transformations forcées, sans faire appel aux connaissances spécifiques des programmes des sciences de la vie. Ces deux phénomènes illustrent le fonctionnement de systèmes chimiques dans des milieux biologiques. L'utilisation d'une pile (transformation spontanée) comme générateur électrique pour réaliser une électrolyse (transformation forcée) permet de faire l'analogie avec le couplage en sciences de la vie.

Activités préparatoires

A. Évolution spontanée d'un système

– 50 mL d'une solution S réalisée en mélangeant 20 mL de solution de sulfate de cuivre à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 20 mL de solution de bromure de potassium à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10 mL d'eau de dibrome à environ $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Un tube en U sur support.
- Une électrode de cuivre : petite plaque de cuivre pliée dans le sens de la longueur ou assemblage très compact de tournures de cuivre pour avoir la surface de contact la plus grande possible entre électrode et solution.
- Une électrode de graphite insérée dans un bouchon de diamètre adapté à celui du tube en U.
- Un multimètre.
- Deux fils électriques.
- Deux pinces crocodiles.

Le dibrome est vendu dans des catalogues de produits chimiques en solution en kit permettant de préparer une solution de dibrome, moins délicate d'emploi que le dibrome pur. Il faut toujours le manipuler sous la hotte, même lorsqu'il est en solution, et avoir à portée une solution de soude concentrée pour détruire les déchets éventuels de dibrome.

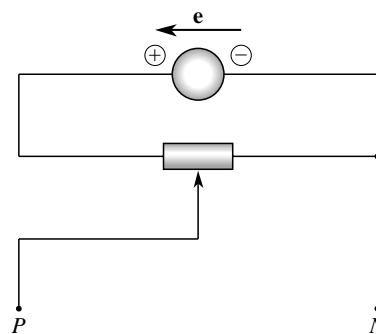
La teneur de l'eau de dibrome n'a pas besoin d'être déterminée avec précision, il suffit que la solution soit suffisamment colorée.

B. Transformation forcée

– 50 mL d'une solution S réalisée en mélangeant 20 mL de solution de sulfate de cuivre à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 20 mL de solution de bromure de potassium à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10 mL d'eau de dibrome à environ $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Un tube en U sur support.
- Une électrode de cuivre : petite plaque de cuivre pliée dans le sens de la longueur ou assemblage très compact de tournures de cuivre pour avoir la surface de contact la plus grande possible entre électrode et solution.
- Une électrode de graphite insérée dans un bouchon de diamètre adapté à celui du tube en U.
- Un multimètre.
- Trois fils électriques.
- Deux pinces crocodiles.
- Un générateur de tension continue réglable.

Si on ne dispose pas d'un générateur de tension continue réglable, réaliser un montage potentiométrique avec un générateur de tension continue fixe : un voltmètre branché entre les bornes P et N permettra de connaître la tension imposée entre les deux électrodes.



Cours

> Activité 1

- Une cuve à électrolyse à électrodes de platine.
- Un générateur de tension continue réglable.
- Un voltmètre.
- Quatre fils électriques.
- Deux tubes à essai ou deux tubes à gaz gradués.
- Un support pour les deux tubes (il peut être constitué de deux petites pinces en bois collées entre elles sur un côté et tenues à un support de burette par une noix de serrage).
- Une bûchette.
- Des allumettes.
- Une solution d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

> Activité 2

- Un tube en U et un porte-tubes.
- Deux électrodes de graphite.
- Deux pinces crocodiles.
- Un bouchon avec deux trous dont l'un est traversé par un petit tube de verre effilé (ou une pipette pasteur).
- Un tube à essai.
- Un générateur de tension continue réglable.
- Un voltmètre.
- Quatre fils électriques.
- Une solution de chlorure de sodium à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- De l'indigo.
- Phénolphaléine.
- Des allumettes.

Rechercher et expérimenter

3. Que produit l'électrolyse d'une solution de chlorure d'étain (II) ?

- Un tube en U sur support.
- Deux électrodes de graphite.
- Deux pinces crocodiles.
- Un bouchon avec deux trous dont l'un est traversé par un petit tube de verre effilé (ou une pipette pasteur).
- Un tube à essai.
- Un générateur de tension continue réglable.
- Deux fils électriques.
- Un ampèremètre.
- Des allumettes.

- Une solution de chlorure d'étain (II) à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ fortement acidifiée à l'acide chlorhydrique (jusqu'à disparition complète du trouble).
- De l'indigo.

4. Comment utiliser une électrolyse pour déterminer la constante de FARADAY ?

- Une balance électronique.
- Un bécher.
- Deux plaques de cuivre bien décapées avec un support (pour éviter qu'elles bougent et se touchent au cours de l'expérience).
- Un générateur de tension continue réglable.
- Un voltmètre.
- Un ampèremètre.
- Cinq fils électriques.
- Deux pinces crocodiles.
- Une solution de sulfate de cuivre à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Du papier ménager (type Sopal[®]) pour essuyer les électrodes à la fin de l'expérience avant la pesée.

Déroulement du chapitre

Activités préparatoires

Les deux activités préparatoires permettent d'introduire la notion de transformation forcée par opposition à transformation spontanée. Les deux systèmes mis en jeu sont identiques : on étudie l'évolution spontanée de l'un d'entre eux et on force le second à évoluer en le faisant traverser par un courant de sens inverse au courant traversant spontanément le système. Il est donc important de bien faire noter le sens de branchement de l'ampèremètre et de déduire le sens réel du courant du signe de l'intensité alors mesurée.

Les systèmes étudiés évoluent spontanément dans le sens de la réduction du dibrome et de l'oxydation du cuivre : l'expérience du tube *A* permet de le vérifier, mais surtout elle permet de repérer le sens du passage du courant qui correspond à l'évolution spontanée de ce système. Ce courant circule à l'extérieur de ce générateur de l'électrode de graphite vers l'électrode de cuivre. Les élèves doivent bien repérer le sens de branchement de l'ampèremètre de manière à pouvoir interpréter correctement ses indications. Si l'on relie la borne COM de l'ampèremètre à l'électrode de cuivre, une intensité de courant positive permet d'affirmer que le courant traverse l'ampèremètre en venant de l'électrode de graphite et en allant vers l'électrode de cuivre. Si on laisse le courant circuler pendant une vingtaine de minutes, on voit nettement que la solution est devenue bleue au voisinage de l'électrode de graphite : le dibrome a été consommé, sa couleur a disparu ; la solution n'est plus verte mais bleue.

Le générateur de tension continue est alors branché entre les électrodes du tube *B* de manière à imposer un sens du courant dans le tube *A* inverse de celui qui traversait spontanément le tube *A*.

La coloration très différente des deux branches permet ici encore de visualiser l'évolution du système : la solution a verdi, puis nettement jauni dans la branche de l'électrode de graphite prouvant la formation de dibrome dans le système au cours de la transformation.

Cours

1. Qu'est-ce qu'une transformation forcée ?

Nous avons choisi de travailler avec le système dibrome, cuivre, ions cuivre (II) et bromure, car il permet d'avoir des expériences de cours rapides et très visuelles.

L'utilisation d'une caméra vidéo ou d'une webcam peut être intéressante.

Le Groupe d'experts, dans son document d'accompagnement, propose de travailler avec le système argent, cuivre, ions cuivre (II) et argent (I).

Ce paragraphe répond aux questions posées dans les *activités préparatoires A et B*.

Les systèmes qui évoluent, lorsqu'un générateur impose le passage d'un courant inverse de celui de leur évolution spontanée peuvent être utilisés dans les accumulateurs ; ce n'est pas toujours le cas. Pour certains systèmes, la transformation forcée n'a pas le bilan inverse de celui de la transformation spontanée : le solvant peut intervenir...

Il faut prendre garde à ce que certains élèves ne généralisent pas trop !

Le *document 5* permet, conformément au programme, d'illustrer l'aspect transformation spontanée et transformation forcée dans le domaine du vivant : il est repris dans l'*exercice 15*.

2. Qu'est-ce qu'une électrolyse ?

2.1 Définitions

L'électrolyse, puis les termes d'anode et de cathode sont définis. Conformément au programme, nous avons introduit les termes d'anode et de cathode au niveau de l'électrolyse, mais ces appellations sont générales et s'appliquent également aux électrodes des piles ; de nombreuses questions sont ainsi posées au baccalauréat dans le cas des piles et des électrolyses.

Les moyens mnémotechniques pour retenir la signification des termes anode et cathode sont donnés au *document 6*.

2.2 Quantité d'électricité mise en jeu lors d'une électrolyse

Ce paragraphe reprend également ce qui a été vu au chapitre précédent relativement à la quantité d'électricité qui traverse le circuit pendant une durée donnée.

L'*exercice d'entraînement* permet de rappeler la méthode : on travaille sur l'équation de la réaction d'électrolyse et son tableau d'avancement, si nécessaire. L'équation d'une des réactions électrochimiques permet de relier la variation de la quantité d'une des espèces du système à la quantité d'électrons échangés à l'une des électrodes et, par conséquent, à la quantité d'électricité qui a traversé le circuit à l'aide du faraday.

2.3 Exemples d'électrolyses

Les deux électrolyses réalisées et analysées permettent de mettre en place la méthode d'analyse et de montrer que le solvant peut intervenir et doit être pris en compte lors de la recherche des réactions envisageables aux deux électrodes. Il faudra également mentionner que les électrodes peuvent également intervenir.

Dans le cas de l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique, on remplit les deux tubes de solutions d'acide sulfurique, puis on les ferme avec du « Scellofrais[®] » ou du Parafilm[®], on les retourne et quand les extrémités qui ont été obturées sont immergées, on enlève le film plastique à l'aide d'une pince. On place un tube sur chaque électrode.

Dans le cas de l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium, la formation de dihydrogène peut également être mise en évidence en déposant une goutte de Teepol au sommet du tube effilé : il se forme des bulles remplies de dihydrogène qui détonent lorsqu'on approche une allumette enflammée.

Quelques exemples d'applications industrielles sont donnés. Les cas d'électrolyse ignée sont mentionnés. Un exemple de préparation industrielle par électrolyse est traité dans l'*exercice d'entraînement 3*.

Rechercher et expérimenter

1. Qu'est-ce qu'un accumulateur ?

Le principe de l'accumulateur est présenté et les termes de charge et de décharge sont définis.

On peut faire remarquer que, lorsqu'un accumulateur est déchargé, le système correspondant est à l'équilibre ; la recharge de l'accumulateur revient à le forcer à évoluer hors équilibre. Lors de sa décharge, il évolue vers l'équilibre. En revanche, lorsqu'on prépare un système pour réaliser une électrolyse, la situation de départ peut être une situation déjà hors équilibre.

2. Comment fonctionne un accumulateur au plomb ?

Nous avons choisi de présenter la constitution et le fonctionnement d'un accumulateur au plomb, que l'on retrouve dans les batteries de voitures. L'*exercice 13* présente le fonctionnement d'un accumulateur nickel – cadmium.

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

1. Lors de la décharge, l'accumulateur fonctionne en générateur et peut faire circuler dans le circuit une quantité d'électricité égale à sa capacité. Lorsque l'accumulateur est déchargé, il a fait circuler dans le circuit une quantité d'électricité égale à sa capacité.

Il faut pour le recharger le forcer à évoluer dans le sens inverse de sa transformation spontanée de façon à ce qu'il soit de nouveau capable de faire circuler une quantité donnée d'électricité dans le circuit d'utilisation.

2. *Électro* : électricité ; *lyse* : destruction. L'électrolyse correspond à la décomposition d'un liquide par le passage d'un courant.

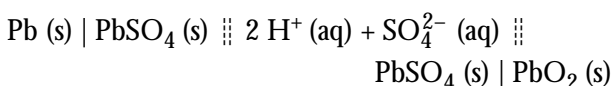
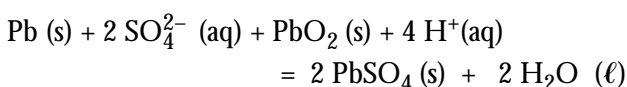
Électro : électricité ; *hodos* : chemin. L'électrode est le chemin suivi par le courant.

II. Exploitation du texte

1. L'électrode qui constitue la borne positive de l'accumulateur est celle où se produit la réaction de réduction lors du fonctionnement en générateur : c'est l'électrode de plomb recouverte de dioxyde de plomb (II).

2. L'acide sulfurique est consommé lors du fonctionnement de l'accumulateur en générateur : c'est un réactif et non un simple électrolyte. On peut déterminer l'état de charge d'un accumulateur au plomb en déterminant sa teneur en acide sulfurique, ce qui peut être fait en mesurant la densité du liquide qu'il contient.

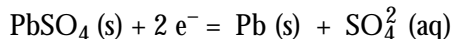
3. L'accumulateur fonctionne en générateur lors de sa décharge ; l'équation de sa réaction de fonctionnement est celle donnée par le bilan des deux équations (1) et (2) :



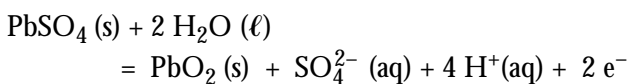
L'électrode de plomb recouverte de dioxyde de plomb est le siège d'une réduction : c'est la cathode.

4. Les réactions électrochimiques qui ont lieu lors de la charge ont les équations inverses de celles qui ont lieu lors de la charge :

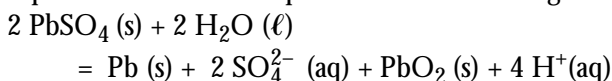
– à la cathode :



– à l'anode :



Équation de la réaction qui a lieu lors de la charge :

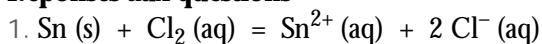


3. Que produit l'électrolyse d'une solution de chlorure d'étain (II) ?

La formation de dihydrogène peut également être mise en évidence en déposant une goutte de Teepol au sommet du tube effilé : il se forme des bulles remplies de dihydrogène qui détonent lorsqu'on approche une allumette enflammée.

Il faut faire repérer le sens du courant imposé par le générateur, puis faire supprimer le générateur, brancher un ampèremètre entre les deux électrodes de graphite : on observe un courant d'intensité faible. Bien faire repérer le sens de branchement de l'ampèremètre : le sens de ce courant est l'inverse de celui imposé par le générateur dans la première phase de la manipulation.

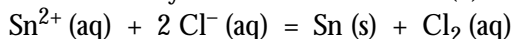
Réponses aux questions



2. Espèces présentes initialement : $\text{Sn}^{2+} \text{ (aq)}$, $\text{Cl}^- \text{ (aq)}$, $\text{H}^+ \text{ (aq)}$, $\text{H}_2\text{O (l)}$ et C (s) .

- a. (1) $2 \text{Cl}^- (\text{aq}) = \text{Cl}_2 (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$
 (2) $2 \text{H}_2\text{O} (\ell) = \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^-$
 b. (3) $\text{Sn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Sn} (\text{s})$
 (4) $2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 (\text{g})$

3. Réactions ayant effectivement lieu : (1) et (3).



Le système ne semble pas évoluer tant que le générateur de tension continue n'est pas branché. Le générateur, en imposant le passage d'un courant continu dans le système, force ce système à évoluer de façon notable.

4. Le sens du courant alors observé est opposé au sens du courant imposé précédemment par le générateur de tension continue : il va, à l'extérieur du tube en U, de l'électrode de graphite nue vers l'électrode de graphite recouverte d'arborescences d'étain métallique. Il correspondrait donc à une évolution spontanée du système selon la réaction d'équation :



4. Comment utiliser une électrolyse pour déterminer la constante de FARADAY ?

L'intensité du courant varie assez peu au cours de l'expérience, elle est de l'ordre de 300 mA ; aussi, les élèves pourront-ils, en contrôlant de temps en temps, rédiger les réponses aux questions posées dans le T.P. pendant la durée de l'expérience.

Ils doivent essayer soigneusement les électrodes avec du papier ménage en fin d'expérience avant de les peser : le dépôt sur la cathode adhère bien.

Avec la précision des balances utilisées, ils peuvent trouver des variations de masse qui ne sont pas rigoureusement égales : il suffit alors de prendre la valeur moyenne des deux mesures. Cela est présenté dans l'exercice 9.

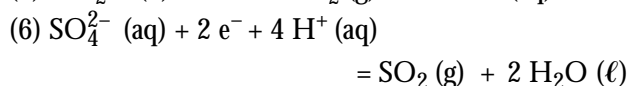
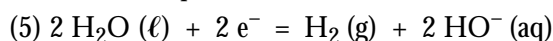
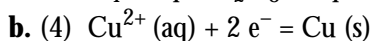
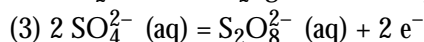
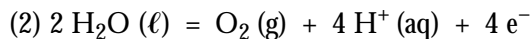
On aurait pu aussi réaliser l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, comme le propose le Groupe d'experts dans le document d'accompagnement. La mesure du volume de dihydrogène dégagé, une fois ramené dans les conditions de pression de la salle de T.P., permet de déterminer la constante de FARADAY ou de comparer valeurs théoriques prévues et valeurs expérimentales. Cependant, dans ce genre de détermination, on néglige toujours la pression de vapeur de l'eau, ce qui est une approximation. L'exercice 6 des exercices complémentaires présente ce type de détermination expérimentale. La préparation des tubes est décrite dans le *paragraphe 2* du cours ci-dessus, le matériel est celui de l'*activité 1*, en rajoutant un ampèremètre branché en série avec la cuve à électrolyse.

Réponses aux questions

1. $\text{Cu} (\text{s})$, $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$, $\text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{O} (\ell)$.

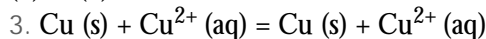
Donner aux élèves les couples relatifs aux ions sulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-} (\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$ et $\text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) / \text{SO}_2 (\text{g})$) si on veut qu'ils envisagent les réactions correspondantes.

- a. (1) $\text{Cu} (\text{s}) = \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$



2. $\Delta m_A < 0$ et $\Delta m_C > 0$ avec $\Delta m_A \approx -\Delta m_C$.

Les réactions qui se produisent sont donc les réactions (1) et (4).



La concentration en ions cuivre (II) de la solution ne varie pas au cours de l'électrolyse.

4. $Q = I \cdot \Delta t$

5. D'après l'équation de l'électrolyse :

$n_A (\text{Cu}) = n_{0A} (\text{Cu}) - x$, soit $\Delta n_A (\text{Cu}) = -x$;

et $n_C (\text{Cu}) = n_{0C} (\text{Cu}) - x$, soit $\Delta n_C (\text{Cu}) = x$.

D'après l'équation des réactions électrochimiques :

$n(\text{e}^-) = 2x = \frac{Q}{F}$, soit $x = \frac{Q}{2F}$.

Par suite : $\Delta m_A = \Delta n_A (\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = -x \cdot M(\text{Cu})$

$\Delta m_A = -\frac{I \cdot \Delta t \cdot M(\text{Cu})}{2F} = -\Delta m_C$.

D'où :

$F = -\frac{I \cdot \Delta t \cdot M(\text{Cu})}{2 \cdot \Delta m_A}$ ou $F = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M(\text{Cu})}{2 \cdot \Delta m_C}$.

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

1. 1.

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2}{[\text{Cl}_2]} = \frac{0,1 \times 0,2^2}{0,001} = 4.$$

2. a. $Q_{r,f}(A) = K$; A est en équilibre chimique.

b. $Q_{r,i}(A) < K$ et $Q_{r,f}(A) = K$; A a évolué spontanément dans le sens direct de l'équation.

$Q_{r,f}(B) < Q_{r,i}(B) < K$; B a subi une transformation forcée.

2. • *Expérience (a) :*

Électrode reliée à la borne positive du générateur : anode.

Électrode reliée à la borne négative du générateur : cathode.

Le courant sort de la borne positive du générateur.

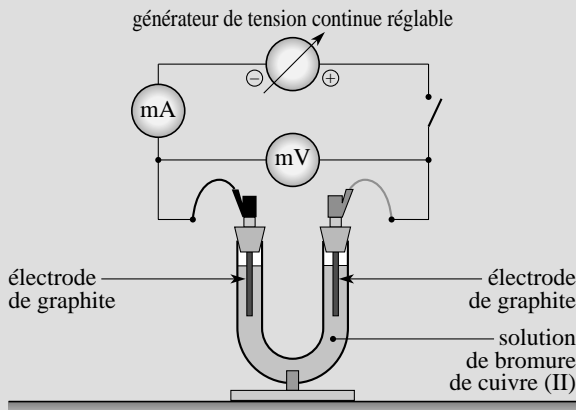
• *Expérience (b) :*

Électrode de fer : anode.

Électrode de cuivre : cathode.

Le courant sort de la pile par l'électrode de cuivre.

3. 1.



2. a. À l'anode, réactions δ) et ϵ) ;

b. À la cathode, réactions α) et γ).

3. Relation b.

Exercices

1. 1. $\text{Cu (s)} + \text{Cl}_2 \text{(aq)} = \text{Cu}^{2+} \text{(aq)} + 2 \text{Cl}^- \text{(aq)}$

$$2. Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2}{[\text{Cl}_2]} = 0,58 ;$$

$Q_{r,i} < K$: évolution spontanée dans le sens direct de l'équation.

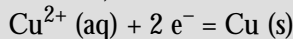
3. a. $\text{Cu (s)} = \text{Cu}^{2+} \text{(aq)} + 2 \text{e}^-$: oxydation.

b. $\text{Cl}_2 \text{(aq)} + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cl}^- \text{(aq)}$: réduction.

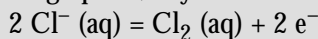
c. Les électrons traversent l'ampèremètre de l'électrode de cuivre vers celle de graphite. Le courant le traverse en sens inverse. L'ampèremètre a été branché de façon à ce que sa borne mA soit reliée à l'électrode de graphite.

4. Les électrons traversent l'ampèremètre de l'électrode de graphite vers l'électrode de cuivre.

À l'électrode de cuivre, réduction :



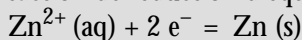
À l'électrode de graphite, oxydation :



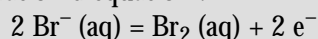
$Q_{r,i} < K$ et évolution dans le sens inverse de l'équation : transformation forcée.

2. 1. $\text{Zn (s)} + \text{Br}_2 \text{(aq)} = \text{Zn}^{2+} \text{(aq)} + 2 \text{Br}^- \text{(aq)}$

2. a. Le courant imposé sort du système considéré par l'électrode de zinc, les électrons arrivent à cette électrode ; la réaction qui se produit à l'électrode de zinc est une réaction de réduction d'équation :



b. La réaction qui se produit à l'électrode de graphite est une oxydation d'équation :



c. Le sens d'évolution du système considéré est inverse du sens de l'équation écrite à la question 1. Il est l'inverse du sens de la transformation spontanée prévue. En effet :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Br}^-]^2}{[\text{Br}_2]} = 4 ; Q_{r,i} < K : \text{évolution spontanée dans le sens direct de l'équation.}$$

Le système est forcé à évoluer dans le sens inverse par le générateur de tension continue.

3. 1. $2 \text{Cl}^- \text{(aq)} = \text{Cl}_2 \text{(g)} + 2 \text{e}^-$

$\text{Fe}^{3+} \text{(aq)} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} \text{(aq)}$

2. D'après l'équation de la réaction d'oxydation :

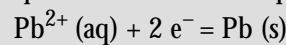
$$n(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{e}^-)}{2} = \frac{V(\text{Cl}_2)}{V_m}$$

$$\text{Or, } n(\text{e}^-) = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \Delta t}{F}$$

$$\text{D'où : } I = \frac{2F \cdot V(\text{Cl}_2)}{\Delta t \cdot V_m} = 0,32 \text{ A.}$$

4. 1. Par définition, l'intensité du courant étant maintenue constante : $Q = I \cdot \Delta t = 1,8 \text{ kC}$.

2. Le dépôt de plomb se fait selon l'équation :

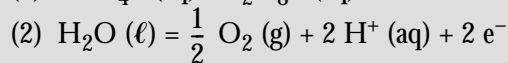
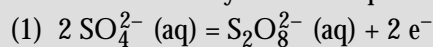


La quantité $n(\text{Pb})$ de plomb formé peut donc se relier à la quantité d'électrons échangés à l'électrode :

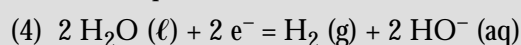
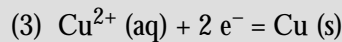
$$n(\text{Pb}) = \frac{n(\text{e}^-)}{2}$$

$$\text{D'où : } m(\text{Pb}) = \frac{Q \cdot M(\text{Pb})}{2F} = 1,9 \text{ g.}$$

5. 1. Les réactions susceptibles de se produire à l'anode sont des oxydations d'équation :

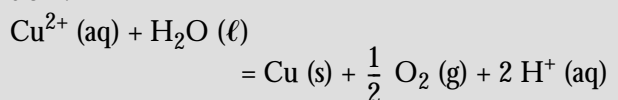


2. Les réactions susceptibles de se produire à la cathode sont des réductions d'équation :

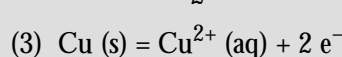
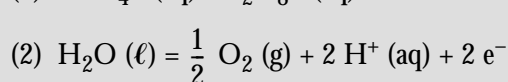
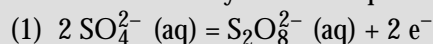


3. L'anode est reliée à la borne positive du générateur, car les électrons quittent cette électrode et le courant entre donc dans le système par cette électrode.

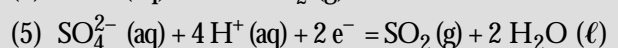
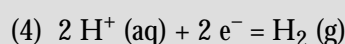
4. Le dépôt rougeâtre est constitué de cuivre formé selon l'équation (3), le gaz qui se dégage est du dioxygène formé selon l'équation (2) ; d'où l'équation :



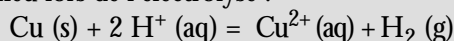
6. 1. Les réactions susceptibles de se produire à l'anode sont des oxydations d'équation :



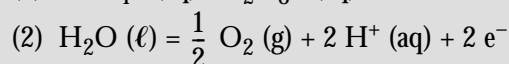
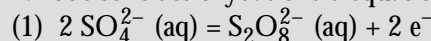
2. Les réactions susceptibles de se produire à la cathode sont des réductions d'équation :



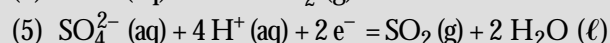
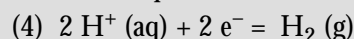
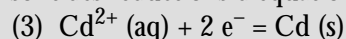
3. Du dihydrogène apparaît à la cathode selon l'équation (4) et la solution bleuit au voisinage de l'anode du fait de la formation d'ions cuivre (II) selon l'équation (3). D'où l'équation de la réaction qui a lieu lors de l'électrolyse :



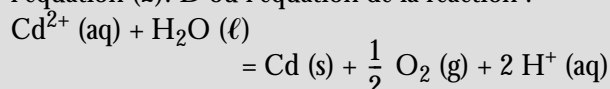
7. 1. Les réactions susceptibles de se produire à l'anode sont des oxydations d'équation :



Les réactions susceptibles de se produire à la cathode sont des réductions d'équation :



2. Le métal qui se dépose à la cathode ne peut être que du cadmium formé selon l'équation (3) et le gaz qui apparaît à l'anode est du dioxygène formé selon l'équation (2). D'où l'équation de la réaction :



3. D'après l'équation de la réaction (3), la quantité $n(\text{Cd})$ de cadmium formé peut être reliée à la quantité $n(\text{e}^-)$ d'électrons échangés à l'une des électrodes :

$$n(\text{Cd}) = \frac{n(\text{e}^-)}{2}.$$

$$\text{Or, } n(\text{e}^-) = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \Delta t}{F}.$$

$$\text{D'où : } m(\text{Cd}) = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M(\text{Cd})}{2F}$$

$$m(\text{Cd}) = 25,0 \times 10^3 \times 12 \times 3\,600 \times \frac{112,4}{2 \times 9,65 \times 10^4} = 6,29 \times 10^5 \text{ g} = 629 \text{ kg}.$$

4. D'après l'équation de l'électrolyse établie à la question 2. :

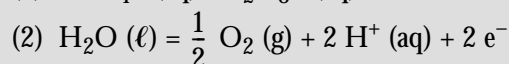
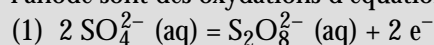
$$n(\text{Cd}) = \frac{n(\text{O}_2)}{1/2} = 2 n(\text{O}_2);$$

$$\text{d'où : } n(\text{O}_2) = \frac{I \cdot \Delta t}{4F};$$

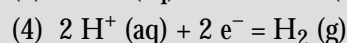
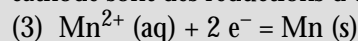
$$\text{et : } V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \cdot V_m = \frac{I \cdot \Delta t \cdot V_m}{4F}$$

$$V(\text{O}_2) = 25,0 \times 10^3 \times 12 \times 3\,600 \times \frac{24}{4 \times 9,65 \times 10^4} = 6,7 \times 10^4 \text{ L}$$

8. 1. Les réactions susceptibles de se produire à l'anode sont des oxydations d'équation :

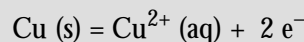


2. Les réactions susceptibles de se produire à la cathode sont des réductions d'équation :

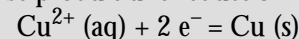


3. Le métal qui se dépose à la cathode ne peut être que du manganèse formé selon l'équation (3) et le gaz qui apparaît à la cathode est du dihydrogène formé selon l'équation (4) ; le gaz qui apparaît à l'anode est du dioxygène formé selon l'équation (2). On ne peut déduire la masse de manganèse formé de la quantité d'électricité qui a circulé, car deux réactions se produisent simultanément à la cathode.

9. 1. **a.** À l'anode se produit une oxydation d'équation :



À la cathode se produit une réduction d'équation :



b. Cette électrolyse est dite à anode soluble, car le cuivre métallique constituant l'anode est consommé au cours de l'électrolyse et l'anode diminue.

2. Par définition :

$$Q = I \cdot \Delta t = 311 \times 10^{-3} \times 30 \times 60 = 5,6 \times 10^2 \text{ C}.$$

3. **a.** α) La quantité de cuivre qui a été consommée à l'anode vaut :

$$n_a = - \frac{\Delta m_a}{M} = \frac{0,18}{63,5} = 2,8 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

β) La quantité de cuivre qui s'est déposée à la cathode vaut :

$$n_c = - \frac{\Delta m_c}{M} = \frac{0,19}{63,5} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

b. Soit n la valeur moyenne de ces deux quantités :

$$n = 2,9 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

D'après les équations des réactions aux électrodes :

$$n = \frac{n(\text{e}^-)}{2} = \frac{Q}{2F};$$

$$\text{d'où : } F = \frac{Q}{2n} = 9,6 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

10. 1. L'affirmation **a.** est vraie et la **b.** est fausse, c'est le générateur de tension continue branché aux bornes du système qui le force à évoluer en sens inverse de son sens d'évolution spontanée.

2. C'est l'affirmation **b.** qui est vraie, car on réalise le cuivrage du flan par un dépôt de cuivre métallique sur la rondelle d'acier.

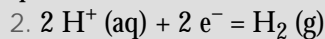
3. **b.** Cette rondelle est reliée à la borne négative du générateur de tension continue, car elle est le siège d'une réduction et les électrons doivent lui parvenir. Le courant doit donc sortir de l'électrolyseur par la rondelle et y entrer par l'autre électrode.

4. **b.** Ce flan, siège d'une réaction de réduction, constitue donc la cathode de l'électrolyseur.

5. Pour maintenir constante la concentration en ions cuivre (II) Cu^{2+} dans l'électrolyte, on place une électrode de cuivre à l'anode ; le cuivre de cette électrode va être oxydé et va libérer des ions cuivre (II) en quantité égale à la quantité d'ions cuivre (II) réduits à la cathode pendant une durée donnée.

L'affirmation **c.** est fausse, l'addition d'eau ne ferait que diluer la solution et diminuer encore la concentration en ions cuivre (II).

11. I. 1. La réaction qui a lieu dans l'électrolyseur n'est pas une réaction spontanée ; c'est le générateur branché entre les deux électrodes qui force le système à évoluer dans le sens inverse de son sens d'évolution spontanée.



3. Le dihydrogène se dégage à la cathode puisqu'il est formé par réduction des ions hydrogène.

4. Cette électrode est branchée à la borne négative du générateur puisque les électrons doivent y arriver et le courant doit sortir de l'électrolyseur par cette électrode.

II. 1. $n(\text{H}_2) = x$.

2. $n_e = 2x$.

3. $n_e = \frac{Q}{F} = 2x$. D'où : $Q = 2x \cdot F$.

4. $Q = 2x \cdot F = 2 \cdot n(\text{H}_2) \cdot F = I \cdot (t - t_0)$.

D'où : $I = \frac{2F \cdot n(\text{H}_2)}{(t - t_0)}$

5. Avec $n(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_m}$, il vient :

$$I = \frac{2F \cdot V(\text{H}_2)}{V_m \cdot (t - t_0)} = \frac{2 \times 9,65 \times 10^4 \times 5 \times 10^3}{25 \times 3\,600}$$

$I = 10,7 \times 10^3 \text{ A} = 11 \text{ kA}$.

12. I. 1. Les deux couples oxydant / réducteur mis en jeu dans l'équation (1) sont :



2. L'espèce chimique oxydée est l'ion chlorure : $\text{Cl}^- (\text{aq})$.

3. L'oxydation se produit à l'électrode B, car les électrons partent de cette électrode et le courant entre dans l'électrolyseur par cette électrode. Le gaz qui se dégage à cette électrode est le dichlore puisqu'il est obtenu par oxydation des ions chlorure.

II. 1. **a.** Voir le tableau à la fin des corrigés.

b. D'après le tableau d'avancement établi :

$n(\text{e}^-) = 2x = 2n_1(\text{Cl}_2)$.

2. D'après l'équation (2) : $n(\text{ClO}^-) = n_2(\text{Cl}_2)$.

3. La transformation associée à l'équation (2) étant supposée totale et rapide : $n_2(\text{Cl}_2) = n_1(\text{Cl}_2)$.

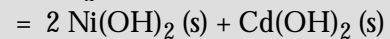
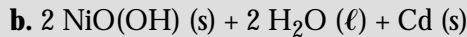
D'où : $n(\text{e}^-) = 2n_1(\text{Cl}_2) = 2n_2(\text{Cl}_2) = 2n(\text{ClO}^-)$.

$$4. n(\text{ClO}^-) = \frac{n(\text{e}^-)}{2} = \frac{Q}{2F} = \frac{I \cdot \Delta t}{2N_A \cdot e}$$

$$= \frac{20 \times 3\,600}{2 \times 10^5} \approx 0,36 \text{ mol.}$$

13. 1. La borne positive de ce générateur est constituée par l'électrode à laquelle se produit la réduction, c'est-à-dire l'électrode recouverte de $\text{NiO}(\text{OH})(\text{s})$.

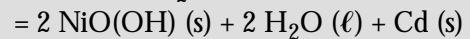
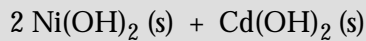
2. **a.** Les couples mis en jeu dans cet accumulateur sont :



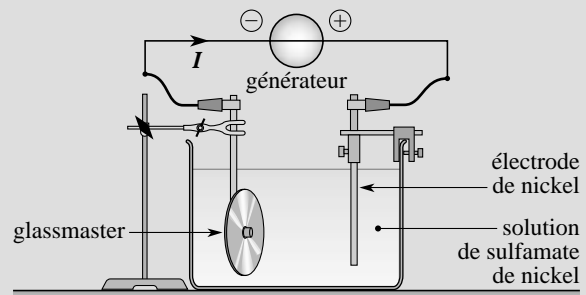
3. Le nickel est l'électrode qui assure la jonction électrique avec le milieu extérieur.

4. La borne positive d'un générateur de tension continue doit être reliée à l'électrode de nickel pour recharger cet accumulateur.

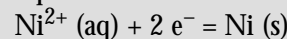
b. Équation de la réaction traduisant la charge de l'accumulateur :



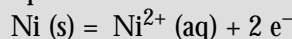
14. 1.



2. Le glassmaster constitue la cathode, il s'y produit la réduction d'équation :



L'électrode de nickel constitue l'anode, il s'y produit l'oxydation d'équation :



3. **a.** Le « père » étant un cylindre de diamètre d et de hauteur e , sa masse est égale à :

$$m = \rho \cdot V = \rho \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot e;$$

soit : $m = 8,90 \times \pi \times 11,5^2 \times 3,05 \times 10^{-2} = 113 \text{ g}$.

b. $n(\text{Ni}) = \frac{m}{M(\text{Ni})} = \frac{113}{58,7} = 1,92 \text{ mol}$.

4. D'après l'équation de la réaction de réduction :

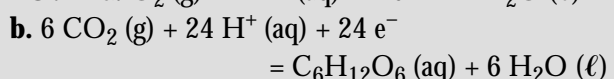
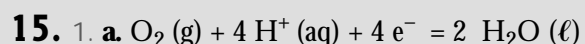
$$n(\text{Ni}) = \frac{n(\text{e}^-)}{2}.$$

Or, $n(\text{e}^-) = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \Delta t}{F}$.

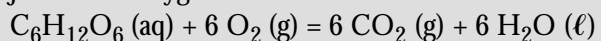
D'où : $n(\text{Ni}) = \frac{I \cdot \Delta t}{2F}$;

soit : $I = \frac{2F \cdot n(\text{Ni})}{\Delta t} = \frac{2e \cdot N_A \cdot n(\text{Ni})}{\Delta t}$;

$$I = \frac{2 \times 9,65 \times 10^4 \times 1,92}{(2 \times 3\,600)} = 51,5 \text{ A}.$$



2. Lors de la respiration des cellules, l'oxydant mis en jeu est le dioxygène.



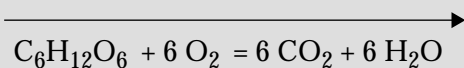
3. Le glucose fait partie des molécules organiques alors que le dioxyde de carbone n'en fait pas partie et est considéré comme une molécule minérale.

4. Une fermentation désigne la transformation d'une substance sous l'influence d'enzymes produites par des micro-organismes.

5. La photosynthèse est une transformation qui se fait dans le sens inverse de celui de la respiration, qui est une transformation spontanée : c'est donc une transformation forcée. C'est la lumière qui fournit l'énergie nécessaire à l'évolution forcée du système.

6.

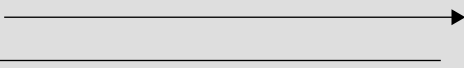
Évolution spontanée : respiration



En présence de lumière, évolution forcée : photosynthèse

Analogie avec le fonctionnement d'un accumulateur :

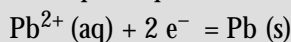
Évolution spontanée : décharge



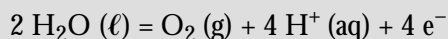
Évolution forcée : charge, lorsqu'un générateur de tension continue convenablement branché fournit l'énergie nécessaire

16. I. 1. C'est une réaction de réduction qui se produit à la cathode. Les électrons doivent entrer dans le système électrochimique par la cathode, le courant doit donc sortir du système par la cathode qui est donc reliée à la borne négative du générateur.

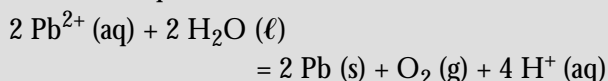
2. Le dépôt qui se produit sur l'électrode de plomb ne peut être qu'un dépôt de plomb métallique selon :



L'électrode de plomb constitue la cathode ; l'électrode de graphite constitue donc l'anode, il s'y produit une réaction d'oxydation, celle de l'eau en dioxygène selon :



3. L'équation de la réaction qui se produit lors de l'électrolyse se déduit des équations de réactions électrochimiques :



4. **a.** Par définition, $Q = n(\text{e}^-) \cdot F$.

Or, l'équation de la réaction de réduction qui a lieu à la cathode permet de relier la quantité de plomb formé à la quantité d'électrons échangés à une

$$\text{électrode : } n(\text{Pb}) = \frac{n(\text{e}^-)}{2}.$$

$$\text{D'où : } Q = 2n(\text{Pb}) \cdot F = \frac{2m(\text{Pb}) \cdot F}{M(\text{Pb})} = 2,0 \times 10^3 \text{ C.}$$

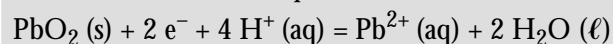
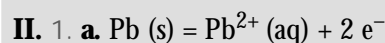
b. L'équation de l'électrolyse permet de relier la quantité de plomb formé à la quantité de dioxygène

$$\text{dégagé : } \frac{n(\text{Pb})}{2} = n(\text{O}_2) ;$$

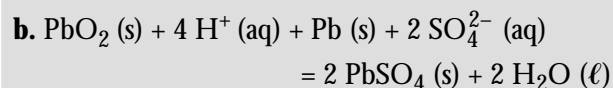
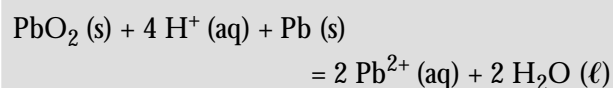
$$\text{d'où : } V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \cdot V_m = \frac{m(\text{Pb}) \cdot V_m}{2M(\text{Pb})} = 0,13 \text{ L.}$$

c. Si l'intensité I du courant a été maintenue constante et égale à I : $Q = I \cdot \Delta t$;

$$\text{par suite : } \Delta t = \frac{Q}{I} = 9,8 \times 10^3 \text{ s} = 2,7 \text{ h.}$$



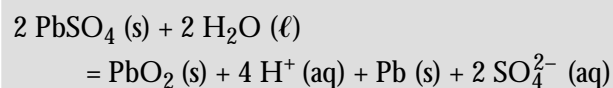
D'où l'équation de la réaction traduisant le fonctionnement de l'accumulateur en générateur :



2. **a.** Pour recharger l'accumulateur, il faut faire subir au système électrochimique qui le constitue une transformation forcée et donc le faire évoluer dans le sens inverse de son sens d'évolution spontanée. Pour cela, il faut le brancher aux bornes d'un générateur qui va lui imposer un sens de courant inverse de celui que l'accumulateur fait circuler lorsqu'il fonctionne en générateur.

La borne positive du générateur doit donc être reliée à l'électrode de plomb recouverte de dioxyde de plomb et sa borne négative à l'électrode de plomb.

b. L'équation de la réaction qui se produit lors de la charge de l'accumulateur est l'inverse de celle traduisant la décharge de l'accumulateur :



c. Après une décharge complète, la quantité d'électricité minimale qui doit traverser l'accumulateur au cours de sa charge est égale à sa capacité, c'est-à-dire 400 kC.

d. En reprenant ce qui a été fait dans la partie précédente, il vient : $Q = \frac{2m(\text{Pb}) \cdot F}{M(\text{Pb})}$.

$$\text{Soit : } m(\text{Pb}) = \frac{Q \cdot M(\text{Pb})}{2F} = \frac{400 \times 10^3 \times 207,2}{2 \times 9,65 \times 10^4} \\ = 429 \text{ g.}$$

12. II. 1. a.

État	Avancement	$2\text{H}_2\text{O} (\ell) + 2 \text{Cl}^- (\text{aq}) = \text{H}_2 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{HO}^- (\text{aq})$					Quantité d'électrons échangés (en mol)
état initial	0	excès	$n(\text{Cl}^-)_i$	0	0	0	0
état en cours de transformation	x	excès	$n(\text{Cl}^-)_i - 2x$	x	x	$2x$	$2x$
état final	x_f	excès	$n(\text{Cl}^-)_i - 2x_f$	x_f	x_f	$2x_f$	$2x_f$

Exercices complémentaires

Énoncés

1. Q.C.M.

Pour chaque question, indiquer la (ou les) bonne(s) réponse(s) :

- L'électrolyse d'un système est une transformation :
 - spontanée ;
 - forcée ;
 - qui nécessite de l'énergie.
- Lors d'une électrolyse :
 - le solvant peut être mis en jeu ;
 - les électrodes peuvent être mises en jeu ;
 - le sens du courant est imposé par le générateur.
- La transformation forcée est toujours l'inverse de la transformation spontanée :
 - dans un accumulateur ;
 - pour tous les systèmes chimiques ;
 - lors d'une électrolyse.

2. L'électrolyse

Compléter les phrases suivantes :

L'électrolyse est une transformation ... (1)..., c'est le ... (2)... qui impose le sens du courant. Ce sens est ... (3)... de celui qui traverse le système lors de son évolution spontanée.

... (4)... est l'électrode à laquelle se produit une oxydation et ... (5)... est l'électrode à laquelle se produit une réduction. Lors d'une électrolyse, la nature des réactions qui ont lieu à la surface des ... (6)... ne peut pas toujours être prévue ; en effet, le ... (7)... et les ... (8)... peuvent intervenir dans le bilan.

3. Solution de chlorure d'étain (II)

1. Écrire, avec un nombre stoechiométrique égal à 1 pour l'étain, l'équation de la réaction qui peut se produire entre l'étain et le dichlore en solution.

La constante d'équilibre associée vaut $K = 7 \times 10^{50}$.

2. Comment évoluerait spontanément un système constitué en ajoutant de la grenaille d'étain à un mélange de 10,0 mL de solution de chlorure d'étain (II), $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$, à $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10,0 mL de solution de dichlore à $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? Justifier la réponse.

3. On remplit un tube en U avec une solution acidifiée de chlorure d'étain (II), on introduit une électrode de graphite dans chacune des branches du tube en U et on les relie à un générateur de tension continue.

a. À quelle borne du générateur de tension continue, l'anode est-elle reliée ?

b. Faire l'inventaire des espèces présentes dans ce système.

c. Écrire l'équation des réactions pouvant se produire :
 α) à l'anode ;
 β) à la cathode.

4. On observe alors des arborescences métalliques qui grandissent à la surface de l'électrode de graphite reliée à la borne négative du générateur. Du dichlore se forme à l'autre électrode.

a. Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu lors de l'électrolyse.

b. Que peut-on dire de l'évolution du système considéré lors de cette électrolyse ?

Données : couples oxydant / réducteur :

$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Sn}(\text{s})$; $\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) / \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$;

$\text{Cl}_2(\text{aq}) / \text{Cl}^-(\text{aq})$; $\text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{H}_2(\text{g})$; $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$.

Les électrodes sont inattaquables.

4. Électrolyse d'une solution de nitrate d'argent

On réalise l'électrolyse d'une solution de nitrate d'argent avec des électrodes inattaquables en graphite. On observe à l'anode l'oxydation de l'eau en dioxygène et à la cathode un dépôt d'argent.

1. Écrire les équations des réactions qui se produisent aux électrodes. En déduire un bilan de cette électrolyse.

2. L'électrolyse dure 15 minutes, l'intensité du courant étant maintenue constant et égale à $I = 0,080 \text{ A}$.

a. Quelle est la quantité d'électricité qui a alors traversé l'électrolyseur ?

b. Quelle est la quantité d'argent déposé à la cathode ? En déduire la masse de ce dépôt.

c. Quelle est la quantité de gaz qui s'est formé à l'anode ?

Donnée : constante de FARADAY :

$F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5. Électrolyse d'une solution de nitrate de plomb (II)

On réalise l'électrolyse d'une solution de nitrate de plomb (II), $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq})$, en branchant un générateur de tension continue entre une cathode de plomb et une anode en graphite.

1. De quelle nature est la réaction qui se produit à la cathode ? À quelle borne du générateur de tension continue l'électrode de plomb est-elle reliée ?

2. **a.** Faire l'inventaire des espèces présentes dans ce système.

b. Écrire l'équation des réactions pouvant se produire : α) à l'anode ; β) à la cathode.

3. Il se produit un dépôt métallique sur l'une des électrodes et un dégagement gazeux de dioxygène sur l'autre. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors de l'électrolyse.

4. À la fin de l'expérience, la masse de l'électrode de plomb a augmenté de 1,90 g.

a. Quelle est la quantité d'électricité qui a été nécessaire pour réaliser ce dépôt ?

b. Quel est le volume de gaz qui a été obtenu à l'autre électrode ?

c. Quelle a été la durée de l'expérience si l'intensité du courant imposé a été maintenue constante et égale à 0,25 A ?

Données : couples oxydant / réducteur :

$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) / \text{Pb}(\text{s}) ; \text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{H}_2(\text{g}) ; \text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$.

Les ions nitrate et le graphite ne participent pas aux réactions électrochimiques.

$F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;

volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience : $V_m = 25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6. Détermination de la constante de FARADAY

On effectue l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les électrodes utilisées sont en platine. Il se produit un dégagement de dihydrogène à une électrode et un dégagement de dioxygène à l'autre électrode.

1. Quel gaz se forme à l'anode ? Écrire l'équation de sa réaction de formation.

2. Écrire l'équation de formation de l'autre gaz. En déduire le bilan de cette électrolyse.

3. L'électrolyse a duré 12 min et 13 s. L'intensité du courant traversant l'électrolyseur a été maintenue constante et égale à 130 mA. Il s'est formé 13,0 mL de dihydrogène sous la pression $P = 1\,000 \text{ hPa}$ et à la température de 22°C .

a. Quelle quantité d'électricité a traversé l'électrolyseur ?

b. Quelle est la quantité de dihydrogène qui a été formée dans ces conditions ?

c. Déduire de ces mesures une valeur de la constante de FARADAY.

Donnée :

constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ unités SI}$.

7. Aluminium anodisé

Au contact de l'air, le métal aluminium se couvre spontanément d'une couche d'oxyde d'aluminium (III) Al_2O_3 qui le protège d'une attaque ultérieure. Pour améliorer cette protection, on provoque la croissance de la couche d'oxyde par électrolyse.

1. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction relative au couple $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) / \text{Al}(\text{s})$.

2. Pour réaliser cette opération, on immerge, dans une solution concentrée d'acide sulfurique, la plaque d'aluminium et une électrode inattaquable. On relie les deux électrodes à un générateur de tension continue. À quelle borne du générateur faut-il relier la plaque d'aluminium ?

3. La plaque a une surface $S = 1,0 \text{ dm}^2$. L'intensité du courant imposé est maintenue constante et égale à 1,0 A. Quelle est l'épaisseur de la couche d'alumine obtenue après 10 minutes d'électrolyse ?

Donnée : masse volumique de l'oxyde d'aluminium : $\mu = 3,16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

8. Accumulateur au plomb

Dans les sous-marins à propulsion classique, les accumulateurs au plomb sont utilisés comme générateurs. Ils sont constitués de deux électrodes de plomb dont l'une est recouverte de dioxyde de plomb, qui plongent dans une solution concentrée d'acide sulfurique. Leur capacité est de $4,3 \times 10^8 \text{ C}$.

1. Les couples mis en jeu sont les couples :

$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) / \text{Pb}(\text{s})$ et $\text{PbO}_2(\text{s}) / \text{Pb}^{2+}(\text{aq})$.

Écrire les demi-équations d'oxydoréduction relatives à ces couples.

2. Lors du fonctionnement en générateur, le plomb et le dioxyde de plomb sont consommés.

a. En déduire les équations des réactions qui se produisent aux électrodes et l'équation de la réaction de fonctionnement de l'accumulateur.

b. En fait, il se forme dans ces conditions du sulfate de plomb (II) $\text{PbSO}_4(\text{s})$ et non des ions plomb (II). Donner alors l'équation de la réaction de fonctionnement correspondante.

3. **a.** Que faut-il faire pour recharger ces accumulateurs ? Comment brancher les générateurs de tension continue ?

b. Donner l'équation traduisant la recharge d'un tel accumulateur.

c. Quelle est la quantité d'électricité minimale qui doit alors traverser un tel accumulateur pour le recharger ?

d. Quelle est l'augmentation correspondante de la masse de l'électrode de plomb ?

Donnée : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

9. Transformation spontanée ou forcée

Le dibrome en solution aqueuse peut oxyder l'argent pour donner des ions argent et bromure sous forme de précipité de bromure d'argent $\text{AgBr}(\text{s})$.

1. Écrire l'équation de la réaction avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles. La

constante d'équilibre qui lui est associée vaut $K = 1,0 \times 10^{34}$ à 25°C .

2. Comment évolue un système constitué de dibrome en solution et d'argent ?

3. L'émulsion photographique d'une pellicule est constituée de cristaux de bromure d'argent dispersés dans de la gélatine. Lors de la prise d'une photographie, un ion bromure perd un électron sous l'action de la lumière ; cet électron est capté par un ion argent pour donner un atome d'argent. Le regroupement des atomes correspondants conduit à l'image latente.

a. Pourquoi l'oxydation des ions bromure est-elle une transformation forcée ? D'où provient l'énergie nécessaire pour forcer ce système à évoluer ?

b. De quelle nature est la réaction qui met en jeu les ions argent ?

10. Électrodéposition du nickel

1. On veut recouvrir de nickel un objet en cuivre. Écrire l'équation de la réaction entre les ions nickel (II) et le cuivre avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles. La constante d'équilibre associée à cette équation vaut $K = 4,8 \times 10^{-20}$ à 25°C .

2. Peut-on recouvrir de nickel un objet en cuivre en l'immergeant dans une solution de chlorure de nickel (II) à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? Justifier.

3. Cette opération se fait par électrolyse. Faire un schéma détaillé du montage qu'il faut réaliser. L'autre électrode utilisée est en nickel.

4. On dépose sur une plaque de cuivre, de surface totale immergée égale à $S = 350 \text{ cm}^2$, une couche de nickel d'épaisseur $e = 20 \mu\text{m}$.

a. Quelle est la masse de nickel déposée ?

b. Quelle quantité d'électricité doit traverser l'électrolyseur pour cela ?

c. Quelle a été la durée de l'électrolyse réalisée avec un courant d'intensité constante et égale à $I = 2,0 \text{ A}$?

Données : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;

masse volumique du nickel : $\mu = 8,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

11. Électrolyse d'une solution d'iodure de potassium

On introduit dans un tube en U une solution d'iodure de potassium à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On plonge une électrode de graphite dans chaque branche du tube. On les relie à un générateur de tension continue réglable. On ferme l'interrupteur en déclenchant le chronomètre et on règle très rapidement l'intensité du courant à $I = 10,0 \text{ mA}$. Cette intensité est maintenue constante tout au long de l'électrolyse. On constate un brunissement de la solution dans le compartiment anodique dû à la formation du diiode I_2 .

À l'instant $t = 10,0 \text{ min}$, on ouvre l'interrupteur, on verse la solution contenue dans le tube en U dans un erlenmeyer, on rince l'anode et le tube à l'eau distillée et on récupère les eaux de rinçage dans l'erlenmeyer.

On dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium, $2 \text{ Na}^+ (\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})$, de concentration $C = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume versé à l'équivalence vaut $V_E = 6,1 \text{ mL}$.

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit à l'anode.

2. Quelles sont les réactions qui peuvent se produire à la cathode ? Écrire leurs équations.

3. Le solvant est réduit à la cathode et on observe la formation de diiode à l'anode. Écrire l'équation traduisant cette électrolyse.

4. Quelle quantité d'électricité a été mise en jeu ?

5. Quelle quantité de diiode s'est formée au cours de cette électrolyse ?

6. En déduire une valeur de la constante d'AVOGADRO.

Données : charge élémentaire $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Couples oxydant / réducteur : $\text{K}^+ (\text{aq}) / \text{K} (\text{s})$;

$\text{O}_2 (\text{g}) / \text{H}_2\text{O} (\ell)$; $\text{I}_2 (\text{aq}) / \text{I}^- (\text{aq})$; $\text{H}_2\text{O} (\ell) / \text{H}_2 (\text{g})$;

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} (\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})$.

12. Découverte du potassium

La première électrolyse fut réalisée en 1800 quelques semaines après la présentation de la pile de VOLTA. Les expériences se multiplièrent ensuite. Ainsi, une des nombreuses découvertes de Sir H. DAVY fut le potassium en 1807. Voici comment il relate cette découverte :

« Je plaçais un petit fragment de potasse légèrement humide sur un disque de platine, communiquant avec le côté négatif d'une batterie électrique de 250 plaques (cuivre et zinc) en pleine activité. Un fil de platine, communiquant avec le côté positif, fut mis en contact avec la face supérieure de la potasse. Tout l'appareil fonctionnait à l'air libre. Dans ces circonstances, une action très vive se manifesta : la potasse se mit à fondre entre ses deux points d'électrisation. Il y eut à la face supérieure (positive) une violente effervescence déterminée par le dégagement d'un fluide élastique. À la face inférieure (négative), il ne se dégageait aucun fluide, mais il y apparut de petits globules métalliques, exactement semblables aux globules de mercure. Quelques-uns de ces globules, à mesure qu'ils se formaient, brûlaient avec explosion et une flamme brillante [...] »

D'après R. MASSAIN, *Chimie et chimistes*, Magnard.

1. Pourquoi Sir H. DAVY a-t-il utilisé 250 plaques de zinc et de cuivre ?

2. La potasse a pour formule KOH ; elle est constituée d'ions potassium K^+ et hydroxyde HO^- . Quelles sont les espèces responsables du passage du courant dans un liquide ? Pourquoi Sir DAVY a-t-il utilisé de la potasse humide ?

3. Pourquoi la potasse a-t-elle fondu lors du passage du courant ?

4. Le fil de platine joue-t-il le rôle d'anode ou de cathode ? Le fluide élastique observé par Sir DAVY est du dioxygène. Écrire l'équation traduisant sa formation à partir des ions hydroxyde.

5. Quelle peut être la nature des globules métalliques formés sur l'électrode reliée à la borne négative de la batterie ? Écrire l'équation traduisant leur formation.

6. Écrire l'équation de cette électrolyse.

7. Lorsqu'on réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de potasse, on n'obtient pas de potassium mais un

dégagement de dihydrogène à l'électrode reliée à la borne négative du générateur. Proposer une interprétation.

Corrigés

1. 1. **a.** ; **c.**

2. **a.** ; **b.** ; **c.**

3. **a.**

2. (1) : forcée ; (2) : générateur ; (3) : inverse ; (4) : l'anode ; (5) : la cathode ; (6) : électrodes ; (7) : solvant ; (8) : électrodes.

3. 1. $\text{Sn(s)} + \text{Cl}_2(\text{aq}) = \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$

2. $[\text{Sn}^{2+}]_i = [\text{Cl}_2]_i = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[\text{Cl}^-]_i = 2 [\text{Sn}^{2+}]_i = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_i \cdot [\text{Cl}^-]_i^2}{[\text{Cl}_2]_i} = 4,0 \times 10^{-8}$$

$Q_{r,i} < K$: le système évolue dans le sens direct de l'équation de la réaction donnée à la question 1.

3. **a.** L'anode est l'électrode à laquelle se fait la réaction d'oxydation (libération d'électrons) : elle est reliée à la borne positive du générateur.

b. C(s) , $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{Cl}_2(\text{aq})$, $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{H}^+(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{O}(\ell)$.

c. α (1) $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) = \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

(2) $2 \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{Cl}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

(3) $2 \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$

β (4) $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Sn(s)}$

(5) $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$

4. **a.** $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{Sn(s)} + \text{Cl}_2(\text{aq})$

b. Évolution forcée.

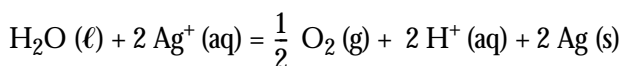
4. 1. L'équation de l'oxydation se produisant à l'anode s'écrit :

(1) $2 \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$

Celle de la réduction se produisant à la cathode s'écrit :

(2) $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag(s)}$

D'où le bilan de cette électrolyse :



2. **a.** $Q = I \cdot \Delta t = 72 \text{ C}$.

b. D'après l'équation (2), $n(\text{e}^-) = n(\text{Ag})$;

soit $n(\text{Ag}) = \frac{Q}{F} = 7,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$;

$m(\text{Ag}) = n(\text{Ag}) \cdot M(\text{Ag}) = 81 \text{ mg}$.

c. D'après l'équation de l'électrolyse :

$n(\text{O}_2) = \frac{n(\text{Ag})}{4} = 1,9 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

5. 1. Réaction de réduction (nécessitant des électrons). L'électrode de plomb, qui est la cathode, est reliée à la borne négative du générateur.

2. **a.** $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$, $\text{NO}_3^-(\text{aq})$, Pb(s) , C(s) et $\text{H}_2\text{O}(\ell)$.

b. α (1) $2 \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$

β (2) $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Pb(s)}$

(3) $2 \text{H}_2\text{O}(\ell) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq})$

3. $2 \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{Pb(s)}$

4. **a.** D'après l'équation (2) :

$$n(\text{e}^-) = 2 x = 2 (n(\text{Pb}) - n_0(\text{Pb})) = \frac{Q}{F}$$

$$\text{D'où : } Q = \frac{2 \Delta m(\text{Pb}) \cdot F}{M(\text{Pb})} = 1,77 \text{ kC}$$

b. D'après l'équation (1) : $n(\text{O}_2) = \frac{n(\text{e}^-)}{4}$.

$$\text{D'où : } V(\text{O}_2) = \frac{Q \cdot V_m}{4F} = 0,11 \text{ L}$$

c. $\Delta t = \frac{Q}{I} = 7,1 \times 10^3 \text{ s} \approx 2,0 \text{ h}$.

6. 1. $\text{O}_2 : 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$

2. $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$

$2 \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$

3. **a.** $Q = I \cdot \Delta t = 95,3 \text{ C}$.

b. $n(\text{H}_2) = \frac{P \cdot V(\text{H}_2)}{R \cdot T} = 5,30 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

c. $n(\text{H}_2) = \frac{n(\text{e}^-)}{2} = \frac{Q}{2F}$.

D'où : $F = \frac{Q}{2n(\text{H}_2)} = 8,99 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

7. 1. $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- = 2 \text{Al(s)} + 3 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

2. La plaque d'aluminium doit être le siège de l'oxydation (source d'électrons) : elle doit être reliée à la borne positive du générateur.

3. D'après l'équation écrite à la question 1. :

$$n(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{n(\text{e}^-)}{6} = \frac{Q}{6F} = I \cdot \Delta t$$

D'où le volume d'oxyde d'aluminium formé :

$$V(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{n(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{\mu} = \frac{Q \cdot M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{6F \cdot \mu}$$

e : épaisseur de la couche d'oxyde d'aluminium (III) :

$$e = \frac{V(\text{Al}_2\text{O}_3)}{S} = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{6F \cdot \mu \cdot S}$$

$e = 3,3 \times 10^{-4} \text{ cm}$ avec $S = 1,0 \text{ dm}^2 = 1,0 \times 10^2 \text{ cm}^2$.

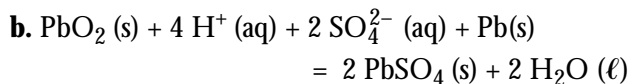
8. 1. $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Pb(s)}$

$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

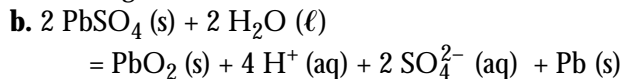
2. **a.** $\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

$\text{Pb(s)} = \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Pb(s)} = 2 \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

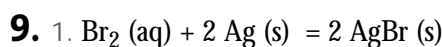


3. a. Il faut les forcer à évoluer en les faisant traverser par un courant de sens imposé. Il faut, pour cela, brancher un générateur de tension continue entre leurs deux électrodes de façon à ce que l'électrode de plomb recouverte de dioxyde de plomb soit le siège d'une oxydation. Il faut donc qu'elle soit reliée à la borne positive de ce générateur.



c. $Q = 4,3 \times 10^8 \text{ C}$.

d. $\Delta m(\text{Pb}) = \Delta n(\text{Pb}) \cdot M(\text{Pb}) = \frac{n(e^-) \cdot M(\text{Pb})}{2}$
 $= \frac{Q \cdot M(\text{Pb})}{2F} = 4,6 \times 10^5 \text{ g}$.

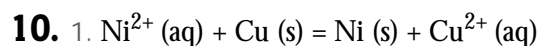


2. $Q_r = \frac{1}{[\text{Br}_2]}$.

Même avec une concentration très faible en dibrome telle que $[\text{Br}_2] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q_{r,i} < K$: le système évolue dans le sens direct de l'équation.

3. a. Un mélange d'ions argent et bromure n'évolue pas à l'obscurité. Il y a évolution lorsque ce système est mis en présence de lumière. C'est l'énergie lumineuse qui force ce système à évoluer.

b. Les ions argent sont réduits en argent métallique.



2. Soit le système constitué par le cuivre, le nickel et les ions nickel (II) et chlorure.

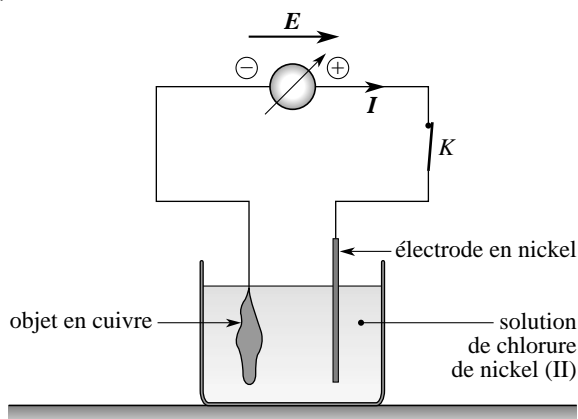
$Q_{r,i}$: quotient de réaction du système dans son état initial ;

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i}{[\text{Ni}^{2+}]_i} = 0.$$

$Q_{r,i} < K$: le système évolue dans le sens direct de l'équation jusqu'à l'équilibre pour lequel $Q_{r,\text{éq}} = K$.

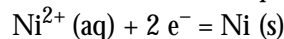
Vu la valeur de K , à l'équilibre, $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}$ est très faible et la réaction est donc très peu avancée. On ne peut pas recouvrir un objet en cuivre par du nickel par simple immersion dans une solution de sulfate de nickel (II).

3.



4. a. $m(\text{Ni}) = \mu(\text{Ni}) \cdot V(\text{Ni}) = \mu(\text{Ni}) \cdot S \cdot e$
 $= 8,9 \times 350 \times 20 \times 10^{-3} = 62 \text{ g}$.

b. La réduction des ions nickel (II) a pour équation :



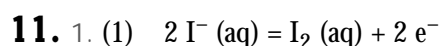
Elle permet de relier la quantité $n(\text{Ni})$ de nickel formé à la quantité $n(e^-)$ d'électrons échangés à une électrode :

$$n(\text{Ni}) = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{Q}{2F}.$$

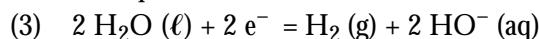
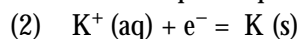
D'où : $Q = 2F \cdot n(\text{Ni}) = \frac{2F \cdot m(\text{Ni})}{M(\text{Ni})} = 2,0 \times 10^5 \text{ C}$.

c. Par définition, si l'intensité I du courant est maintenue constante : $Q = I \cdot \Delta t$.

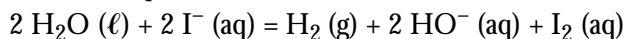
Soit : $\Delta t = \frac{Q}{I} = 1,0 \times 10^5 \text{ s} \approx 28 \text{ h}$.



2. Les réactions de réduction qui peuvent se produire à la cathode ont pour équation :

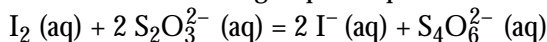


3. L'équation traduisant l'électrolyse s'obtient en combinant les équations (1) et (3) :



4. $Q = I \cdot \Delta t = 10,0 \times 10^{-3} \times 10,0 \times 60,0 = 6,00 \text{ C}$.

5. La réaction de titrage a pour équation :



À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage :

$$n(\text{I}_2) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_E}{2} = \frac{C \cdot V_E}{2} = 3,05 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

6. D'après l'équation de la réaction d'oxydation (1) :

$$n(\text{I}_2) = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{Q}{2F}.$$

Or, $F = N_A \cdot e$.

Par suite : $N_A = \frac{Q}{2n(\text{I}_2) \cdot e} = 6,1 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

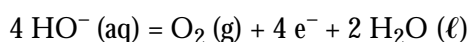
12. 1. Association de piles en série pour augmenter la tension entre les bornes du générateur.

2. Les ions sont les espèces responsables du passage du courant électrique dans les liquides.

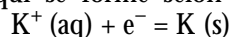
Sir DAVY a utilisé la potasse humide pour avoir un milieu conducteur (électrolyte).

3. Le passage du courant électrique s'accompagne d'un échauffement du conducteur dû à l'effet Joule.

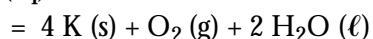
4. Le fil de platine est relié à la borne positive du générateur : c'est par lui que le courant entre dans l'électrolyseur et que les électrons en partent. Le fil de platine est donc le siège d'une réaction libérant des électrons : c'est l'anode.



5. Les globules métalliques doivent être constitués de potassium solide qui se forme selon la réaction de réduction :



6. $4 \text{K}^+ (\text{aq}) + 4 \text{HO}^- (\text{aq})$



7. Lors de l'électrolyse d'une solution aqueuse de potasse, c'est le solvant qui est réduit à la cathode.

Bibliographie

Ouvrages

- *Chimie 2^{de} année, PC*-PC*, A. DURUPHY et coll., collection H Prépa, Hachette, 2004.
- *L'oxydoréduction*, J. SARRAZIN et M. VERDAGUER, Ellipses, 1991.
- *De la pile Volta à la conquête de l'espace*, P. BIANCO, Publications de l'université de Provence 1998.

Revues

- « Volta... An 2000 », R. CAHAY, a.s.b.l. *Science et culture*.

- « Électrolyses chlore-soude », J. SARRAZIN, A. TALLEC, *Bulletin de l'Union de Physiciens*, n° 698, novembre 1987.

- « Expériences simples de réduction cathodique et d'oxydation anodique », J. LUNEAU, *Bulletin de l'Union de Physiciens*, n° 714, mai 1989.

- « Données industrielles, économiques, géographiques sur des produits inorganiques et métaux », J.L. VIGNES, *Bulletin de l'Union de Physiciens*, 1997.

- « Une vie de zinc », J.L. VIGNES, *Bulletin de l'Union de Physiciens*, n° 770, janvier 1995.

- « Une vie de zinc », J.L. VIGNES, *Bulletin de l'Union de Physiciens*, n° 790, janvier 1997.

- « Une vie d'acier zingué », J.L. VIGNES, *Bulletin de l'Union de Physiciens*, n° 790, janvier 1997.

- « Électrolyses », *Actualité Chimique*, numéro spécial, janvier-février 1992.

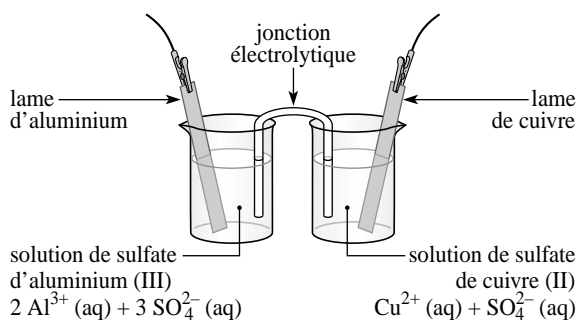
- « Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau », P. SCHULZ, *Actualité Chimique*, janvier 2002

Sites Internet

- fr.wikipedia.org/wiki/zinc
- www.sfc.fr/

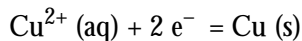
1. Pile cuivre - aluminium

1.

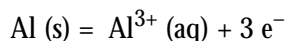


2. Le courant sort de la borne positive d'un générateur et rentre par sa borne négative. Ici, le courant circule de la plaque de cuivre vers la plaque d'aluminium à l'extérieur de la pile : la plaque de cuivre constitue donc la borne positive de la pile.

3. À l'électrode de cuivre :



À l'électrode d'aluminium :



4.1. Quotient initial de réaction du système considéré :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Al}^{3+}]_i^2}{[\text{Cu}^{2+}]_i^3} = \frac{(2C)^2}{C^3} = \frac{4}{C} = 8.$$

4.2. $Q_{r,i} < K$: le système évolue donc de façon spontanée dans le sens direct de l'équation proposée.

Le sens d'évolution est donc cohérent.

$$5.1. n_i(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = 0,14 \text{ mol};$$

$$n_i(\text{Cu}^{2+}) = C \cdot V = 0,025 \text{ mol};$$

$$n_i(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})} = 0,037 \text{ mol};$$

$$n_i(\text{Al}^{3+}) = 2 C \cdot V = 0,050 \text{ mol}.$$

Voir le tableau d'avancement à la fin des corrigés.

5.2. $n_f(\text{Cu}^{2+}) = 0$ correspond à :

$$x_1 = \frac{n_i(\text{Cu}^{2+})}{3} = 8,3 \times 10^{-3} \text{ mol};$$

$n_f(\text{Al}) = 0$ correspond à :

$$x_2 = \frac{n_i(\text{Al})}{2} = 18 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

$x_2 > x_1$: le réactif limitant est l'ion cuivre (II) et

$$x_{\text{max}} = 8,3 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

5.3. D'après l'équation de la réaction qui a lieu à l'électrode de cuivre, la quantité n d'ions cuivre (II) consommés est égale à la moitié de la quantité $n(\text{e}^{-})$ d'électrons échangés à chacune des électrodes.

La quantité maximale d'électrons échangés s'en déduit :

$$n_{\text{max}}(\text{e}^{-}) = 2 n = 2 \times 3 x_{\text{max}} = 0,050 \text{ mol}.$$

D'où la quantité maximale d'électricité que peut faire circuler cette pile : $Q = n_{\text{max}}(\text{e}^{-}) \cdot F = 4,8 \times 10^3 \text{ C}.$

2. QROC : à propos de l'énergie

$$1.1.a. \text{ Vrai, car } Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i}{[\text{Ag}^{+}]_i^2} = \frac{0,50}{(0,10)^2} = 50.$$

De plus, $Q_{r,i} < K$; le système évolue donc spontanément dans le sens direct de l'équation proposée.

1.1.b. Faux, car $Q_{r,i} < K$.

1.1.c. et 1.1.d. Faux, car $Q_{r,i} = 50$.

1.2.a. Vrai, car le système évolue vers une situation d'équilibre, où $Q_{r,\text{eq}} = K$.

1.2.b. et 1.2.c. Faux.

1.3.a. Faux, car la borne négative de la pile est le siège d'une réaction d'oxydation, ce qui est le cas de l'électrode de cuivre.

1.3.b. Vrai.

2.1.a. et 2.1.b. Faux, car l'énergie maximale disponible de cette pile est égale à :

$$Q = I \cdot \Delta t = 0,320 \times 10 \times 3\,600 = 1,15 \times 10^4 \text{ C}.$$

$$\text{D'où : } W = Q \cdot E = 2,3 \times 10^4 \text{ J}.$$

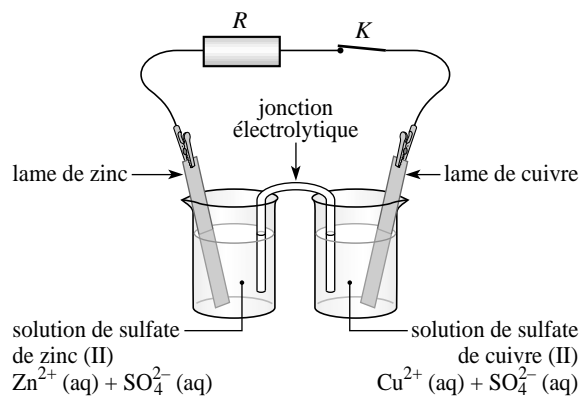
2.1.c. Vrai.

$$2.2. \text{ a. Vrai, car } n(\text{e}^{-}) = \frac{Q}{F} = 0,12 \text{ mol};$$

b. et c. Faux.

3. Réalisation d'une pile

1.



$$2. Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = \frac{C_1}{C_2} = 1,0.$$

$Q_{r,i} < K$: le système évolue donc spontanément dans le sens direct de l'équation proposée.

3. À l'électrode de cuivre : $Cu^{2+}(aq) + 2e^- = Cu(s)$

À l'électrode de zinc : $Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

4. Le pôle positif de la pile est le pôle par lequel le courant sort du générateur et donc celui par lequel les électrons entrent dans le générateur. L'électrode correspondante est donc le siège d'une réduction : il s'agit de l'électrode de cuivre. Le pôle négatif est donc constitué par l'électrode de zinc.

5. D'après le sens d'évolution du système, le réactif limitant est constitué par les ions Cu^{2+} . La pile s'arrête de fonctionner lorsqu'ils sont totalement consommés. Or, $n_i(Cu^{2+}) = C_2 \cdot V_2 = 0,010 \text{ mol}$.

Cette quantité est donc égale à la quantité maximale d'ions cuivre (II) consommés.

D'après l'équation de la réaction se produisant à l'électrode de cuivre, la quantité d'ions cuivre (II) consommés est égale à la moitié de la quantité $n(e^-)$ d'électrons échangés à l'une des électrodes.

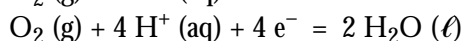
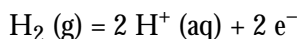
La quantité maximale d'électrons échangés s'en déduit : $n_{\max}(e^-) = 2 n_i(Cu^{2+}) = 0,020 \text{ mol}$.

D'où la quantité maximale d'électricité débitée par cette pile : $Q = n_{\max}(e^-) \cdot N_A \cdot e = 1,9 \times 10^3 \text{ C}$.

4. Dihydrogène : pile à combustible et électrolyse

1. Principe de fonctionnement d'une cellule élémentaire

1.1. Pour cette pile acide, les équations des réactions aux électrodes s'écrivent :



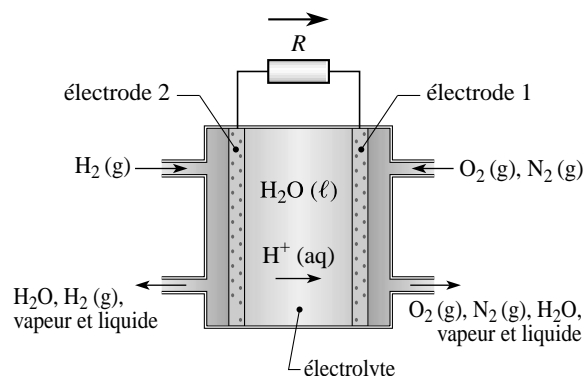
Des deux gaz réactifs :

- celui qui est oxydé est le réducteur, c'est le dihydrogène ;
- celui qui est réduit est l'oxydant, c'est le dioxygène.

1.2. Le produit de la réaction de fonctionnement est l'eau, non polluante, alors que pour un carburant classique, il s'agit de carbone ou d'oxydes de carbone.

1.3. La cathode est le siège d'une réaction de réduction : il s'agit donc de l'électrode 1.

1.4. Sens de circulation des électrons décrit sur le schéma :



Le sens du courant est l'inverse de celui des électrons : le pôle positif de la pile est constitué par l'électrode 1 et le pôle négatif par l'électrode 2.

1.5. Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique sans apparaître dans son équation.

1.6. D'après l'équation de la réaction se déroulant à l'électrode 2, la quantité de dihydrogène consommée $n_c(H_2)$ est égale à la moitié de la quantité $n(e^-)$ d'électrons échangés à chacune des électrodes :

$$n_c(H_2) = \frac{n(e^-)}{2}.$$

Par définition : $Q = I \cdot \Delta t = n(e^-) \cdot F$.

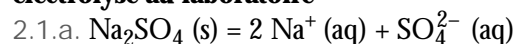
$$\text{Ainsi : } n_c(H_2) = \frac{I \cdot \Delta t}{2F} = \frac{300 \times 192 \times 3\,600}{2 \times 9,65 \times 10^4} = 1,07 \times 10^3 \text{ mol}.$$

En opérant de même avec le dioxygène et l'équation de la réaction se produisant à l'électrode 1, il vient :

$$n_c(O_2) = \frac{n(e^-)}{4};$$

$$\text{et donc : } n_c(O_2) = \frac{n_c(H_2)}{2} = 5,37 \times 10^2 \text{ mol}.$$

2. Principe de production du dihydrogène par électrolyse au laboratoire



2.1.b.

Équation	$Na_2SO_4(s) = 2Na^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$		
État initial	$n_i = C \cdot V$	0	0
État final	$C \cdot V - x_f$	$2x_f$	x_f

2.1.c. $n_f(Na^+) = 2x_f = 1,0 \text{ mol}$, soit $x_f = 0,50 \text{ mol}$.

Or, $C \cdot V = 1,0 \times 0,500 = 0,50 \text{ mol}$.

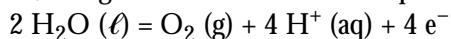
Ainsi $n_f(Na_2SO_4) = C \cdot V - x_f = 0 \text{ mol}$.

La transformation est donc totale.

2.2. Dans l'état final du système :

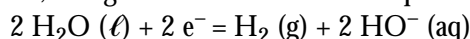
$$Q_{r,f} = [Na^+]_f^2 \cdot [SO_4^{2-}]_f = (2C)^2 \cdot C = 4C^3 = 4.$$

2.3.a. L'anode est l'électrode qui est le siège d'une oxydation, il s'agit donc de la réaction d'équation :



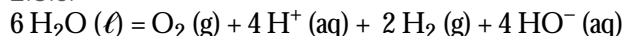
Il y a formation d'ions hydrogène : le pH de la solution, initialement neutre, va progressivement diminuer. La solution du côté de l'anode se teinte en jaune, couleur de la teinte acide du bleu de bromothymol lorsque le pH de la solution devient inférieur à 6.

2.3.b. La cathode est l'électrode qui est le siège d'une réduction, il s'agit donc de la réaction d'équation :

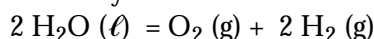


Il y a formation d'ions hydroxyde : le pH de la solution, initialement neutre, va progressivement augmenter. La solution du côté de l'anode se teinte en bleu, couleur de la teinte basique du bleu de bromothymol lorsque le pH de la solution devient supérieur à 7,6.

2.3.c.



Le bilan de l'électrolyse s'en déduit :



2.4. L'équation de la réaction d'oxydation permet de relier la quantité $n(\text{H}^+)$ d'ions hydrogène formés à la quantité $n(\text{e}^-)$ d'électrons échangés aux électrodes : $n(\text{H}^+) = n(\text{e}^-)$.

De même, l'équation de la réaction de réduction permet de relier la quantité $n(\text{OH}^-)$ d'ions hydroxyde formés à la quantité $n(\text{e}^-)$ d'électrons échangés aux électrodes : $n(\text{OH}^-) = n(\text{e}^-)$.

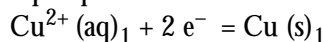
Ainsi, au cours de l'électrolyse : $n(\text{OH}^-) = n(\text{H}^+)$.

Les quantités d'ions hydrogène et d'ions hydroxyde formés sont égales, ils réagissent quantitativement pour donner de l'eau : la teinte finale de la solution obtenue sera le vert, car le pH attendu est neutre.

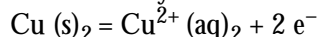
5. Pile et électrolyse

1. Pile de concentration

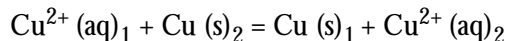
1.1. L'électrode constituant la borne positive de la pile est le siège d'une réduction, puisque les électrons entrent dans la pile par cette électrode :



L'électrode constituant la borne négative de la pile est le siège d'une réaction d'oxydation :



1.2. L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile s'en déduit :



1.3. Quotient de réaction initial :

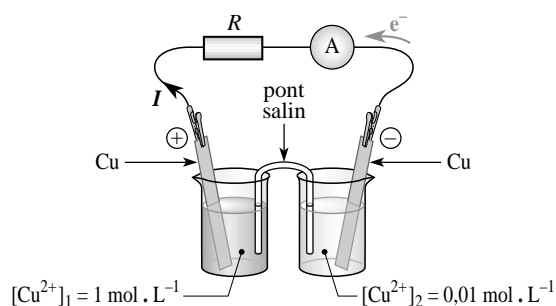
$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_2}{[\text{Cu}^{2+}]_1} = 0,01.$$

1. Pile cuivre - aluminium 1.5.1.

Équation	$3 \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 \text{Al}(\text{s})$	=	$3 \text{Cu}(\text{s})$	+	$2 \text{Al}^{3+}(\text{aq})$
État initial	$n_1(\text{Cu}^{2+})$		$n_1(\text{Al})$		$n_1(\text{Cu})$		$n_1(\text{Al}^{3+})$
État en cours d'évolution	$n_1(\text{Cu}^{2+}) - 3x$		$n_1(\text{Al}) - 2x$		$n_1(\text{Cu}) + 3x$		$n_1(\text{Al}^{3+}) + 2x$

$Q_{r,i} < K$: le système évolue dans le sens direct de l'équation écrite en 1.2., ce qui est cohérent avec la polarité proposée.

1.4.



1.5. Lorsque l'équilibre est atteint :

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}_2}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}_1}} = K = 1.$$

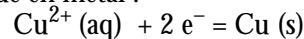
D'où : $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}_2} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}_1}$. Les concentrations finales en ions cuivre (II) sont égales.

2. Dépôt de cuivre par électrolyse

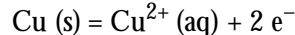
On remplace une électrode de cuivre par une bague en métal que l'on veut recouvrir de cuivre.

2.1. Il faut ajouter un générateur de tension continue réglable au montage précédent pour réaliser ce dépôt.

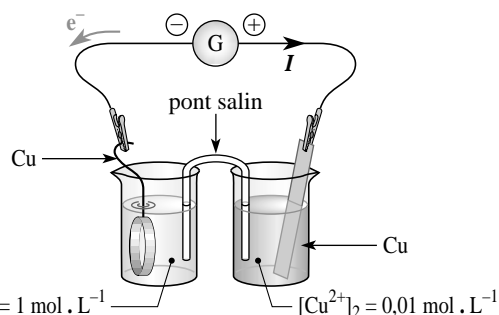
2.2. À la bague en métal :



À l'électrode de cuivre :



2.3.



2.4. Par définition, la quantité d'électricité Q qui a alors traversé le circuit est égale à :

$$Q = I \cdot \Delta t = 0,400 \times 3\,600 = 1,44 \times 10^3 \text{ C.}$$

$$\text{Or : } Q = n_e \cdot F ; \text{ d'où : } n_e = \frac{Q}{F} = 0,014\,9 \text{ mol.}$$

2.5. D'après l'équation de la réaction de réduction, la quantité de matière n_{Cu} du cuivre qui s'est déposée est égale à la moitié de la quantité n_e d'électrons échangés aux électrodes : $n_{\text{Cu}} = \frac{n_e}{2}$.

D'où la masse de cuivre déposé :

$$m(\text{Cu}) = n_{\text{Cu}} \cdot M(\text{Cu}) = n_e \cdot \frac{M(\text{Cu})}{2} = 0,474 \text{ g.}$$

Synthèse et hydrolyse des esters

chapitre

12 chimie

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

D. Comment le chimiste contrôle-t-il les transformations de la matière ?

Exemples pris dans les sciences de l'ingénieur et dans les sciences de la vie (4 T.P., 7 H.C.E.)

Objectifs

L'objectif de cette partie est de montrer que le chimiste peut, dans le cas d'une transformation spontanée, en contrôler la vitesse et le rendement.

L'exemple des réactions d'estérification et d'hydrolyse sert de support à cette partie et permet de réinvestir les connaissances de l'élève sur la cinétique et sur l'état d'équilibre des systèmes chimiques. Le chimiste peut en particulier déplacer l'état d'équilibre dans un sens choisi, pour améliorer le rendement d'une synthèse.

Le contrôle de l'évolution des systèmes chimiques est illustré par des exemples pris dans l'industrie des parfums, des arômes, des savons et des médicaments et dans le domaine des sciences de la vie.

L'enseignant aborde quelques domaines de la chimie contemporaine dans lesquels les chimistes contrôlent la vitesse et le rendement d'une synthèse en utilisant une espèce plus réactive et un catalyseur.

Quelques exemples de catalyse sont proposés. La catalyse enzymatique, en particulier, contrôle les systèmes chimiques dans les milieux biologiques ; l'élève découvre que ces systèmes obéissent aussi aux lois physico-chimiques.

Contenus

1. Les réactions d'estérification et d'hydrolyse

- Formation d'un ester à partir d'un acide et d'un alcool, écriture de l'équation de la réaction correspondante, appelée réaction d'estérification.
- Hydrolyse d'un ester, écriture de l'équation de la réaction correspondante.

- Définition du rendement d'une transformation.
- Définition d'un catalyseur.

Compétences exigibles

- Reconnaître dans la formule d'une espèce chimique organique les groupes caractéristiques :
— OH, — CO₂H, — CO₂R, — CO — O — CO—
- Écrire l'équation des réactions d'estérification et d'hydrolyse.
- À partir de la formule semi-développée d'un ester, retrouver les formules de l'acide carboxylique et de l'alcool correspondants.
- Savoir nommer les esters comportant cinq atomes de carbone au maximum.

Commentaires

En chimie organique, deux nouvelles familles de composés sont introduites : les esters et les anhydrides d'acide. Ceci est l'occasion de développer quelques applications industrielles et de réinvestir les connaissances de la classe de Première scientifique concernant les groupes caractéristiques.

La reconnaissance de ces groupes et la nomenclature qui s'y rapporte se fait au fur et à mesure de l'introduction des familles de composés correspondantes, en cours ou en travaux pratiques.

Matériel

Activités préparatoires

A. Synthèse d'un produit odorant

- Un erlenmeyer muni d'un condenseur à air.
- Un bain-marie chaud.
- Une plaque chauffante ou un agitateur magnétique chauffant.
- Un support vertical, une noix, une pince.
- Une éprouvette graduée de 10 mL.
- Une pipette simple ou une spatule.
- Un verre à pied.

- Des languettes de papier-filtre.
- Éthanol (alcool à 95).
- Acide éthanoïque que l'on pourra avoir déjà introduit sous la hotte avant le cours.
- Acide sulfurique concentré ou acide paratoluène-sulfonique (catalyseur).
- Une solution saturée de chlorure de sodium.

B. L'éthanoate d'éthyle : un exemple d'ester

Modèles moléculaires.

Cours

> Activité 2

- Un dispositif pour un chauffage à reflux (voir *doc. A* fiche technique n° 4, page 350).
- Une ampoule à décanter.
- Des erlenmeyers de 100 et 250 mL.
- Matériel (bêcher, verre de montre, plaque, petits tubes à essai dans leur support, capillaires...) pour chromatographie sur couche mince.
- Une lampe à U.V.
- Des éprouvettes graduées de 10 mL et de 50 mL.
- Une pipette jaugée de 10 mL.
- Une pipette pasteur.
- Une spatule.
- Un dispositif pour filtration simple.
- Éthanoate de benzyle.
- Eau distillée.
- Acide sulfurique ou acide paratoluènesulfonique (catalyseurs).
- Une solution saturée de chlorure de sodium.
- Une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Sulfate de magnésium anhydre.
- Alcool benzylique.
- Éthanoate d'éthyle et cyclohexane pour l'éluant.

Rechercher et expérimenter

- Un dispositif pour un chauffage à reflux (voir *doc. A* fiche technique n° 4, page 350).
- Une ampoule à décanter.
- Deux erlenmeyers de 100 mL.
- Matériel (bêcher, verre de montre, plaque, petits tubes à essai dans leur support, capillaires...) pour chromatographie sur couche mince.
- Une lampe à U.V.
- Des éprouvettes graduées de 10 mL et de 50 mL.
- Une pipette pasteur.
- Une spatule.
- Un cristalliseur pour refroidir le ballon.
- Un dispositif pour filtration simple.
- Alcool benzylique.
- Acide acétique pur.
- Acide sulfurique ou acide paratoluènesulfonique (catalyseurs).
- Une solution saturée de chlorure de sodium.

- Une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Eau distillée.
- Sulfate de magnésium anhydre.
- Éthanoate d'éthyle et cyclohexane pour l'éluant.

Déroulement du chapitre

Ce chapitre a pour but de présenter les réactions d'estérification et d'hydrolyse ; l'équilibre auquel elles donnent lieu ne sera étudié qu'au *chapitre 13*.

Activités préparatoires

A. Synthèse d'un produit odorant

Faire reconnaître l'odeur de l'ester formé en plongeant des languettes dans la phase supérieure du verre à pied ; elle sera comparée à celles de l'éthanol et de l'acide éthanoïque.

Réponses aux questions

1. Le condenseur à air évite toute déperdition de réactifs ou de produits.
2. Oui, car deux phases apparaissent dans le verre alors que les réactifs utilisés sont solubles dans la solution saturée de chlorure de sodium.
3. L'espèce organique formée (l'ester) est peu soluble dans l'eau et encore moins dans une solution ionique, d'où le principe du relavage.
4. *A priori* non, puisque qu'une seule phase est observée. L'acide sulfurique (ou l'acide paratoluènesulfonique) est un catalyseur de la réaction effectuée.

B. L'éthanoate d'éthyle : un exemple d'ester

Présenter aux élèves les modèles moléculaires de l'alcool, de l'acide et de l'ester.

Réponses aux questions

1. Éthanol : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

Acide éthanoïque : $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH}$



2. Éthanoate d'éthyle : $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$



3. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} + \text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H}$
 $= \text{CH}_3 - \text{CO}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Cours

1. Quelles espèces utilise-t-on pour synthétiser des esters ?

Ce paragraphe permet de rappeler ou de présenter la formule (éventuellement la classe) et la nomenclature des réactifs des réactions d'estérification. L'une des synthèses proposées par le programme étant celle de l'aspirine (voir le *chapitre 14*), il a paru nécessaire de préciser la structure d'un phénol par rapport à celle

d'un alcool, sans bien sûr détailler la nomenclature qui est hors programme.

À propos de la nomenclature des acides carboxyliques, rappelons la recommandation de l'I.U.P.A.C. : Le nom des acides carboxyliques indiqués ci-après n'est pas formé de façon systématique et **doit toujours être employé de préférence au nom systématique** :

acide formique $\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$

acide acétique $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$

acide propionique $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}_2\text{H}$

acide butyrique $\text{C}_3\text{H}_7-\text{CO}_2\text{H}$

acide valérique $\text{C}_4\text{H}_9-\text{CO}_2\text{H}$

acide acrylique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$

et acide métacrylique $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{H}$

C'est la raison pour laquelle, en particulier pour $\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$ et $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$, nous avons indifféremment utilisé le nom systématique et le nom trivial.

Pour les anhydrides d'acide, il pourra être intéressant de montrer qu'ils sont obtenus par élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acides identiques ou non.

L'écriture topologique, indispensable à l'écriture de la formule de molécules volumineuses, est rappelée d'abord à partir d'exemples simples, puis plus complexes (voir les *exercices 11 et 19*). On pourra dès ce chapitre se reporter à la page des rabats consacrée à la nomenclature.

Nous proposons de nombreux exercices, corrigés ou non, à propos de ce paragraphe, la nomenclature ne constituant pas un objectif de connaissance en Terminale S.

2. Qu'est-ce qu'un ester ?

Ce paragraphe, en s'appuyant sur la synthèse de l'éthanoate d'éthyle (voir les *activités préparatoires A et B*), présente le groupe caractéristique ester et montre comment retrouver l'alcool et l'acide carboxylique dont il dérive.

3. Comment synthétiser un ester ?

Afin de faciliter le suivi des réactifs et des produits lors des réactions d'estérification et d'hydrolyse, nous avons choisi de nous intéresser à l'éthanoate de benzyle $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ qui peut être identifié par chromatographie sur couche mince (C.C.M.) avec révélation sous U.V.

L'acide acétique $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$ et l'alcool benzylique $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$ nécessaires à sa synthèse sont peu coûteux ; d'autre part, l'alcool benzylique peut être identifié par C.C.M. avec révélation sous U.V., ce qui sera utilisé lors de l'hydrolyse au *paragraphe 4*.

Les résultats obtenus lors de cette synthèse peuvent être généralisés ; nous signalons que les phénols se comportent, pour cette réaction, comme les alcools.

Déjà vu en Première S, le rendement d'une réaction est de nouveau défini. Il est important d'insister sur la nécessité, pour calculer un rendement, de connaître le réactif limitant.

Il pourra être intéressant, en exercice, de montrer que le rendement théorique ρ peut aussi être défini en utilisant les avancements final x_f et maximal x_{max} par :

$$\rho = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$$

Dans les synthèses d'esters considérés dans ce chapitre, l'un des réactifs étant généralement en excès, le rendement peut être supérieur à 66 % pour un alcool primaire et à 60 % pour un alcool secondaire.

4. Que donne l'action de l'eau sur les esters ?

L'hydrolyse de l'éthanoate de benzyle est proposée en expérience de cours, elle peut cependant être réalisée par les élèves en travaux pratiques. On pourrait envisager qu'une moitié du groupe de T.P. fasse la synthèse de l'ester selon le protocole proposé page 281, l'autre moitié réalisant l'hydrolyse selon le protocole de l'*activité 2*, page 278.

Les liquides à déposer pour la C.C.M. pourront, au préalable, être dilués dans un peu d'éluant, les taches obtenues seront alors plus fines.

Si cette activité est une expérience de cours, le chauffage à reflux du mélange réactionnel devra être mis en route à l'avance.

Les résultats obtenus par chromatographie sur couche mince sont très probants et permettent un déroulement très logique du cours. Les résultats obtenus ici peuvent très facilement être généralisés.

Rechercher et expérimenter

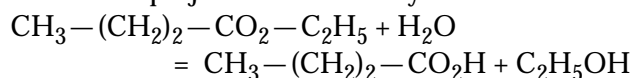
1. Où les trouve-t-on ?

Réponses aux questions

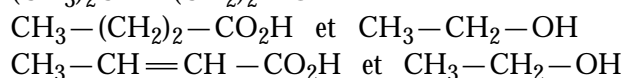
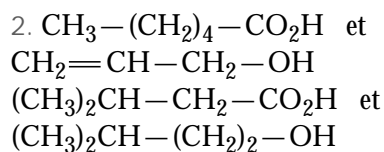
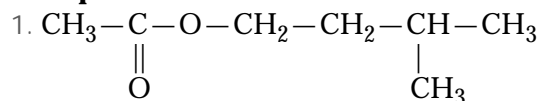
I. Compréhension du texte

1. L'acide lactique contenu dans la sueur (principalement constituée d'eau) catalyse l'hydrolyse des esters, libérant ainsi des alcools et des acides ; certains acides ont une odeur assez désagréable.

2. Cette dégradation de l'ester est son hydrolyse. L'acide lactique joue le rôle de catalyseur.



II. Exploitation du texte



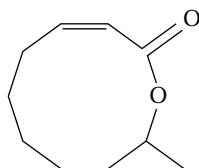
3. La liaison ${}^7\text{C} = {}^8\text{C}$ entre les atomes de carbone 7 et 8 est *E* (les deux atomes d'hydrogène sont de part et d'autre de cette liaison) alors que la liaison ${}^{11}\text{C} = {}^{12}\text{C}$ entre les atomes de carbone 11 et 12 est *Z* (les deux atomes d'hydrogène sont du même côté de cette liaison).

4. (b) groupes cétone, alcène, acide carboxylique.

(c) groupes alcool (secondaire) alcène, acide carboxylique.

On peut passer de (c) à (b) par oxydation avec une solution acide de permanganate de potassium.

5. (d) :



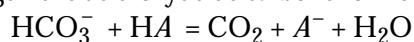
2. Comment synthétiser l'ester présent dans les fleurs de jasmin ?

Réponses aux questions

1. Voir la fiche technique n° 4, *doc. A*, page 350.

2. Rajouter un peu d'eau distillée et repérer quelle phase elle rejoint.

3. Dégagement de dioxyde de carbone formé par :

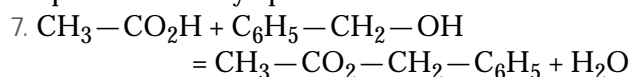


où HA est principalement l'acide acétique qui reste en phase organique, les ions H_3O^+ restant plutôt en phase aqueuse.

4. MgSO_4 anhydre est très avide d'eau, c'est un desséchant ; en présence d'eau, il forme un composé défini $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. La formation de solide élimine toute trace d'eau de la phase organique. Sécher, en chimie organique, ce n'est pas éliminer toute trace de liquide, mais toute trace d'eau.

5. La plaque utilisée pour une C.C.M. contient une substance fluorescente aux U.V. ($\lambda = 254 \text{ nm}$) ; lorsqu'une espèce absorbe ces U.V., une tache sombre apparaît sur la plaque, la fluorescence étant alors empêchée.

6. Le filtrat final obtenu donne deux taches, l'une de même Rf que l'éthanoate de benzyle, l'autre de même Rf que l'alcool benzylique.



L'acide sulfurique est un catalyseur.

8. Non, car la phase organique contient encore de l'alcool benzylique comme en témoigne le chromatogramme obtenu ; le rendement calculé serait supérieur à sa valeur réelle.

9. Il aurait fallu séparer l'alcool et l'ester ; ceci peut se faire par distillation fractionnée, mais cela serait difficile dans ce cas et pour deux raisons :

– les températures d'ébullition de ces deux espèces sont élevées, il faudrait procéder à une distillation sous pression réduite ;

– les températures d'ébullition de l'alcool et de l'ester sont voisines ($\Delta\theta_{\text{eb}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$), leur séparation complète est difficile, d'autant plus que sous pression réduite, cet écart diminue.

> Autre TP possible : synthèse du benzoate d'éthyle

Reprendre le protocole de la synthèse de l'éthanoate de benzyle en chauffant à reflux pendant 45 minutes :

– 12,2 g d'acide benzoïque, soit 0,10 mol ;

– 40 mL d'éthanol (alcool à 95), soit environ 0,65 mol ;

– une dizaine de gouttes d'acide sulfurique concentré ou une pointe de spatule d'acide paratoluènesulfonique.

La suite des opérations est la même que pour la synthèse proposée (lavage au chlorure de sodium saturée, puis avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et enfin à l'eau distillée). Lors de l'introduction du mélange réactionnel dans la solution de chlorure de sodium, un trouble blanc dû à la précipitation d'un peu d'acide benzoïque est possible, le dissoudre lentement dans un peu d'éther éthylique.

L'éluant d'analyse pourra être le même que celui utilisé dans le T.P., page 281, ou pourra être constitué d'un mélange de 2 mL d'acétone et de 4 mL de cyclohexane.

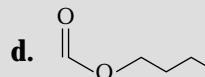
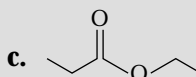
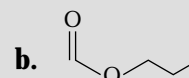
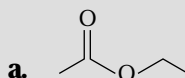
Vu la température d'ébullition du benzoate d'éthyle ($\theta_{\text{eb}} = 213 \text{ }^\circ\text{C}$), une purification par distillation ne semble pas vraiment possible au lycée.

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

1. a. Acide ; ester. b. Alcool ; alcool ; ester. c. Ester. d. Ester ; alcool ; ester. e. Anhydride d'acide. f. Alcool ; alcool ; ester.

2. 1.



2. a. Éthanoate de méthyle ;

b. méthanoate de 1-méthyléthyle ;

c. 2-méthylpropanoate de méthyle.

3. a. 2-méthylpropanoate de méthyle ;

b. éthanoate de butyle ;

c. éthanoate de 1-méthyléthyle.

3. 1. a. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$: acide propanoïque ; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$: éthanol.

b. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO}_2\text{H}$: acide 2-méthylbutanoïque ; $\text{CH}_3 - \text{OH}$: méthanol.

c. $\text{H} - \text{CO}_2\text{H}$: acide méthanoïque ;

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$: butan-2-ol.

2. a. $\text{H} - \text{CO}_2 - \text{CH}_3$: méthanoate de méthyle ;

b. $\text{CH}_3 - \text{CO}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$: éthanoate de 1-méthyléthyle.

4. a. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO}_2\text{H}$: acide 2-méthylbutanoïque ;

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$: éthanol.

b. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$: acide propanoïque ;

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$: pentan-2-ol.

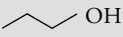
c. $\text{H} - \text{CO}_2\text{H}$: acide méthanoïque ;


$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{OH}$: 2-méthylpropan-1-ol.

Exercices

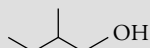
1. Entre parenthèses, la classe des alcools :

1. **a.** éthanol (I) ; **b.** méthanol (I) ;
c. propan-2-ol (II) ; **d.** 2-méthylpropan-2-ol (III).
 2. **a.** 3-méthylbutan-1-ol (I) ; **b.** 3-éthylpentan-2-ol (II) ;
c. 2-méthylpentan-2-ol (III).

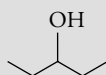
2. 1. **a.** $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{OH}$ 

b. $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CHOH---CH}_3$ 

c. $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)---CH}_2\text{OH}$




d. $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CHOH---CH}_2\text{---CH}_3$

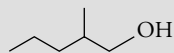


2. **a.** (I) ; **b.** (II) ; **c.** (I) ; **d.** (II).

3. 1. **a.** $\text{CH}_3\text{---CHOH---CH}_3$ 

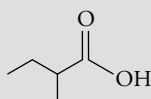
b. $\text{CH}_3\text{---C(OH)(CH}_3\text{)---CH}_3$ 

c. $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)---CH}_2\text{OH}$

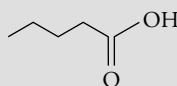


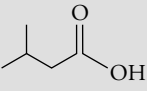
2. **a.** 2-méthylpropan-2-ol (II) ;
b. 3-méthylbutan-2-ol (II) ; **c.** butan-2-ol (II).
 3. **a.** 4,4-diméthylpentan-2-ol (II) ;
b. 3,4-diméthylpentan-2-ol (II) ;
c. 3-méthylpentan-3-ol (III).

4. **a.** $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)---CO}_2\text{H}$

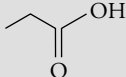


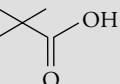
b. $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CO}_2\text{H}$



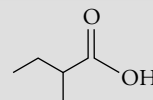
c. $\text{CH}_3\text{---CH(CH}_3\text{)---CH}_2\text{---CO}_2\text{H}$ 

5. 1. **a.** Acide propanoïque ; **b.** acide méthanoïque ;
c. acide butanoïque ; **d.** acide 2-méthylpropanoïque.
 2. **a.** Acide pentanoïque ;
b. acide 2-méthylpropanoïque ;
c. acide 4-méthylpentanoïque.

6. 1. **a.** $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CO}_2\text{H}$ 

b. $\text{CH}_3\text{---C(CH}_3\text{)}_2\text{---CO}_2\text{H}$ 

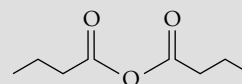
c. $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)---CO}_2\text{H}$



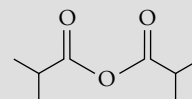
2. **a.** Acide éthanoïque ; **b.** acide propanoïque ;
c. acide pentanoïque.

7. 1.

a. $\text{CH}_3\text{---(CH}_2\text{)}_2\text{---C(=O)---O---C(=O)---(CH}_2\text{)}_2\text{---CH}_3$



b. $\text{CH}_3\text{---CH(CH}_3\text{)---C(=O)---O---C(=O)---CH(CH}_3\text{)---CH}_3$

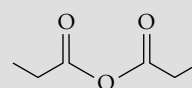


2. **(a)** Anhydride éthanoïque ;
(b) anhydride propanoïque.

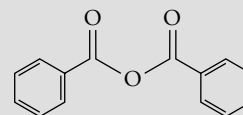
8. **a.** $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CO}_2\text{H}$: acide butanoïque.

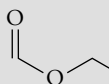
b. $\text{CH}_3\text{---CO}_2\text{H}$: acide éthanoïque et
 $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CO}_2\text{H}$: acide propanoïque.

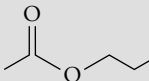
2. **a.** $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---C(=O)---O---C(=O)---CH}_2\text{---CH}_3$

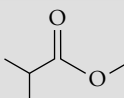


b. $\text{C}_6\text{H}_5\text{---C(=O)---O---C(=O)---C}_6\text{H}_5$



9. **a.** $\text{H---CO}_2\text{---C}_2\text{H}_5$ 

b. $\text{CH}_3\text{---CO}_2\text{---(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_3$ 

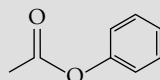
c. $\text{CH}_3\text{---CH(CH}_3\text{)---CO}_2\text{---CH}_3$ 

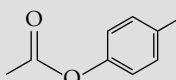
- 10.** 1. **a.** Propanoate de méthyle ;
b. méthanoate de propyle ;
c. 2-méthylpropanoate de méthyle ;
d. éthanoate d'éthyle.
 2. **a.** Éthanoate de 2-méthylpropyle ;
b. 3-méthylbutanoate de propyle ;
c. méthanoate de 1,2-diméthylpropyle.

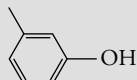
11. **a.** Ester ; **b.** ester (cyclique) ; **c.** phénol (2), ester, alcool secondaire (2), alcool tertiaire et acide carboxylique ; **d.** phénol (3) et ester.

- 12.** **a.** $\text{H}-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$: méthanoate de propyle ;
b. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_3$: propanoate de méthyle ;
c. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2-\text{CH}_3$: benzoate de méthyle ;
d. $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: éthanoate de 1-méthylpropyle.

- 13.** **a.** $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$: acide butanoïque et CH_3-OH : méthanol.
b. $\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$: acide méthanoïque et $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$: 2-méthylpropan-1-ol.
c. $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{H}$: acide 2-méthylpropanoïque et CH_3-OH : méthanol.

14. 1. **a.** $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ 

b. $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ 

2. **a.** $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ et 

b. $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$ et 

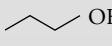

15. 1. *A* : acide 2-méthylpropanoïque $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$
B : éthanol $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$
 $= (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

2. Ions H^+ apportés par l'acide sulfurique H_2SO_4 par exemple.

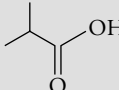
3. $\rho = \frac{n(\text{ester})}{n(\text{alcool})} = 45 \%$.

16. 1. *A* : $\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$; *B* : $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$;
E : $\text{H}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$
 2. $n(A) = 0,20 \text{ mol}$; $n(B) = 0,25 \text{ mol}$;
 $n(E) = 0,094 \text{ mol}$;
 $\rho = \frac{n(E)}{n(A)} = 47 \%$.

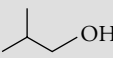
17. 1. **a.** Propanol : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

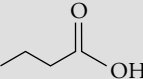

 et acide éthanoïque : $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$ 

b. Méthanol : CH_3OH —OH
 et acide 2-méthylpropanoïque :

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{H}$ 

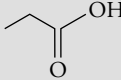
c. 2-méthylpropan-1-ol :

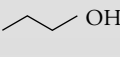

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$ 
 et acide butanoïque :

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ 

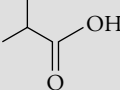
2.

a. Méthanol : CH_3-OH —OH et

acide propanoïque : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ 

b. Propan-1-ol : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ 
 et acide méthanoïque : $\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$ 

c. Méthanol : CH_3-OH —OH
 et acide 2-méthylpropanoïque :

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{H}$ 


18. 1. *E* : $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
A : butan-1-ol : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
B : acide éthanoïque : $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$


2.


$\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 $= \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$

3. $n_B = 0,038 \text{ mol}$.

4. $\rho = \frac{n(\text{ester})}{n(\text{alcool})} = 17 \%$.

19. 1. Groupe carbonyle : 

Aldéhyde : propanal $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$ 

Cétone : propanone $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ 

2. **a.** Cétone ; alcool secondaire ; cétone ; alcool primaire ; alcool tertiaire.

b. Trois groupes phénol ; ester.

c. Ester, aldéhyde (2) et alcool tertiaire.

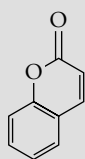
- d. Acide carboxylique ; phénol.
 e. Phénol ; aldéhyde ; alcool primaire.
 f. Ester, alcool tertiaire et cétone.

20. 1. $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ et $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
 2. *A* : acide éthanoïque ; *B* 3-phénylpropan-1-ol : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$

21. 1. Une fonction phénol et une fonction acide carboxylique.

2. La lettre *Z* est liée à la présence d'une liaison $\text{C}=\text{C}$; elle indique que les atomes d'hydrogène portés par ces deux atomes de carbone sont du même côté de la double liaison.

3.



22. 1. *A* : acide éthanoïque : $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$
P : propan-1-ol : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$
 2. $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 $= \text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.
 3. $\rho = \frac{n(\text{ester})}{n(\text{alcool})} = 20 \%$.

23. 1. Méthanol : CH_3-OH et éthanol : $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$
 Méthanal : $\text{H}-\text{CHO}$ et éthanal : CH_3-CHO
 Acide méthanoïque : $\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$
 et acide éthanoïque : $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$
 2. Méthanoate de méthyle : $\text{H}-\text{CO}_2-\text{CH}_3$
 méthanoate d'éthyle : $\text{H}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 Éthanoate de méthyle : $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}_3$
 éthanoate d'éthyle : $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

24. 1. Propanoate de méthyle : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_3$
 éthanoate d'éthyle : $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$
 méthanoate de propyle : $\text{H}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 méthanoate de 1-méthyléthyle : $\text{H}-\text{CO}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

2. Acide propanoïque : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ et méthanol : CH_3-OH
 Acide éthanoïque : $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$
 et éthanol : $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$
 Acide méthanoïque : $\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$
 et propan-1-ol : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$
 Acide méthanoïque : $\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$
 et propan-2-ol : $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$
 3. *B* : acide éthanoïque ;
C : éthanol et *A* : éthanoate d'éthyle.

25. $n(\text{acide}) = 0,203 \text{ mol}$; $n(\text{alcool}) = 0,337 \text{ mol}$;
 $n(\text{ester}) = 0,087 \text{ mol}$; $\rho = \frac{n(\text{ester})}{n(\text{alcool})} = 43 \%$.

26. 1. *A* : $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
B : $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A et *B* sont des alcools isomères.

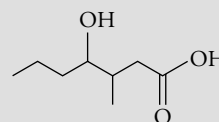
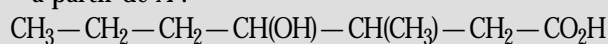
2. *E* : $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
 3. L'alcool qu'il faut faire réagir avec *C* pour obtenir *E* est *B*.
 4. L'acide sulfurique apporte les ions oxonium catalyseurs de cette réaction.
 5. $n(\text{C}) = 0,883 \text{ mol}$; $n(\text{B}) = 0,375 \text{ mol}$;
 $n(\text{E}) = 0,248 \text{ mol}$; d'où $\rho = 66 \%$.

27. 1. Ces quatre molécules présentent le groupe ester ; celui-ci étant dans un cycle, *A*, *B*, *C* et *D* sont des lactones.

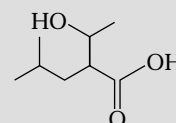
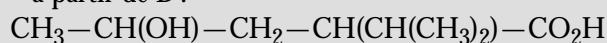
2. Formules brutes : *A* et *B* : $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$;
C et *D* : $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$;
A et *B* d'une part et *C* et *D* d'autre part sont des isomères.

3. Produits obtenus par hydrolyse :

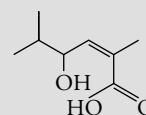
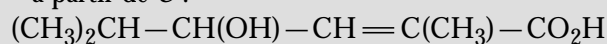
- à partir de *A* :



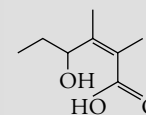
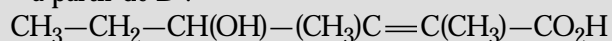
- à partir de *B* :



- à partir de *C* :



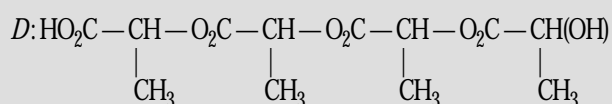
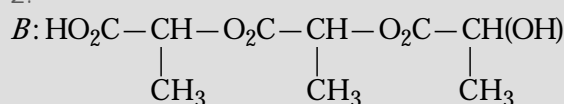
- à partir de *D* :

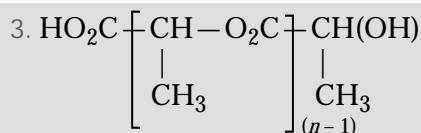


28. 1. $2 \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$
 $= \text{HO}_2\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}_2\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$

Groupe acide carboxylique ; groupe alcool ; groupe ester.

2.





4. Hydrolyse du polyester.

29. 1. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.

2. **a.** $M(A) = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

A est l'acide propanoïque : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$

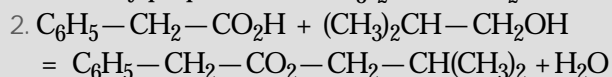
b. E est le propanoate d'éthyle :



30. 1. A : acide phényléthanoïque :



B : 2-méthylpropan-1-ol : $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$



3. **a.** $n_0(A) = 0,10 \text{ mol}$; $n_0(B) = 0,22 \text{ mol}$; l'acide est le réactif limitant.

b. $n(E) = 0,060 \text{ mol}$; $\rho = \frac{n(E)}{n(A)} = 60 \%$.

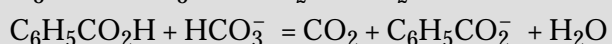
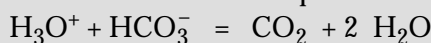
31. 1. **a.** Voir le *document A* de la fiche technique n° 4, page 350.

b. Le chauffage à reflux permet de réaliser la réaction à la température la plus élevée possible (celle de l'ébullition du mélange) sans perdre de réactifs ou de produits ; cela permet au système d'évoluer avec la plus grande vitesse de réaction possible.

La pierre ponce permet d'homogénéiser la température du mélange lors de l'ébullition.

2. Voir le *document D* de la fiche technique n° 4, page 351. La phase aqueuse est la phase la plus dense, c'est donc la phase inférieure. Le solide blanc en suspension est un excès d'acide benzoïque peu soluble dans l'eau.

3. Il s'agit du dioxyde de carbone CO_2 formé lors de deux réactions acido-basiques :



4. *Sécher la phase organique* signifie en éliminer toute trace d'eau.

5. Voir le *document C* de la fiche technique n° 4, page 351. La première fraction (34 °C) est de l'éther éthylique et la seconde (97 °C) est du propan-1-ol. Le résidu est du benzoate de propyle.

6. $n(\text{acide}) = 0,082 \text{ mol}$; $n(\text{alcool}) = 0,27 \text{ mol}$; $n(\text{ester}) = 0,065 \text{ mol}$; $\rho = 80 \%$.

7. Chromatographie sur couche mince ; mesure de l'indice de réfraction ; mesure de la température d'ébullition.

8. Les espèces chimiques manipulées étant toxiques et, pour deux d'entre elles, inflammables, il convient de travailler sous la hotte ou dans un laboratoire très aéré et en l'absence de toute flamme.

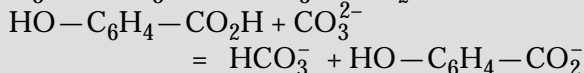
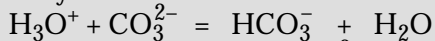
32. 1. Acide salicylique : $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$
et méthanol : CH_3OH

2. **a.** $n(\text{acide}) = 0,10 \text{ mol}$; d'où $V(\text{alcool}) = 41 \text{ mL}$.

b. Le méthanol est un alcool toxique ; d'où la nécessité de la hotte.

3. **a.** Test au papier-pH.

b. Ions HCO_3^- , ions Na^+ , ions Cl^- , ions SO_4^{2-} , ions salicylate et méthanol.



4. **a.** Boucher l'ampoule, la retourner et ouvrir le robinet pour laisser le gaz s'échapper ; l'agiter jusqu'à cessation du dégagement gazeux. Refermer le robinet et replacer l'ampoule sur son support avant de la déboucher à nouveau et de laisser décanter.

b. Phase organique supérieure : cyclohexane , salicylate de méthyle et des traces de méthanol.

Phase aqueuse : voir sa composition au 3. **b.**

5. **a.** et **b.** Voir le *TP*, page 281, pour ces trois étapes de la synthèse :

– pour le séchage, ajouter du sulfate de magnésium anhydre jusqu'à ce qu'il ne s'agglomère plus ;

– pour la filtration, filtrer de préférence sur laine de verre afin de pouvoir essorer en fin de filtration ;

– pour la distillation, voir le *document D* de la fiche technique n° 4, page 351.

c. Un peu de distillat commence à passer vers 65 °C (méthanol), puis une quantité plus importante passe vers 80 °C (cyclohexane). Dans le ballon, il reste le salicylate de méthyle.

d. $n(\text{alcool}) = 1,0 \text{ mol}$; $n(\text{acide}) = 0,10 \text{ mol}$;
 $n(\text{ester}) = 0,057 \text{ mol}$; d'où $\rho = 57 \%$.

33. 1. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$

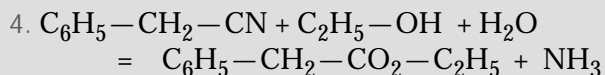
2. L'éthérisation désignait l'estérification.

Elle met en jeu ici l'acide phénylacétique

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ et l'alcool éthylique ou éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

3. **a.** L'éthanol absolu est de l'éthanol pur sans aucune trace d'eau.

b. Son emploi est préférable lors d'une estérification pour éviter toute réaction d'hydrolyse de l'ester formé.

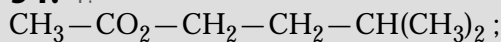


5. **a.** C'est le chlorure d'hydrogène ou acide chlorhydrique.

b. En solution aqueuse, il est sous forme d'ions oxonium H_3O^+ et chlorure Cl^- .

c. Dans les deux synthèses, il joue le rôle de catalyseur.

34. 1.



A : acide éthanoïque $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$ et

3-méthylbutan-1-ol $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.

2. $n(\text{alcool}) = 0,40 \text{ mol}$; d'où $V_2 = 23 \text{ mL}$.

3. Un réfrigérant à boules assure une plus grande surface de contact entre les vapeurs et l'eau de réfrigération qu'un réfrigérant droit.

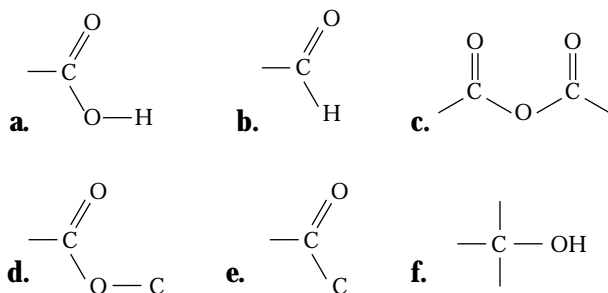
4. Voir le *document D* de la fiche technique n° 4, page 351.
5. *C*: chauffe-ballon ; *D*: ballon ; *E*: colonne de Vigreux ; *F*: réfrigérant ou condenseur à eau et *G*: erlenmeyer.
6. Il faut surveiller la température en tête de colonne afin de ne recueillir que l'ester et pas d'alcool.
7. $\rho = \frac{n(E)}{n(A)} = 50 \%$.
8. Chromatographie sur couche mince ou mesure de l'indice de réfraction.

Exercices complémentaires

Énoncés

1. Groupes caractéristiques

Associer formules et noms pour les groupes caractéristiques suivants :



I : alcool ; II : ester ; III : cétone ; IV : acide carboxylique ; V : aldéhyde ; VI : anhydride d'acide.

2. Phrases à compléter

1. Un ester comporte deux chaînes carbonées provenant l'une d'un ... (1) ..., l'autre d'un ... (2) ... ou d'un phénol.
2. L'équation de la réaction d'estérification s'écrit : ... (3) ... + ... (4) ... = ... (5) ... + ... (6) ...
3. La réaction inverse de l'estérification est l'... (7) ...
4. Les ions H^+ ... (8) ... ces deux réactions.

3. Q.C.M.

Pour chaque question, indiquer la (ou les) bonne(s) réponse(s).

1. Dans la formule d'un ester $R-CO_2R'$:
 - a. *R* et *R'* sont nécessairement deux chaînes carbonées ;
 - b. *R* peut être un atome d'hydrogène ;
 - c. *R'* peut être un atome d'hydrogène.
2. Dans l'hydrolyse de l'ester :
 - a. l'eau est le solvant ;
 - b. l'eau est un catalyseur ;
 - c. l'eau est un réactif.
3. $CH_3-CO_2-CH_3$ est :
 - a. l'éthanoate d'éthyle ;

- b. le méthanoate de méthyle ;
- c. l'éthanoate de méthyle.

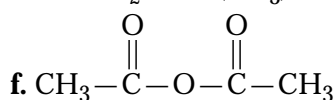
4. Dans une synthèse d'ester, n_3 mol d'ester sont obtenues en faisant réagir n_1 mol d'acide avec n_2 mol d'alcool ($n_1 < n_2$) ; le rendement ρ de cette synthèse s'écrit :

$$\text{a. } \rho = \frac{n_1}{n_2} ; \text{ b. } \rho = \frac{n_3}{n_2} ; \text{ c. } \rho = \frac{n_3}{n_1}.$$

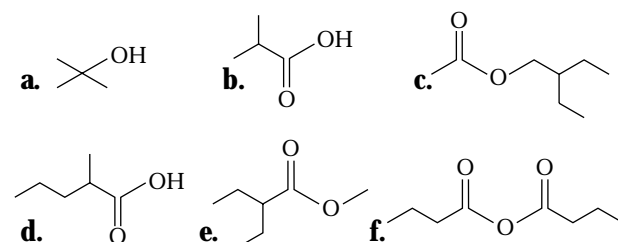
4. De la formule au nom de quelques composés oxygénés

1. Donner le groupe caractéristique, le nom et, pour les alcools, la classe des espèces organiques de formules semi-développées :

- a. $C_2H_5-CH(OH)-CH_3$
- b. $CH_3-(CH_2)_3-CO_2H$
- c. $CH_3-CH_2-CO_2-CH_2-CH(CH_3)_2$
- d. $(CH_3)_2CH-CH_2-CO_2-CH_2-CH_3$
- e. $HOCH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$



2. Donner le groupe caractéristique, le nom et pour les alcools la classe des espèces organiques de formules topologiques :



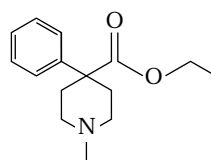
5. Du nom à la formule

Donner les formules semi-développées et topologiques des espèces organiques suivantes :

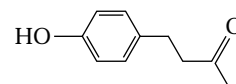
- a. 2-méthylbutan-1-ol ;
- b. éthanoate de 2-méthylpropyle ;
- c. anhydride propanoïque ;
- d. 2-méthylbutanoate d'éthyle ;
- e. acide 3-méthylbutanoïque ;
- f. méthanoate de 2-méthylbutyle.

6. Quelques groupes oxygénés

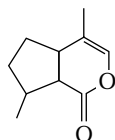
Déterminer la formule brute des composés suivants, puis reconnaître les groupes caractéristiques oxygénés qu'ils présentent :



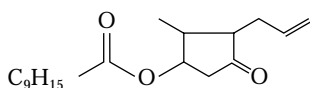
a. Péthidine
(analgésique)



b. 4-(parahydroxy)-
phénylbutan-2-one
(parfum, odeur de
framboise)



c. Népatalactone
(antispasmodique)



d. Alléthrine (insecticide)

7. Acide carboxylique, alcool, phénol et ester

1. Donner la formule semi-développée et le nom de l'ester obtenu par réaction, en milieu acide de :

- acide méthanoïque et propan-2-ol ;
- acide 2-méthylpropanoïque et éthanol ;
- acide éthanoïque et phénol ;
- acide benzoïque et méthanol ;
- acide 3-méthylbutanoïque et propan-1-ol ;
- acide propanoïque et 3-méthylbutan-1-ol.

2. Donner la formule semi-développée et le nom de l'acide carboxylique et de l'alcool (ou du phénol) qui, par réaction en milieu acide, donnent :

- le butanoate de méthyle ;
- l'éthanoate de 2-méthyléthyle ;
- le 2-éthylpentanoate de méthyle ;
- le méthanoate de 2-méthylbutyle ;
- le benzoate d'éthyle ;
- le propanoate de phényle.

8. Esters

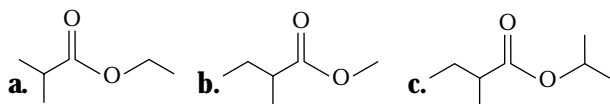
1. Donner les formules semi-développées et topologiques des esters suivants :

- éthanoate d'éthyle ;
- méthanoate de propyle ;
- propanoate d'éthyle ;
- éthanoate de butyle.

2. Donner le nom des esters de formules semi-développées :

- $\text{CH}_3 - \text{CO}_2 - \text{CH}_3$
- $\text{H} - \text{CO}_2 \text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_5$

3. Donner le nom des esters de formules topologiques :



4. Donner la formule et le nom des alcools et des acides qui, par réaction, donnent les esters des questions 1., 2. et 3.

9. De la rose à la jonquille

Le 2-phényléthanol (noté *A*) constitue environ 70 % de l'huile essentielle de rose. Par action d'un excès de permanganate de potassium en milieu acide sur le 2-phényléthanol, on obtient un composé *B*. Ce composé, isolé et purifié, réagit à son tour en présence d'acide sulfurique sur le 2-phényléthanol ; le composé *C* alors obtenu sent la jonquille.

1. L'huile essentielle de rose peut être obtenue par hydrodistillation ou entraînement à la vapeur de pétales de roses. Rappeler le principe de cette opération et faire un schéma légendé du montage utilisé.

2. Donner la formule de *A*, puis celle de *B*.

3. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction du couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et du couple *B* / *A* en notant $R\text{-CH}_2\text{OH}$ l'espèce *A*. En déduire l'équation de la réaction permettant de passer de *A* à *B*.

4. Donner la formule et le nom de *C*.

10. Synthèse d'un ester à odeur d'ananas

On réalise la synthèse d'un ester à odeur d'ananas en faisant réagir un volume $V_1 = 40,0$ mL d'acide butanoïque et un volume $V_2 = 30,0$ mL d'éthanol en présence de traces d'acide sulfurique.

Une distillation réalisée en fin de synthèse permet de récupérer une masse $m = 37,2$ g d'ester.

Données :

Espèce	acide butanoïque	éthanol
Masse volumique (g . mL ⁻¹)	0,952	0,785
Masse molaire (g . mol ⁻¹)	88,0	46,0

1. Écrire la formule semi-développée de l'ester synthétisé, en déduire son nom.

2. Écrire l'équation de la réaction d'estérification réalisée.

3. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

4. Déterminer les quantités de réactifs mises en jeu ; en déduire le réactif limitant.

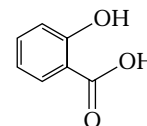
5. Calculer le rendement de cette synthèse.

11. Esters de phénols

1. Rappeler la définition d'un phénol, puis donner la formule du plus simple des phénols.

2. Écrire l'équation de la réaction du phénol avec l'acide éthanoïque en présence de traces d'acide sulfurique.

3. La formule ci-contre représente l'acide salicylique, noté *A* par la suite, que l'on peut extraire de l'écorce d'un arbre, le saule. Indiquer les groupes caractéristiques qu'elle présente.



4. On fait réagir *A* avec de l'acide éthanoïque en présence de traces d'acide sulfurique ; on obtient un ester *B*, appelé couramment *aspirine*, et de l'eau.

Quel groupe de *A* réagit avec l'acide éthanoïque ? En déduire la formule de *B*.

5. On fait à présent réagir *A* avec du méthanol en présence de traces d'acide sulfurique ; on obtient un ester *C*, appelé couramment essence de Wintergreen, et de l'eau. Quel groupe de *A* réagit avec le méthanol ? En déduire la formule de *C*.

12. Diester

La réaction, en milieu acide, entre l'éthane-1,2-diol $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ et l'acide dodécanedioïque

$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}_2\text{H}$ fournit deux esters, l'un de formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_5$, l'autre de formule $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4$. Ce dernier, appelé *musc T*, est utilisé comme fixateur de parfum.

Écrire les formules semi-développées et topologiques de ces deux esters.

13. Polyéthylène téréphtalate

De très nombreuses boissons sont aujourd'hui conditionnées dans des bouteilles en polyéthylène téréphtalate (abréviation **P.E.T.**) ; celui-ci peut être obtenu par une réaction de polyesterification entre

l'éthane-1,2-diol $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ et

l'acide benzène-1,4-dicarboxylique

$\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$.

1. Écrire l'équation de la réaction d'estérification entre une molécule d'éthane-1,2-diol et une molécule d'acide benzène-1,4-dicarboxylique. Repérer les trois groupes caractéristiques oxygénés portés par le produit organique *A* alors obtenu.

2. *A* peut à nouveau réagir avec une molécule d'éthane-1,2-diol, soit *B* le produit organique obtenu, puis avec une molécule d'acide benzène-1,4-dicarboxylique, il se forme alors *D*. Écrire les formules semi-développées de *B* et *D*.

3. *D* peut à nouveau réagir, soit avec l'éthane-1,2-diol, soit avec l'acide benzène-1,4-dicarboxylique. Après avoir observé qu'un motif se répète dans la formule des composés alors obtenus, proposer une formule pour un *polyester* résultant de la réaction, en milieu acide, de *n* molécules d'éthane-1,2-diol avec *n* molécules d'acide benzène-1,4-dicarboxylique.

Corrigés

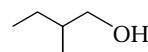
1. **a.** et IV ; **b.** et V ; **c.** et VI ; **d.** et II ; **e.** et III ; **f.** et I.

2. 1. (1) acide carboxylique ; (2) alcool.
2. (3) acide carboxylique ; (4) alcool ; (5) ester ; (6) eau.
3. (7) l'hydrolyse d'un ester.
4. (8) catalysent.

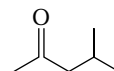
3. 1. **b.** ; 2. **c.** ; 3. **c.** ; 4. **c.**.

4. 1. **a.** Alcool secondaire ; butan-2-ol.
b. Acide carboxylique ; acide pentanoïque.
c. Ester ; propanoate de 2-méthylpropyle.
d. Ester ; 3-méthylbutanoate d'éthyle.
e. Alcool primaire ; 2-méthylbutan-1-ol.
f. Anhydride d'acide ; anhydride éthanoïque.
2. **a.** Alcool tertiaire ; 2-méthylpropan-2-ol.
b. Acide carboxylique ; acide 2-méthylpropanoïque.
c. Ester ; éthanoate de 2-éthylbutyle.
d. Acide carboxylique ; acide 2-méthylpentanoïque.
e. Ester ; 2-éthylbutanoate de méthyle.
f. Anhydride butanoïque.

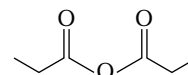
5. **a.** $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$



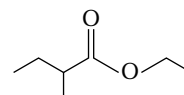
b. $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$



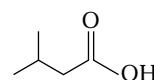
c. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



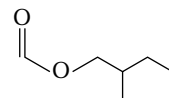
d. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



e. $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$



f. $\text{H}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



6. **a.** $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ ester ;

b. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ phénol ; cétone ;

c. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ester cyclique ;

d. $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3$ ester cyclique ; cétone.

7. 1. **a.** $\text{H}-\text{CO}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$: méthanoate de 1-méthyléthyle ;

b. $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: 2-méthylpropanoate d'éthyle ;

c. $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$: éthanoate de phényle ;

d. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2-\text{CH}_3$: benzoate de méthyle ;

e. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: 3-méthylbutanoate de propyle ;

f. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$: propanoate de 3-méthylbutyle.

2. **a.** Acide butanoïque : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{H}$ et méthanol : CH_3-OH

b. Acide éthanoïque : $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$ et propan-2-ol : $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$

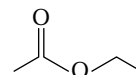
c. Acide 2-éthylpentanoïque : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CO}_2\text{H}$ et méthanol : CH_3-OH

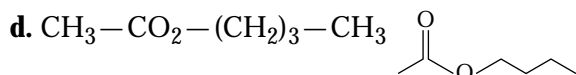
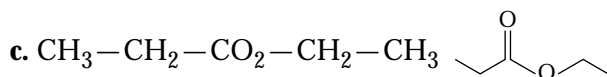
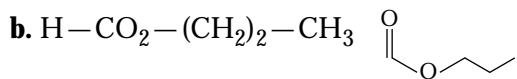
d. Acide méthanoïque : $\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$ et 2-méthylbutan-1-ol : $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

e. Acide benzoïque : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2\text{H}$ et éthanol : $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$

f. Acide propanoïque : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ et phénol : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$

8. 1. **a.** $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$





2. **a.** Éthanoate de méthyle ;
b. méthanoate de 1-méthyléthyle ;
c. 2-méthylpropanoate d'éthyle.
3. **a.** 2-méthylpropanoate d'éthyle ;
b. 2-méthylbutanoate de méthyle ;
c. 2-méthylbutanoate de 1-méthyléthyle.

4. Pour les esters de la question 1. :

- a.** éthanol : $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$ et
acide éthanoïque : $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$
b. propan-1-ol : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ et
acide méthanoïque : $\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$
c. éthanol : $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$ et
acide propanoïque : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$
d. butan-1-ol : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{OH}$ et
acide éthanoïque : $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$

Pour les esters de la question 2. :

- a.** méthanol : CH_3-OH et
acide éthanoïque : $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$
b. propan-2-ol : $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ et
acide méthanoïque : $\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$
c. éthanol : $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$ et
acide 2-méthylpropanoïque :
 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{H}$

Pour les esters de la question 3. :

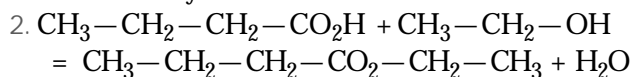
- a.** éthanol : $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$ et
acide 2-méthylpropanoïque :
 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{H}$
b. méthanol : CH_3-OH et
acide 2-méthylbutanoïque :
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{H}$
c. propan-2-ol : $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ et
acide 2-méthylbutanoïque :
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{H}$

9. 1. L'eau et l'espèce à extraire, non miscible à l'eau, sont portées à ébullition ; la recondensation des vapeurs donnent deux phases que l'on sépare par décantation. Voir le *document B* de la fiche technique n° 4, page 350.

2. *A* : 2-phényléthanol : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$
B : acide phényléthanoïque : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$
3. $\text{MnO}_4^- + 5 \text{e}^- + 8 \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
 $R-\text{CO}_2\text{H} + 4 \text{e}^- + 4 \text{H}^+ = R-\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
 $4 \text{MnO}_4^- + 12 \text{H}^+ + 5 R-\text{CH}_2\text{OH}$
 $= 4 \text{Mn}^{2+} + 11 \text{H}_2\text{O} + 5 R-\text{CO}_2\text{H}$

4. Phényléthanoate de 2-phényléthyle :
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$

10. 1. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;
butanoate d'éthyle.



3. L'acide sulfurique apporte les ions H^+ catalyseurs de la réaction.

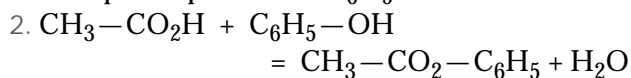
4. $n_1 = n_{\text{acide}} = 0,433 \text{ mol}$;

$n_2 = n_{\text{alcool}} = 0,512 \text{ mol}$;

$n_3 = n_{\text{ester}} = \frac{m_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}} = \frac{37,2}{116} = 0,321 \text{ mol}$.

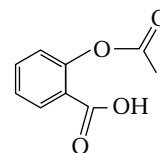
5. $\rho = \frac{n_3}{n_1} = 0,74$.

11. 1. Composé possédant un groupe hydroxyle $-\text{OH}$ branché sur un atome de carbone d'un cycle benzénique. Le phénol est : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$

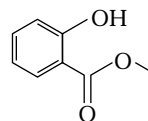


3. Groupe phénol et groupe acide carboxylique .

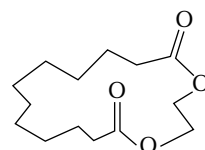
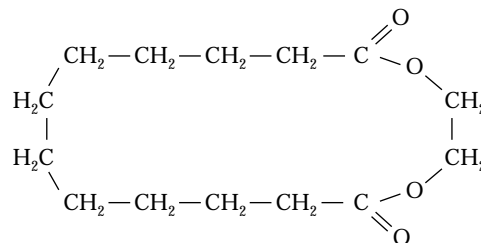
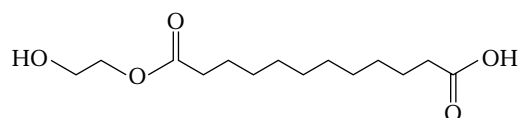
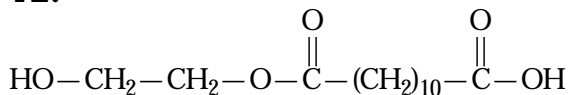
4. C'est le groupe phénol, d'où *B* :



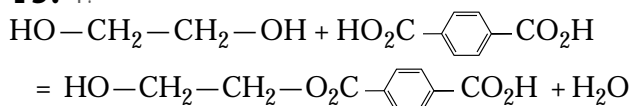
5. C'est le groupe acide carboxylique, d'où *C* :



12.



13. 1.

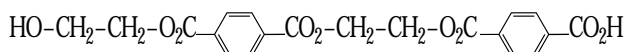


Alcool, ester et acide carboxylique.

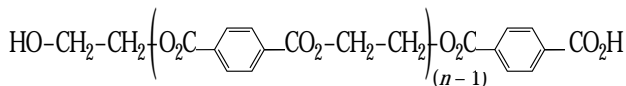
2. B :



D :



3.



Bibliographie

Ouvrages

- Tout livre de Classes préparatoires ou de Premier cycle universitaire de Chimie Organique notamment : *Chimie PC-PC**, A. DURUPHTY et coll., collection H Prépa, Hachette, 2004.
- *Traité de Chimie Organique*, VOLLHARDT et SCHORE, De Boeck, 1999.
- *Chimie des couleurs et des odeurs*, M. CAPON et coll., Cultures et Techniques, Nantes, 1993.
- *Le parfum*, E. ROUDNITSKA, *Que sais-je ?*, n° 1888, P.U.F., 1990.
- *Chimie de la beauté*, Ch. BOURGEOIS, *Que sais-je ?*, n° 901, P.U.F., 1970.
- *Chimie organique expérimentale*, M. CHAVANNE et coll., Dia Belin, 1986.
- *Chimie organique expérimentale*, M. BLANCHARD-DESCE et coll., Hermann, 1987.
- *Chimie dans la maison*, D. CROUZET-DEPROST, Cultures et Techniques, Nantes, 1996.
- *Florilège de chimie pratique*, F. DAUMARIE, P. GRIESMAR, S. SALZARD, Hermann, 1999.
- *Guide des produits chimiques à l'usage du particulier*, J. EMSLEY, Odile Jacob, 1994.
- *Nouveaux parfums synthétiques*, R.M GATTEFOSSÉ, Librairie Centrale des Sciences, 1927.
- *Abrégé de nomenclature pour la Chimie Organique*, M. Duteil, Ellipses, 1991.
- *Nomenclature UICPA des composés organiques*, R. PANICO, J.C. RICHER, Masson, 1994.
- Document annuel ou récapitulatif des Olympiades de la Chimie.

Revue

- « Parfums et Chimie ; l'art de la parfumerie », *Actualité chimique*, n°3, mai - juin 1992.
- « Analyse d'un parfum par chromatographie », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n°684, mai 1986.
- « Des substances naturelles aux produits chimiques », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n°695, juin 1987.
- « Avoir du nez », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n°746, juillet - août - septembre 1992.
- « La chimie organique sans maux de tête, avec l'aspirine », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n°839, décembre 2001.
- « La sécurité en TP de chimie organique : exemple de la préparation de l'éthanoate de 3-méthylbutyle », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n°845, juin 2002.
- « Les hétérocycles dans la chimie des arômes », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n°846, juillet - août - septembre 2002.
- « Tous les chemins mènent... Arôme », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n°846, juillet - août - septembre 2002.
- « Les matières premières de l'aromatization », *Pour la Science*, n°160, février 1991.
- « Science et gastronomie », *Pour la Science*, dossier hors série, mars 1995.
- « Parfums : Chimie des fragrances », *Molécules*, n°23, mars 1991.

Estérification – hydrolyse : un équilibre chimique

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

D . Comment le chimiste contrôle-t-il les transformations de la matière ?

Contenus

1. Les réactions d'estérification et d'hydrolyse

- Mise en évidence expérimentale d'un état d'équilibre lors des transformations faisant intervenir des réactions d'estérification et d'hydrolyse.
- Contrôle de la vitesse de réaction : température et équilibre.
- Contrôle de l'état final d'un système : excès d'un réactif ou élimination d'un produit.

Compétences exigibles

- Savoir que les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont inverses l'une de l'autre et que les transformations associées à ces réactions sont lentes.
- Savoir qu'un catalyseur est une espèce qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans figurer dans l'équation de réaction et sans modifier l'état d'équilibre du système.
- Savoir que l'excès de l'un des réactifs et/ou l'élimination de l'un des produits déplace l'état d'équilibre du système dans le sens direct.

Exemples d'activités

Découvrir que les transformations faisant intervenir des réactions d'estérification et d'hydrolyse sont lentes, qu'elles conduisent à un état d'équilibre et qu'il est possible de modifier la vitesse et/ou le taux d'avancement final de ces réactions.

Commentaires

Concernant le contrôle de l'évolution du système, un raisonnement qualitatif permet d'amener l'élève à concevoir que l'ajout de l'un des réactifs ou l'élimination d'un des produits entraîne la diminution du quotient de réaction Q_r , ce qui met le système dans une situation où la valeur de Q_r est inférieure à K . Le système évolue donc spontanément dans le sens direct.

Matériel

Rechercher et expérimenter

- Un petit erlenmeyer sec et un bouchon.
- Cinq tubes à essai et tubes condenseurs à air (d'environ 20 cm) montés sur bouchons.
- Trois pipettes graduées sèches de 20 mL.
- Deux pipettes jaugées sèches, l'une de 1 mL et l'autre de 5 mL.
- Un pipeteur ou une propipette.
- Un grand bécher (bain-marie).
- Un agitateur magnétique chauffant ou une plaque chauffante à température réglable.
- Un support, une pince et une noix.
- Un thermomètre et un chronomètre.
- Un agitateur magnétique et son barreau magnétique.
- Une burette de 25 mL et son support ; un erlenmeyer de 150 mL.
- Acide acétique pur.
- Éthanol.
- Acide sulfurique concentré.
- Une solution de soude à $2,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Phénolphtaléine.
- Glace.

Déroulement du chapitre

Ce chapitre s'appuie sur les notions et connaissances introduites au *chapitre 12* (nomenclature des réactifs et des produits de l'estérification et de l'hydrolyse des esters, équation des réactions, calcul de rendement...).

Il a pour but de montrer l'existence d'un équilibre chimique et d'étudier l'aspect cinétique de ces réactions. L'exploitation du critère d'évolution permet de justifier les conditions d'amélioration du rendement des réactions étudiées.

Activités préparatoires

L'exploitation des publications de PÉAN DE SAINT-GILLES et de BERTHELOT constitue une introduction historique et scientifique aux phénomènes étudiés. Le tracé des graphes des *activités préparatoires A* et *B* constitue une très bonne préparation au cours. Le caractère lent et limité des réactions d'estérification et d'hydrolyse, ainsi que l'influence de la température, peuvent facilement être dégagés de ces textes.

La plupart des mélanges eau-ester étant hétérogènes, il est difficile de disposer, pour la réaction d'hydrolyse, de tableaux de données comparables à celles disponibles pour l'estérification.

A. Une estérification historique

Réponses aux questions

- $\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$
 $= \text{CH}_3 - \text{CO}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Voir le *document 2* du cours page 296. L'estérification est une réaction lente et limitée.

B. Une hydrolyse historique

Réponses aux questions

- $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 $= \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$
- Voir le *document 3* du cours page 296. L'hydrolyse d'un ester est une réaction lente.
- Pour la première expérience $\tau = 0,546$; pour la seconde expérience $\tau = 0,888$.

L'hydrolyse d'un ester est une réaction limitée et le taux d'avancement maximal augmente d'autant plus que l'un des réactifs est en grand excès.

Cours

1. Quelles sont les caractéristiques des réactions d'estérification et d'hydrolyse ?

L'exploitation des résultats publiés dans les *activités préparatoires A* et *B* permet aux élèves de tracer les graphes $n_{\text{acide estérifié}} = f(t)$ et $n_{\text{ester hydrolysé}} = g(t)$ et ainsi de dégager les caractéristiques essentielles des réactions d'estérification et d'hydrolyse.

La détermination, dans les deux cas, de la composition du système à l'équilibre permet de calculer l'avancement final, de le comparer à l'avancement maximal et de déterminer le rendement.

La notion d'équilibre introduite plus tôt (*chapitre 5*) permet facilement d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus.

Les écritures du quotient de réaction et de la constante d'équilibre de cette réaction peuvent éventuellement poser un problème. En effet :

– ces deux grandeurs n'ont jusqu'alors été considérées qu'en solution aqueuse diluée, ce qui n'est bien sûr pas le cas ici ;

– dans ces réactions, l'eau n'est pas le solvant mais un produit de la réaction, elle figure donc dans les expressions de Q_r et de K ;

– dans de nombreux cas, le mélange réactionnel n'est pas homogène et présente deux phases, ce qui rend délicat la définition de la concentration des espèces.

L'utilisation de Q_r et K n'ayant pour but que de justifier qualitativement les déplacements d'équilibre et non de déterminer des compositions à l'équilibre, les auteurs du programme suggèrent d'écrire ces deux grandeurs avec les nombres, exprimant en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la concentration des quatre constituants. En supposant le mélange homogène (monophasé), il est possible, en multipliant chaque « concentration » par le volume du mélange, de disposer d'une expression faisant intervenir les quantités de matière.

2. Quels facteurs influencent cet équilibre ?

Les graphes des *documents 5* et *6* permettent aux élèves de mettre facilement en évidence l'influence de la température et des catalyseurs : l'état d'équilibre n'est pas modifié, mais il est atteint plus ou moins rapidement.

Ne pas manquer de rappeler aux élèves que, comme ils l'ont vu dans l'étude des réactions acido-basiques, une constante d'équilibre dépend généralement de la température ; celles des réactions d'estérification-hydrolyse n'en dépend pas, en raison de l'athermicité de ces réactions, comme permet de le prévoir la rela-

$$\text{tion de VAN'T HOFF : } \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$$

avec ici $\Delta_r H^0(T) \approx 0$.

L'influence quantitative de la nature de l'alcool ne semble pas explicitement au programme, il faut donc le rappeler dans les exercices.

L'influence d'un excès de l'un des réactifs s'étudie avec le critère d'évolution. Il est conseillé, pour cette étude, de partir d'un système équimolaire de réactifs, d'analyser l'état d'équilibre, de rajouter un excès de l'un des constituants, puis de déterminer comment se situe Q_r par rapport à K et de conclure.

3. Comment améliorer le rendement d'une estérification ?

Ce paragraphe exploite et illustre les résultats du paragraphe précédent. L'extraction du méthanoate d'éthyle au fur et à mesure de sa formation par distillation et l'utilisation d'un appareil de DEAN et STARK sont deux expériences de cours facilement réalisables devant les

élèves. L'exercice 20, page 314, détaille de façon précise l'utilisation d'un appareil de DEAN et STARK.

Dans le cadre d'une expérience de cours, il suffit de laisser se dérouler l'expérience et de faire constater aux élèves la recondensation des gouttes d'eau dans le tube gradué. L'appareil de DEAN et STARK qui s'adapte naturellement sur la verrerie rodée habituelle coûte environ 45 €.

Il sera intéressant de terminer cette étude en faisant remarquer aux élèves que des conditions expérimentales judicieuses permettent, au chimiste, de synthétiser un produit avec un bon rendement temporel. Cet aspect sera développé et approfondi dans le dernier chapitre.

Rechercher et expérimenter

1. et 2. Comment cette étude a-t-elle été conduite ?

Quels résultats a-t-elle donné ?

I. Compréhension du texte

1. *Éther* : ester ; *éthérification* : estérification ; *poids* : masse ; *vase à fond plat* : erlenmeyer ; *liqueur titrée* : solution titrée, *équivalent* : mole ; *composants primitifs* : réactifs.

2. La teinture de tournesol est un indicateur coloré. Sa teinte basique est bleue et sa teinte acide rouge violacée.

3. L'étude de l'influence de la température montre que :

– une élévation de température est sans effet sur la valeur du taux d'avancement à l'équilibre pour des mélanges initiaux de même composition ;

– une élévation de température permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre.

II. Exploitation du texte

1. Alcool primaire.

2. Le « brutal refroidissement » bloque l'évolution de la composition du mélange ; une telle opération est une trempe.

3. PÉAN DE SAINT-GILLES et BERTHELOT ont étudié l'influence :

– de la nature des réactifs et de leur proportion ;

– de la température ;

– de la pression.

En revanche, ils n'ont, semble-t-il, pas étudié l'influence d'un catalyseur.

4. Lorsque l'un des réactifs est en excès, le taux d'avancement à l'équilibre croît.

3. Comment refaire cette étude au laboratoire ?

La répartition des différents échantillons, constitués au *paragraphe 3.2*, entre plusieurs groupes de T.P. laissera le temps à une bonne exploitation des résultats expérimentaux. En revanche, la mise en parallèle des résultats obtenus au *paragraphe 3.3* par l'ensemble des groupes sera intéressante.

Afin de limiter les risques et les odeurs, les prélèvements des deux acides, avec lunettes et gants, ne seront organisés qu'en un ou deux postes, si possible sous une hotte.

Réponses aux questions

1. L'acide sulfurique apporte les ions H^+ catalyseurs de la réaction d'estérification.

2. Les calculs demandés conduisent à :

$$\bullet V_1 = \frac{0,25 \times 60,0}{1,044} = 14,4 \text{ mL d'acide éthanoïque pur ;}$$

$$\bullet V_2 = \frac{0,25 \times 46,0}{0,785} = 14,6 \text{ mL d'éthanol,}$$

en ajoutant un volume $v = 1,0$ mL d'acide dans chaque mélange initial, les solutions de départ ont un volume de 30,0 mL.

Les volumes d'acide et d'alcool sont mesurés à l'aide de pipettes graduées ; le volume d'acide sulfurique peut être mesuré avec une pipette jaugée.

3. Oui, car l'acide sulfurique, supposé totalement dissocié en $2 H^+ + SO_4^{2-}$, réagit aussi avec la soude.

Pour déterminer la quantité d'acide éthanoïque présent dans chaque échantillon, il faut connaître la quantité de soude nécessaire au dosage de l'acide sulfurique également présent dans cet échantillon. Les ions H^+ apportés par l'acide sulfurique étant des catalyseurs, leur quantité dans chaque échantillon est constante dans le temps.

4. On prépare un volume $V = 30,0$ mL de solution en diluant un volume $v = 1,0$ mL d'acide sulfurique concentré. Après homogénéisation, on prélève 5,0 mL de ce mélange que l'on dose avec la solution de soude fournie.

5. Dans chaque échantillon de volume $V = 5,0$ mL, on a :

$$n_{\text{alcool}}(0) = n_{\text{acide éth.}}(0) = \frac{0,25 \times 5}{30} = 41,7 \text{ mmol.}$$

6. Soit $N(t)$ la quantité de soude nécessaire au dosage de l'acide éthanoïque et de l'acide sulfurique présents dans un échantillon à la date t :

$$N(t) = C_0 \cdot V_E(t)$$

et soit n la quantité de soude nécessaire au dosage de l'acide sulfurique présent dans un échantillon :

$$n = C_0 \cdot v_E.$$

La quantité d'acide éthanoïque présent dans l'échantillon est alors :

$$n_{\text{acide éth.}} = N(t) - n = C_0 \cdot (V_E(t) - v_E).$$

7. Les expériences que nous avons réalisées montrent que les volumes de solution de soude utilisés pour l'étude de l'estérification varient d'environ $V = 20$ mL à $t = 0$ min à environ $V = 8$ mL pour $t = 45$ min. Le dosage de l'acide sulfurique a nécessité un volume $v_E = 3,0$ mL de solution de soude.

Pour chaque échantillon :

$$n_{\text{ester}} = n_{\text{acide éth.}}(0) - n_{\text{acide éth.}}(t).$$

Savoir s'autoévaluer

1. $n(\text{acide}) = f(t)$: courbe (6) à 25 °C et courbe (8) à 50 °C.

$n(\text{ester}) = g(t)$: courbe (3) à 25 °C et courbe (1) à 50 °C.

2. 1. Courbe (1).

2. La courbe $n_A = n_0(\text{ester}) - n_E = g(t)$ tend vers 0,66 mol.

3. Non.

3. Graphe G_2 .

L'augmentation de la concentration du catalyseur accroît la vitesse (ce qui n'est pas le cas de G_3), mais ne change pas l'état d'équilibre (ce qui n'est pas le cas de G_4).

4. 1. En utilisant l'alcool en excès.

2. En utilisant l'acide en excès.

5. 1. L'équilibre est déplacé dans le sens de l'estérification.

2. L'équilibre est déplacé dans le sens de l'hydrolyse de l'ester.

3. L'équilibre est déplacé dans le sens de l'estérification.

4. Pas d'évolution.

Exercices

1. Courbe **d**) : l'estérification est limitée ; n_A doit décroître avec $n_A(0) = 0,5$ mol.

2. 1. $\text{CH}_3\text{—CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 $= \text{CH}_3\text{—CO}_2\text{—C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

2. $n_{\text{ester}}(t) = n_{\text{acide}}(0) - n_{\text{acide}}(t)$.

3. La réaction d'estérification est lente et limitée.

4. τ (2h) = 58 % ; τ_f = 67 %. $\tau_f \neq 100$ %, car l'estérification est limitée par l'hydrolyse.

3. 1. $\text{H—CO}_2\text{—C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
 $= \text{H—CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

2. $n_{\text{acide}}(t) = n_{\text{ester}}(0) - n_{\text{ester}}(t)$.

3. La réaction d'hydrolyse est lente et limitée.

4. τ (1h) = 25 % ; τ_f = 33 %. $\tau_f \neq 100$ %, car l'hydrolyse est limitée par l'estérification.

4. 1. **b.**, **c.** et **d.** ; 2. **c.**

5. 1. **b.** et **d.** ; 2. **b.** ; **c.** et **d.**

6. 1. $\text{CH}_3\text{—CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$
 $= \text{CH}_3\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

2. $Q_r = \frac{n(\text{ester}) \cdot n(\text{eau})}{n(\text{acide}) \cdot n(\text{alcool})}$.

3. $K = 4,0$.

4. $n_1(0) = 0,46$ mol et $n_2(0) = 0,39$ mol.

5. $\rho = \frac{n(\text{ester})}{n(\text{alcool})} = 72$ %.

7. 1. **A** : graphe (3) ; **B** : graphe (2) ; **C** : graphe (4) ; **D** : graphe (1).

2. **E** plus rapide que **A** ;

F : alcool secondaire,

donc limite pour $n_{\text{acide}} = 0,80$ mol ;

G identique à **A** ;

H : alcool tertiaire, donc estérification très limitée.

8. 1. **a.** Sans influence.

b. Diminution de la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre.

2. L'ajout d'un catalyseur a qualitativement le même effet qu'une élévation de température.

3. $\rho = 67$ %.

9. 1. $\text{H—CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 $= \text{H—CO}_2\text{—C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

2. **b.** et **d.**

10. 1. À tout instant, $Q < K$ et le système évolue dans le sens direct de l'estérification.

2. **a.** **A** : méthanoate de méthyle $\text{H—CO}_2\text{—CH}_3$

B : benzoate d'éthyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO}_2\text{—C}_2\text{H}_5$

C : éthanoate de butyle $\text{CH}_3\text{—CO}_2\text{—C}_4\text{H}_9$

D : méthanoate d'éthyle $\text{H—CO}_2\text{—C}_2\text{H}_5$

b. 100 °C.

c. **A** et **D**.

3. Non, car cet ester et l'éthanol ont sensiblement la même température d'ébullition.

11. 1. $\text{HCO}_2\text{H} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$
 $= \text{HCO}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

2. Température élevée (80 °C) et l'emploi d'un catalyseur, l'acide sulfurique source d'ions H^+ .

3. Une trempe ; elle permet de ralentir considérablement la vitesse d'évolution du système en jouant sur deux facteurs cinétiques : la concentration des réactifs (dilution) et leur température (eau glacée).

4. $\rho = \frac{n_f \text{ ester}}{n_{\text{max ester}}} = \frac{n_f \text{ ester}}{n_i \text{ acide}}$; soit : $\rho = 67$ %.

5. La vitesse est maximale pour $t = 0$, c'est-à-dire lorsque les concentrations des réactifs sont maximales et que la réaction d'hydrolyse de l'ester n'a pas encore commencé.

Pour $t > 60$ min, la vitesse d'évolution du système est nulle. Les réactions d'estérification et d'hydrolyse ont alors des vitesses égales.

12. 1. $\text{CH}_3\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)_2$

A : acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{—CO}_2\text{H}$

B : 3-méthylbutan-1-ol

$(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$

2. $V(A) = 11,5 \text{ mL}$; $V(B)_1 = 21,8 \text{ mL}$; volumes mesurés à la pipette graduée. $V(B)_2 = 109 \text{ mL}$; volumes mesurés à l'éprouvette graduée.

3. $\text{CH}_3\text{—CO}_2\text{H} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{—CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$
 $n(A)_{E1} = 67 \text{ mmol}$; $n(A)_{E2} = 10 \text{ mmol}$.

4. $\rho = \frac{n(\text{ester})}{n_i(\text{acide})} = \frac{n_i(A) - n(A)_E}{n_i(A)}$; $\rho_1 = 67 \%$

et $\rho_2 = 95 \%$. Un excès d'alcool favorise la synthèse.

5. $Q_{r2,i} < Q_{r1,i}$; dans le second cas, le système doit évoluer plus dans le sens direct pour que $Q_{r2,f} = K$.

13. 1. $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 $= \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$

Des mélanges identiques évoluent en parallèle ; le dosage de l'acide formé permet de suivre l'évolution du système au cours du temps.

2. Pour pouvoir travailler à haute température (vitesse plus élevée) sans perdre ni réactifs ni produits, les vapeurs étant recondensées.

3. Pour réaliser une trempe (blocage de l'évolution du système).

4. $n_E(t) = n - C_B \cdot V_B$

$T(\text{min})$	0	10	20	30
$n_E(\text{mol})$	0,100	0,089	0,077	0,069

$T(\text{min})$	40	60	90	24 h
$n_E(\text{mol})$	0,062	0,052	0,042	0,020

5. $v(t) = - \frac{\left(\frac{dn_E}{dt}\right)}{V}$;

pentés de tangentes aux graphes au point d'abscisse considérée :

$v(0) = 0,065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;

$v(30) = 0,038 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;

$v(90) = 0,012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

La vitesse de la réaction décroît au cours du temps et sera nulle quand l'état d'équilibre sera atteint, car les vitesses de disparition de E par hydrolyse et d'apparition de E par estérification se compenseront.

6. $\rho = 80 \%$.

L'alcool obtenu étant primaire, si le mélange initial avait été équimolaire, le rendement aurait été de 33 % ; ici, l'eau étant en excès, le rendement par rapport à l'ester s'en trouve amélioré.

7. En catalysant à l'aide d'un acide fort concentré.

14. 1. $\text{CH}_3\text{—CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$
 $= \text{CH}_3\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

2. Cette réaction est lente et limitée.

3. L'acide sulfurique est un catalyseur. Non.

4. Afin de figer le système à l'instant désiré ; c'est une trempe.

5. $n(\text{alcool}) = 1,0 \text{ mol}$; $n(\text{acide}) = 1,0 \text{ mol}$.

6. $\rho = 67 \%$; résultat logique, l'éthanol étant un alcool primaire et le mélange équimolaire.

7. **a.** $v(t) = - \frac{dn_E}{dt} \cdot \frac{1}{V}$; pentés de tangentes aux graphes au point d'abscisse considérée divisées par le volume V (en L).

b. $v(10 \text{ min}) = 0,17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;

$v(30 \text{ min}) = 0,07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

c. La vitesse décroît au cours du temps jusqu'à être nulle à l'équilibre.

15. 1. Catalyseur.

2. **a.** Non, en très petite quantité.

b. Oui, en quantité non négligeable, par élimination de l'eau formée qui est fixée par H_2SO_4 .

16. **a.** Zéolithes A : sans effet sur la vitesse, mais améliore le rendement.

b. Zéolithes H : augmente la vitesse et le rendement.

17. 1. En milieu acide, les esters s'hydrolysent, libérant des acides dont l'odeur ou l'arôme est souvent désagréable.

2. La sueur étant acide, elle favorise l'hydrolyse des esters, générant des acides d'odeur souvent désagréables.

3. Lors du relargage, on utilise une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium ; l'eau ainsi introduite peut hydrolyser partiellement l'ester synthétisé. Cette réaction étant très lente à froid, un refroidissement préalable limite cette hydrolyse.

18.

1. **a.** $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{—OH}$
 $= \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

b. Cette réaction est lente et limitée.

Cet arôme est un ester.

2. **a.** Le montage à reflux permet de porter le mélange réactionnel à l'ébullition et d'avoir ainsi la vitesse de réaction maximale sans perdre ni réactifs ni produits, les vapeurs étant recondensées.

b. L'acide sulfurique apporte les ions H^+ qui catalysent la réaction.

c. L'arôme est situé dans la phase organique qui, vu les densités, est la phase supérieure.

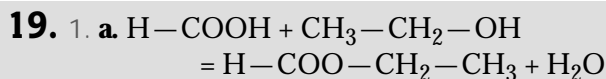
3. **a.** $n_{\text{acide}} = \frac{44,0 \times 1,013}{74,0} = 0,60 \text{ mol}$;

$n_{\text{alcool}} = \frac{18,3 \times 0,808}{74,0} = 0,20 \text{ mol}$;

l'acide est en excès. Cet excès permet de déplacer l'équilibre dans le sens de la réaction d'estérification.

b. $\rho = \frac{n_{\text{ester}}}{n_{\text{alcool}}} = \frac{\left(\frac{19,5}{130}\right)}{0,20} = 0,75$, soit 75 %.

c. Une élévation de température ou une plus grande quantité de catalyseur ne modifient pas l'état final du système ; en revanche, ils permettent d'atteindre plus vite l'état d'équilibre.



b. Y est le méthanoate d'éthyle.

c. Il s'est formé le maximum d'ester possible et dans l'état final, il reste des deux réactifs, ce qui signifie que l'on a atteint l'état d'équilibre.

$$\mathbf{d.} K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{n(Y)_f \cdot n(\text{H}_2\text{O})_f}{n(A)_f \cdot n(B)_f} = \frac{0,8 \times 0,8}{0,4 \times 0,4} = 4.$$

e. Voir le tableau à la fin des corrigés.

$$\mathbf{f.} Q_r = \frac{n(Y) \cdot n(\text{H}_2\text{O})}{n(A) \cdot n(B)} = \frac{x^2}{(1,20 - x)^2}$$

$$\mathbf{g.} K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{x_f^2}{(1,20 - x_f)^2} = 4 ;$$

$$\text{d'où : } \frac{x_f}{(1,20 - x_f)} = 2 ; \text{ soit : } x_f = 0,80 \text{ mol.}$$

$$n(Y)_f = n(\text{H}_2\text{O})_f = x_f = 0,80 \text{ mol}$$

$$\text{et } n(A)_f = n(B)_f = 1,20 - 0,80 = 0,40 \text{ mol.}$$

Ces valeurs correspondent à celles du graphe.

$$\mathbf{h.} \eta_1 = \frac{n(Y)_f}{n(Y)_{\text{max}}} = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{0,80}{1,20} = \frac{2}{3} = 0,67 = 67 \%$$

2. **a.** $n(A)_f = 2,4 - x_f = 1,4 \text{ mol}$; soit : 1,0 mol ;

$$\eta_2 = \frac{n(Y)_f}{n(Y)_{\text{max}}} = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{1,0}{1,2} = 0,83 = 83 \%$$

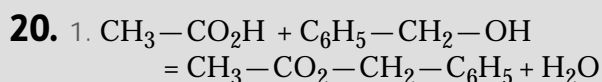
b. $\eta_2 > \eta_1$; l'acide est en excès, l'équilibre est déplacé dans le sens de la formation de l'ester.

3. **a.** 55 °C correspond à la température d'ébullition de l'ester ; le distillat est donc l'ester formé.

$$\mathbf{b.} n(Y)_f = \frac{m(Y)}{M(Y)} = \frac{85,8}{74} = 1,16 \text{ mol} ;$$

$$\eta_3 = \frac{n(Y)_f}{n(Y)_{\text{max}}} = \frac{1,16}{1,2} = 0,966 = 96,6 \%$$

c. $\eta_1 < \eta_3$; en distillant l'ester au fur et à mesure de sa formation, on déplace l'équilibre dans le sens de la formation de l'ester.



2. **a.** Le sulfate de cuivre anhydre CuSO_4 blanc, bleuit en présence d'eau.

b. L'élimination de l'eau déplace la réaction dans le sens de la synthèse de l'ester.

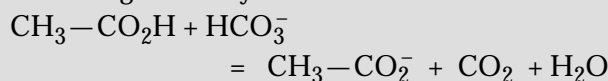
$$\mathbf{c.} n(\text{eau})_{\text{max}} = n(\text{réactif limitant}) = n(\text{alcool}) = 0,10 \text{ mol}$$

$$\text{et } m(\text{eau})_{\text{max}} = 1,8 \text{ g.}$$

3. Pour limiter les dégagements des vapeurs des divers composés organiques du mélange final.

4. Favoriser la séparation de la phase organique, contenant l'ester, et la phase aqueuse contenant les acides acétique en excès et sulfurique. La phase aqueuse (solution de chlorure de sodium), initialement neutre, devient acide ; d'où un test au papier-pH.

5. **a.** Il s'agit de dioxyde de carbone.



b. Acide acétique. Après action de HCO_3^- , c'est l'ion acétate, très soluble dans l'eau, qui est présent.

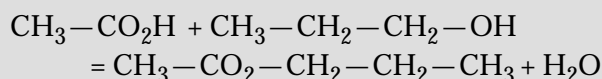
6. L'ester et le cyclohexane.

7. **a.** Voir le *document* C de la fiche n° 4, page 351.

b. Distillat : cyclohexane ; résidu : ester.

c. $\rho = 90 \%$. $\rho > 67 \%$, car excès d'acide et élimination de l'eau formé ; $\rho \neq 100 \%$, car perte de produit lors des lavages et de la distillation.

21. 1. **a.**



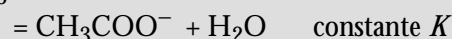
Cet ester est l'éthanoate de propyle.

$$\mathbf{b.} V = \frac{n \cdot M}{\rho} = \frac{0,500 \times 60}{0,80} = 37,5 \text{ mL.}$$

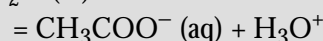
c. Soit $n_E(t)$ la quantité d'ester formé à une date t , et $n_A(t)$ la quantité d'acide restant, donc :

$$n_E(t) = 0,500 - n_A(t).$$

2. **a.** $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^-$



b. $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$



$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})]_{\text{éq}}}$$

$$K = \frac{K_A}{K_e} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 1,6 \times 10^9.$$

On peut considérer que la réaction de titrage est totale.

c. Soit $n_A(t)$ la quantité de matière d'acide présente dans la prise d'essai de 5 mL et $n_A(t)$ la quantité d'acide dans 100 mL :

$$n'_A(t) = n(\text{HO}^-)_{\text{versée}} = C_b \cdot V_E(t)$$

$$\text{et } n_A(t) = 20 \cdot n'_A(t).$$

D'où, pour l'erenmeyer n° 1 :

$$n_A = 20 \times 14,2 \times 10^{-3} \times 1,00 = 0,284 \text{ mol d'acide éthanoïque restant ;}$$

donc : $n_E = 0,216 \text{ mol d'ester formé.}$

3. **a.** D'après le graphe, l'avancement final vaut $x_{\text{éq}} = 0,335 \text{ mol}$, d'où le tableau descriptif de l'évolution du système à la fin des corrigés.

$$x_{\text{max}} = 0,500 \text{ mol ;}$$

$x_{\text{éq}} < x_{\text{max}}$, donc la transformation est limitée.

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{0,335}{0,500} = 0,67 ; \text{ soit } \rho = 67 \%$$

b. Vitesse volumique de réaction : $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$,

où V représente le volume du mélange réactionnel.

$\frac{dx}{dt}$ est égal à la valeur du coefficient directeur de la tangente à la courbe représentant $x(t)$. Le coefficient directeur de la tangente à la courbe représentant $x(t)$ diminue au cours du temps : la vitesse de réaction diminue au cours du temps.

$$c. K' = \frac{(n_{\text{ester}})_{\text{éq}} \cdot (n_{\text{eau}})_{\text{éq}}}{(n_{\text{alcool}})_{\text{éq}} \cdot (n_{\text{acide}})_{\text{éq}}} = 4,12.$$

d.

$$Q_r = \frac{(n_{\text{ester}}) \cdot (n_{\text{eau}})}{(n_{\text{alcool}}) \cdot (n_{\text{acide}})} = \frac{0,335^2}{0,165 \times 1,165} = 0,58.$$

$Q_r < K'$: la transformation évolue dans le sens direct, il se forme de l'ester et de l'eau.

$$K' = \frac{(n_{\text{ester}})_{\text{éq}} \cdot (n_{\text{eau}})_{\text{éq}}}{(n_{\text{alcool}})_{\text{éq}} \cdot (n_{\text{acide}})_{\text{éq}}} = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(0,500 - x_{\text{éq}}) \cdot (1,500 - x_{\text{éq}})} = 4,12.$$

D'où : $x_{\text{éq}} = 0,45$ mol.

Soit un rendement : $\rho = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = 0,90$, soit $\rho = 90\%$.

19. 1. e.

Équation de la réaction		A	+	B	=	Y	+	W
État du système	Avancement x (mol)	n_A (mol)		n_B (mol)		n_Y (mol)		n_W (mol)
initial	0	1,20		1,20		0		0
intermédiaire	x	$1,20 - x$		$1,20 - x$		x		x
final	x_f	$1,20 - x_f$		$1,20 - x_f$		x_f		x_f

21. 3. a.

Équation chimique		acide	+	alcool	=	ester	+	eau
État du système	Avancement (mol)	$n(\text{acide})$		$n(\text{alcool})$		$n(\text{ester})$		$n(\text{eau})$
initial	$x = 0$	0,500		0,500		0		0
en cours	x	$0,500 - x$		$0,500 - x$		x		x
à l'équilibre	$x_{\text{éq}} = 0,335$	$0,500 - x_{\text{éq}} = 0,165$		$0,500 - x_{\text{éq}} = 0,165$		$x_{\text{éq}} = 0,335$		$x_{\text{éq}} = 0,335$

Exercices complémentaires

Énoncés

1. Allure des graphes $n(\text{ester}) = f(t)$

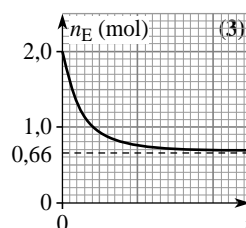
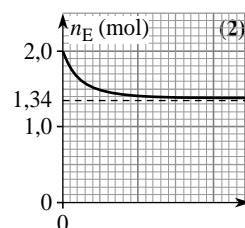
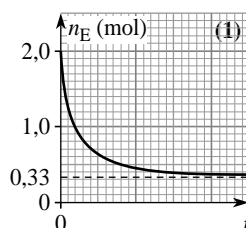
On fait réagir deux moles de méthanoate d'éthyle et deux moles d'eau en présence de 0,5 mL d'acide sulfurique concentré.

1. Donner la formule de l'ester ; en déduire la formule et le nom de l'alcool et de l'acide produits par cette hydrolyse.

2. L'analyse de la composition du mélange au cours du temps permet de tracer $n(\text{ester}) = n_E = f(t)$. Parmi les courbes proposées ci-après, quelle est celle qui peut correspondre à l'expérience réalisée ?

Justifier la réponse.

3. En déduire le graphe donnant la quantité d'alcool obtenu en fonction du temps, soit $n_A = f(t)$.



4. On recommence l'expérience, à la même température, avec les mêmes quantités de réactifs, mais en ajoutant cette fois-ci 1 mL d'acide sulfurique concentré. Comment l'allure des graphes $n_E = f(t)$ et $n_A = f(t)$ est-elle modifiée ?

2. Analyser des conditions expérimentales

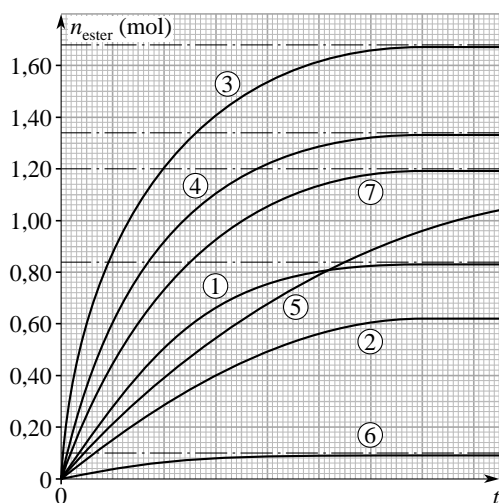
À partir d'un mélange équimolaire d'acide et d'alcool, le rendement à l'équilibre est de 67 % pour un alcool primaire, 60 % pour un alcool secondaire et 5 % pour un alcool tertiaire.

Lorsque $n_{\text{alcool}}(0) = 2 n_{\text{acide}}(0)$ ou lorsque $n_{\text{acide}}(0) = 2 n_{\text{alcool}}(0)$, le rendement à l'équilibre est de 84 % avec un alcool primaire.

En justifiant les réponses fournies, associer les graphes $n(\text{ester}) = f(t)$ numérotés de 1 à 7 du document ci-dessous à l'une des expériences A à G suivantes, toutes réalisées à 70 °C :

Expérience \ Espèces présentes	A	B	C	D
Acide éthanóique	2 mol	2 mol	2 mol	2 mol
Alcool primaire	2 mol		1 mol	4 mol
Alcool secondaire		2 mol		
Alcool tertiaire				
H ₂ SO ₄	Oui	Oui	Oui	Oui

Expérience \ Espèces présentes	E	F	G
Acide éthanóique	1 mol	2 mol	2 mol
Alcool primaire	1 mol		
Alcool secondaire		2 mol	
Alcool tertiaire			2 mol
H ₂ SO ₄	Oui		Oui



3. Influence de la classe de l'alcool

- Donner la formule développée, le nom et la classe des alcools de formule C₄H₁₀O.
- En déduire la formule topologique et le nom des esters que donnent ces alcools avec l'acide éthanóique.
- On réalise à 40 °C et en présence de catalyseur, l'estérification d'une mole de chacun de ces alcools

avec une mole d'acide éthanóique. Lors de chacune de ces estérifications, on détermine régulièrement la quantité d'ester présent.

- Quels sont les esters obtenus avec le meilleur rendement ?
- Tracer alors l'allure des graphes $n(\text{ester}) = f(t)$ pour chacun des esters formés.

4. Rendement de l'hydrolyse d'un ester

On réalise, en ampoule scellée, à 200 °C, l'hydrolyse du butanoate d'éthyle en partant du mélange de 5,00 mol d'eau et de 1,00 mol d'ester.

Au bout de 24 heures, le système n'évolue plus ; la quantité d'acide formé est déterminée par un dosage acido-basique.

Le volume total du mélange à l'équilibre étant de 180 mL, on en prélève 10,0 mL que l'on dose, après une trempe, avec une solution de soude à 2,00 mol · L⁻¹. Le volume équivalent vaut V_E = 17,6 mL.

- Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse.
- Quel est le rôle de la trempe ?
- Déterminer la quantité d'acide présent dans l'échantillon dosé, puis dans le mélange réactionnel à l'équilibre.
- En déduire le rendement de cette réaction ; le comparer à celui que l'on aurait obtenu à partir d'un mélange équimolaire d'eau et d'ester. Justifier la réponse en utilisant le critère d'évolution spontanée.

5. Étude cinétique d'une hydrolyse d'ester

Au cours d'une séance de travaux pratiques, des élèves étudient la cinétique de l'hydrolyse d'un ester. Pour cela, le préparateur a mélangé $n = 0,50$ mol de méthanoate d'éthyle avec de l'eau glacée afin d'obtenir 1,00 L de solution. Chaque groupe d'élèves en prélève 100 mL et les répartit dans dix tubes à essai qu'il place, bien bouchés, à $t = 0$ dans une enceinte thermostatée en déclenchant le chronomètre.

À chaque date t du tableau ci-dessous, un tube est prélevé, son contenu est versé dans de l'eau glacée, puis dosé à l'aide d'une solution de soude de concentration C_B = 0,50 mol · L⁻¹ en présence de phénolphaléine. Les volumes équivalents V_{BE} obtenus lors de chacun des dosages sont les suivants :

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	90	120
V _{BE} (mL)	0	2,1	3,7	5,0	6,1	7,0	7,7	8,9	9,4

- Écrire l'équation de l'hydrolyse étudiée et justifier la méthode utilisée pour cette étude.
- Pourquoi le préparateur a-t-il mélangé la solution initiale avec de l'eau glacée ? Pourquoi le contenu des tubes est-il versé dans de l'eau glacée avant dosage ?
- Calculer la quantité n_1 d'ester présent dans chaque tube à la date $t = 0$.
- Écrire l'équation du dosage.
- Exprimer, en fonction de V_B, la quantité $n_{\text{ester}}(t)$ restant dans chaque tube à la date t . Établir un tableau de valeurs $n_{\text{ester}}(t) = f(t)$ et tracer le graphe correspondant.

- Définir et calculer la vitesse initiale de l'hydrolyse.
- Calculer le rendement de cette hydrolyse à la date $t = 120$ min. Pourquoi ce rendement est-il si élevé ?

6. Un parfum de muguet

L'acétate de 3-phénylpropyle, noté E par la suite, est utilisé comme « note » muguet dans certains parfums. Sa densité par rapport à l'eau est $d = 1,04$.

- Écrire les formules semi-développées de l'alcool P et de l'acide carboxylique A qui permettent sa synthèse.
- Pour préparer E , au laboratoire, on fait réagir, à reflux pendant une heure, 60 g d'acide A avec 68 g de l'alcool P en présence d'acide sulfurique concentré.
 - Dessiner le montage réactionnel.
 - Pourquoi cette préparation a-t-elle lieu à chaud ?
 - Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- Après purification, on recueille 36,0 mL de E . Déterminer le rendement de cette synthèse.
- Afin d'améliorer ce rendement, préciser, en le justifiant, s'il convient :
 - de mettre plus d'acide A ;
 - de mettre plus d'alcool P ;
 - de mettre plus d'acide sulfurique ;
 - de chauffer plus longtemps ;
 - de rajouter de l'eau ;
 - d'extraire l'eau au fur et à mesure de sa formation.

7. Déplacement d'équilibre et principe de LE CHATELIER

Lire le texte ci-après, publié en 1884 par le chimiste français LE CHATELIER (1850-1936) et répondre aux questions.

Les origines de la notion d'équilibre chimique

« L'équilibre était une notion d'origine mécanique ; rien n'assurait a priori qu'elle pouvait s'appliquer au cas des réactions chimiques. [On savait qu'il existait en chimie des réactions incomplètes, dans lesquelles la transformation des corps initiaux en produits finaux s'arrêtait avant l'épuisement des corps en présence]. À titre d'exemple, citons la dissociation des sels ou encore l'éthérification, dans laquelle un alcool et un acide se transforme en éther et en eau...

Jean-Baptiste DUMAS (1800-1884) observa le premier que des réactions chimiques incomplètes pouvaient résulter d'un équilibre entre des réactions chimiques inverses l'une de l'autre.

Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1818-1881) avança l'idée que toutes les réactions chimiques pouvaient être réversibles dans des conditions bien précises de température, de pression...

Il admit alors, avec Henry-Louis LE CHATELIER, qu'il n'y avait pas de différence fondamentale entre les phénomènes physiques et chimiques ni entre les lois qui les régissent ».

Le principe de LE CHATELIER

« L'analogie avec la mécanique était en fait revendiquée par LE CHATELIER lui-même qui déclarait : "En chimie comme en mécanique, l'étude d'un système peut être ramenée à l'étude de l'équilibre. Tout système hors d'équilibre se déplace pour arriver à une position d'équilibre

stable. Connaissant les conditions de l'équilibre, nous pouvons prévoir immédiatement le sens du déplacement d'un système quelconque..."

Après avoir précisé les facteurs de l'équilibre chimique (température, pression, concentration, force électromotrice) et éliminé les éventuelles conditions qui n'ont aucune influence (catalyseur...), LE CHATELIER proposa l'énoncé suivant connu aujourd'hui sous le nom de Principe de LE CHATELIER :

"Tout système en équilibre chimique éprouve, du fait de la variation d'un seul des facteurs de l'équilibre, une transformation dans un sens tel que, si elle se produisait seule, elle amènerait une variation de signe contraire du facteur considéré."

Cet énoncé, complété par la remarque selon laquelle "les modifications de l'équilibre sont nulles, quand elles ne peuvent pas produire d'effet analogue à celui de la cause extérieure", permet de prévoir, aujourd'hui encore, le sens d'évolution d'un système, après perturbation, dans de très nombreux cas ».

D'après La Recherche, n° 165, avril 1985.

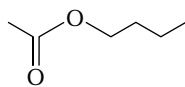
- Le texte parle d'éthérification ; ce terme vous paraît-il correct aujourd'hui ? Sinon, le corriger.
- Commenter l'expression : « toutes les réactions chimiques pouvaient être réversibles ».
- Donner un exemple de système mécanique qui, mis « hors d'équilibre se déplace pour arriver à une position d'équilibre stable ».
- Illustrer sur un exemple l'observation de Jean Baptiste DUMAS.
- Exprimer en terme d'avancement la phrase entre crochets : On savait [...] en présence.
- Montrer que les conséquences d'un excès d'alcool ou d'acide et l'élimination de l'ester ou de l'eau formés sont en accord avec le principe de LE CHATELIER.
- Quel est l'effet d'une réaction athermique sur la température du système où elle se déroule ? En déduire que la remarque selon laquelle « les modifications... cause extérieure » permet de justifier que la limite de l'estérification est indépendante de la température.

Corrigés

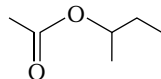
- E : $\text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; acide méthanoïque : HCO_2H .
 - Le rendement étant de 33 %, $n_{\text{E final}} = 1,34$ mol ; d'où la courbe (2).
 - $n_{\text{A}} = f(t) = 2,00 - n_{\text{E}}(t)$.
 - $n_{\text{E}} = f(t)$ et $n_{\text{A}} = f(t)$ ont la même limite que précédemment, mais elle est atteinte plus rapidement.
- A et 4 ; B et 7 ; C et 1 ; D et 3 ; E et 2 ; F et 5 ; G et 6.
- butan-1-ol : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$; primaire.
 - butan-2-ol : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$; secondaire.
 - 2-méthylpropan-1-ol : $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{OH}$; primaire.

2-méthylpropan-2-ol : $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}-\text{CH}_3$;
tertiaire.

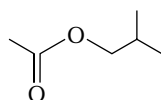
2. A : $\text{CH}_3-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$



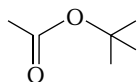
B : $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_3$



C : $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$

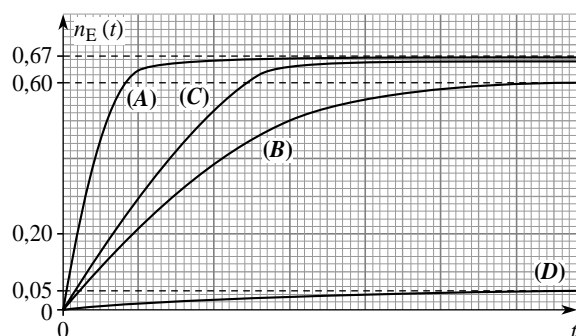


D : $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$



3. **a.** A et C sont les deux esters obtenus avec le meilleur rendement, car les alcools dont ils proviennent sont primaires.

b.



4. 1. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 $= \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$

2. La trempe fige le système dans l'état où il est, car elle bloque toute réaction.

3. $n_{\text{éch}}(\text{acide}) = 3,52 \times 10^{-2} \text{ mol}$;

$n_{\text{total}}(\text{acide}) = 0,63 \text{ mol}$.

4. $\rho = 63 \%$; $\rho > 33 \%$, car l'excès d'eau déplace l'équilibre dans le sens de l'hydrolyse.

5. 1. $\text{H}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$



Dans chaque tube à essai se déroule la même réaction avec, à chaque instant, le même avancement.

2. L'eau rajoutée étant glacée, le système n'évolue que lors de la mise dans l'enceinte thermostatée.

L'eau glacée ajoutée avant le dosage fige le système par trempe thermique et dilution des réactifs.

3. $n_1(\text{ester}) = \frac{n}{100} = 5,0 \text{ mmol}$.

4. $\text{H}-\text{CO}_2\text{H} + \text{HO}^- = \text{H}-\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

5. $n_{\text{ester}}(t) = n_1(\text{ester}) - 0,50 \cdot V_B$.

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	90	120
$n_{\text{ester}}(t)$ (mmol)	5,0	3,95	3,15	2,50	1,95	1,5	1,15	0,55	0,30

$$6. \nu(0) = \left(\frac{d[\text{acide}]}{dt} \right)_{t=0} = \left(\frac{d[\text{ester}]}{dt} \right)_{t=0}$$

$$\approx 11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

7. $\rho = \frac{n(\text{acide})}{n_1(\text{ester})} = 94 \%$; le rendement est très élevé, car l'eau est en grand excès.

6. 1. P : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

A : $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$

2. **a.** Voir le document A de la fiche technique n° 4, page 350.

b. Pour accroître la vitesse de la réaction.

c. Catalyseur.

3. $n_0(A) = 1,0 \text{ mol}$; $n_0(P) = 0,50 \text{ mol}$;

$n_0(E) = 0,21 \text{ mol}$.

D'où : $\rho = \frac{n(E)}{n_0(P)} = 42 \%$.

4. **a.** Oui, car A est le réactif en excès.

b. Non, car P est le réactif en défaut.

c. Non, car la catalyse ne modifie pas le rendement de l'équilibre.

d. Non, sauf si l'équilibre n'était pas encore atteint au bout d'une heure.

e. Non, car, au contraire, cela favoriserait l'hydrolyse de l'ester que l'on cherche à synthétiser.

f. Oui, car l'extraction d'un produit de la réaction déplace l'équilibre dans le sens voulu.

7. 1. Jadis, les esters étaient appelés éthers-sels, d'où le terme d'éthérification utilisé à la place d'estérification.

2. SAINTE-CLAIRE DEVILLE utilise le terme *réversible* pour indiquer que toute réaction est *renversible*, c'est-à-dire qu'elle peut évoluer dans le sens direct ou dans le sens inverse.

3. Un ressort élastique ou un pendule pesant constitue un système mécanique qui, placé hors d'équilibre, y revient.

4. Les réactions d'estérification-hydrolyse, mais aussi celle de précipitation-dissolution, sont des exemples d'équilibre chimique.

5. L'avancement final de toute réaction n'est pas nécessairement égal à son avancement maximal.

6. L'introduction d'un excès d'alcool (ou d'acide) conduit le système à consommer partiellement cet alcool en excès pour que la variation de la quantité d'alcool (ou d'acide) soit la plus faible possible.

7. Une réaction athermique n'échange pas d'énergie thermique avec l'extérieur, la température d'un système, siège d'une réaction athermique, reste donc constante. L'équilibre d'estérification-hydrolyse ne s'accompagnant pas d'une variation de température, une variation de celle-ci est sans effet sur cet équilibre.

Ouvrages

Tout livre de classes préparatoires ou de Premier cycle universitaire de Chimie Organique, notamment :

- *Chimie PC-PC**, A. DURUPHTY et coll., collection H Prépa, Hachette 2004.
- *Traité de chimie organique*, VOLLHARDT et SCHORE, De Boeck, 1999.
- *Florilège de chimie pratique*, F. DAUMARIE, P. GRIESMAR, S. SALZARD, Hermann, 1999.
- Document annuel ou récapitulatif des Olympiades de la Chimie.
- « Recherche sur les affinités de la formation et de la décomposition des éthers », PÉAN DE SAINT-GILLES,

Marcellin BERTHELOT, *Annales de chimie et de physique*, 1862.

Revue

- « LE CHATELIER et la loi des équilibres chimiques », M. PATY, *La Recherche*, n° 165, avril 1985.
- « Estérification-hydrolyse », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 629, décembre 1980 ;
- « Estérification du butan-1-ol par l'acide acétique », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 644, mai 1982.
- « Estérification alcool propylique-acide formique », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 714, mai 1989.
- « La chimie organique sans maux de tête, avec l'aspirine », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 839, décembre 2001.

Contrôle de l'évolution d'un système

chapitre

14 chimie

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

D. Comment le chimiste contrôle-t-il les transformations de la matière ?

Contenus

2. Des exemples de contrôle de l'évolution de systèmes chimiques pris dans l'industrie chimique et dans les sciences de la vie

- Changement d'un réactif.
- Synthèse d'un ester à partir d'un anhydride d'acide et d'un alcool.
- Hydrolyse basique des esters : applications à la saponification des corps gras (préparations et propriétés des savons, relations structure-propriétés).
- Utilisation de la catalyse.
- Catalyse homogène, hétérogène, enzymatique : sélectivité des catalyseurs.

Compétences exigibles

- Calculer le rendement d'une transformation.
- *Mettre en œuvre au laboratoire, en justifiant le choix du matériel à utiliser : chauffage à reflux, distillation fractionnée, cristallisation, filtration sous vide, chromatographie sur couche mince.*
- *Respecter les consignes de sécurité.*
- Justifier les étapes d'un protocole.
- Écrire l'équation de la réaction d'un anhydride d'acide sur un alcool et de l'hydrolyse basique d'un ester.
- Savoir que l'action d'un anhydride d'acide sur un alcool est rapide, qu'elle donne un ester et que l'avancement maximal est atteint.

- Savoir que l'hydrolyse basique d'un ester est rapide et que l'avancement maximal est atteint.
- Identifier la partie hydrophile et la partie hydrophobe d'un ion carboxylate à longue chaîne.
- Savoir qu'un catalyseur agit sélectivement lors d'une transformation.

Exemples d'activité

- *Synthèse de l'aspirine à partir d'un anhydride d'acide.*
- *Identification par chromatographie sur couche mince.*
- *Synthèse et propriétés d'un savon.*
- *Choix des conditions expérimentales permettant, lorsque plusieurs réactions chimiques interviennent dans une transformation, d'en privilégier une. Exemple d'application : titrage direct de l'aspirine.*
- *Expériences qualitatives sur la catalyse.*
- Recherche documentaire sur la catalyse et ses applications.

Commentaires

Seul l'anhydride d'acide est proposé comme exemple de réactif pour améliorer le rendement de la synthèse d'un ester. Il n'est pas donné de justification sur la réactivité de l'anhydride d'acide comparée à celle d'un acide carboxylique.

Les savons illustrent la réaction d'hydrolyse des esters en milieu basique et ouvrent la porte à un réinvestissement des relations structures-propriétés abordées en classe de Première scientifique lors de l'étude des solutions électrolytiques et de l'influence de la chaîne carbonée sur les propriétés physiques.

Il est exceptionnel de rencontrer des situations réelles où une seule réaction est associée à une transformation, ce qui est l'unique situation connue de l'élève jusqu'alors. Sur un exemple, l'enseignant montre que dans des conditions expérimentales appropriées (température, concentration des réactifs, pH, etc.), il est possible de privilégier une réaction et donc d'obtenir

de façon majoritaire un produit de synthèse ou de faire un contrôle de qualité : il est possible, par exemple, de vérifier par titrage direct de la quantité d'aspirine dans un comprimé en évitant la saponification.

Contrairement aux deux facteurs cinétiques, température et concentration, étudiés dans la première partie, qui agissent sur la probabilité de chocs efficaces entre entités réactives, le catalyseur modifie le mécanisme réactionnel (les mécanismes réactionnels ne seront pas abordés avec les élèves dans ce programme). Un catalyseur est spécifique à une réaction, il ne modifie pas l'état d'équilibre du système, car il accélère à la fois les réactions directe et inverse. Enfin, dans l'industrie, le choix d'un catalyseur spécifique permet d'orienter une synthèse vers un produit particulier lorsque plusieurs produits sont susceptibles de se former. L'autocatalyse n'est pas évoquée.

Matériel

Activités préparatoires

A. Synthétiser un ester rapidement, mais sans catalyseur

- Deux tubes à essai munis d'un condenseur à air (long tube de verre) dans leur portoir.
- Deux béchers de 100 mL.
- Un bain-marie bouillant sur un agitateur magnétique chauffant.
- Des languettes de papier-filtre.
- Éthanol (alcool à 95).
- Acide éthanoïque.
- Anhydride éthanoïque.
- Une solution saturée de chlorure de sodium.
- Éthanoate d'éthyle (pour comparer les odeurs).

B. Catalyses

- Quatre béchers.
- Une éprouvette graduée de 25 mL.
- Une pipette Pasteur.
- Eau oxygénée à 30 volumes (si le laboratoire n'en dispose pas, diluer environ quatre fois l'eau à 110 volumes).
- Un cylindre présent dans les dispositifs utilisés pour nettoyer les lentilles cornéennes.
- Une solution à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de chlorure de fer (III).
- Un petit morceau de foie (de porc, c'est le moins cher).
- Une bûchette en bois et des allumettes (pour reconnaître le dégagement de dioxygène).

Cours

> Activité 1

- Un dispositif pour un chauffage à reflux (voir le *document A* de la fiche technique n° 4, page 350).
- Un chauffe-ballon ou un agitateur magnétique chauffant.
- Éprouvettes graduées de 10 mL et de 25 mL.

- Un cristalliseur ou un récipient pour refroidir le ballon réactionnel.

- Un bécher de 150 mL.
- Un dispositif de filtration sous pression réduite (filtre BÜCHNER ou à verre fritté).
- Un dispositif de chromatographie (bécher, verre de montre, petits tubes à essai dans leur portoir, capillaires, plaque à chromatographie...).
- Une lampe à U.V.
- Benzoate d'éthyle.
- Une solution d'hydroxyde de sodium à $4,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acide chlorhydrique à $4,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Eau distillée froide.
- Acide benzoïque pur (utilisé comme référence pour la chromatographie).
- Éluant (2 mL d'acétone et 4 mL de cyclohexane).

> Activité 2

- Deux béchers de 100 mL.
- Tubes à essai dans leur portoir.
- Éprouvettes graduées de 25 mL.
- Pipettes Pasteur.
- Solutions à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'iodure de potassium, de sulfate de fer (II), de sulfate de fer (III).
- Une solution à $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de peroxodisulfate d'ammonium.

Rechercher et expérimenter

- Un dispositif pour un chauffage à reflux (voir le *document A* de la fiche technique n° 4, page 350).
- Un chauffe-ballon ou un agitateur magnétique chauffant.
- Éprouvettes graduées de 10 mL et 25 mL.
- Un dispositif de filtration sous pression réduite (filtre BÜCHNER ou à verre fritté).
- Un verre de montre.
- Deux béchers de 150 mL.
- Tubes à essai, munis de bouchons, dans leur portoir.
- Une solution de soude à $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Huile alimentaire.
- Alcool à 90°.
- Une solution saturée de chlorure de sodium.
- Savon de Marseille.
- Eau distillée.
- Une solution d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de chlorure de calcium à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Eau déminéralisée.
- Eaux minérales de Volvic, de Vittel et de Contrexéville.

Déroulement du chapitre

Ce chapitre, le dernier du programme, est très riche en connaissances nouvelles, aussi l'a-t-on rédigé en privilégiant l'aspect expérimental, d'où l'importance :

- des deux activités préparatoires qui pourront être abordées avant l'ensemble du cours ou distribuées

selon les paragraphes du cours auxquelles elles se rapportent ;

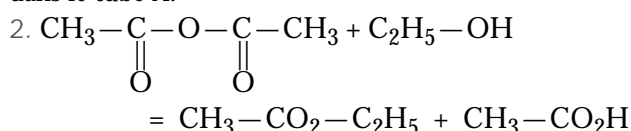
- des trois activités du cours ;
- du T.P. proposé.

Activités préparatoires

A. Synthétiser un ester rapidement, mais sans catalyseur

Réponses aux questions

1. Une durée d'expérience trop brève et l'absence de catalyseur justifient qu'aucun ester ne soit détectable dans le tube A.



3. L'anhydride éthanoïque est beaucoup plus réactif que l'acide éthanoïque.

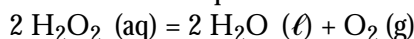
B. Catalyses

La notion de catalyse a déjà été évoquée en Seconde et en Première, mais aussi dans certains chapitres de Terminale. Les expériences proposées ont pour but de montrer la grande variété des catalyseurs.

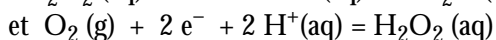
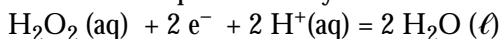
L'utilisation d'un petit morceau de navet peut aussi illustrer la catalyse enzymatique. Nous avons préféré le foie, qui contient du sang porteur de catalase, car cette réaction est une de celles qui se déroule en permanence dans notre organisme. Il peut être intéressant de signaler à ce propos que le site catalytique de la catalase est un ion Fe^{3+} .

Réponses aux questions

1. La réaction d'équation :



est la dismutation de l'eau oxygénée. Elle fait intervenir les couples $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ correspondant aux demi-équations d'oxydoréduction :



2. La réaction est possible, mais est très lente.

3. Le platine, les ions fer (III) et la catalase accélèrent la réaction sans apparaître dans son équation, ce sont des catalyseurs.

Cours

1. Peut-on réaliser la synthèse totale et rapide d'un ester ?

L'activité préparatoire A a montré qu'en remplaçant, dans la synthèse d'un ester, un acide carboxylique par son anhydride, on obtient une réaction totale et *relativement* rapide.

Nous écrivons que la réaction est *assez rapide* et non *rapide* comme l'indique le programme. En effet, l'avancement final, ici égal à l'avancement maximal, n'est généralement atteint, lors d'une synthèse, qu'après un chauffage à reflux d'au moins une heure (voir à ce

propos la synthèse de l'aspirine proposée en T.P. supplémentaire).

L'utilisation des *chlorures d'acyle* dans les réactions d'estérification n'est pas au programme.

2. Peut-on réaliser l'hydrolyse totale et rapide d'un ester ?

L'analyse logique et raisonnée des résultats obtenus dans l'activité 1 conduit les élèves aux résultats de l'encadré du *paragraphe 2.2*.

L'habitude veut que l'on appelle *hydrolyse basique* cette réaction, mais cette appellation est incorrecte. En effet, l'eau n'intervient pas dans la « décomposition » de l'ester en alcool et en ion carboxylate. C'est l'ion hydroxyde HO^- qui est le réactif, comme en témoignent l'étude cinétique, puis mécanistique de cette réaction.

Là aussi, nous écrivons que la réaction est *assez rapide* et non *rapide* comme l'indique le programme. En effet, l'avancement final, ici aussi égal à l'avancement maximal, n'est généralement atteint, lors d'une synthèse, qu'après un chauffage à reflux d'au moins une demi-heure (voir à ce propos la synthèse d'un savon, page 327).

3. Qu'est-ce qu'un savon ?

Ce paragraphe est l'occasion de définir ce qu'est un savon, d'en présenter la synthèse, d'en exposer le mode d'action, et, en s'appuyant sur les résultats du T.P., page 327, d'en justifier les conditions optimales d'emploi.

Les élèves devront assimiler les définitions des termes hydrophile, lipophile, hydrophobe, lipophile et éventuellement amphiphile.

Les *documents* 10 et 12, page 322, font souvent l'objet de questions au baccalauréat, aussi leur compréhension par les élèves paraît indispensable.

À propos de l'action de la soude sur les muqueuses, on pourra signaler aux élèves qu'elle fait intervenir la saponification des lipides et l'hydrolyse basique des protéines. On pourra aussi citer, comme application de la saponification, le débouchage des éviers de cuisine obstrués par de l'huile figée ou des graisses, à l'aide de solution concentrée de soude.

4. Qu'est-ce qu'un catalyseur ?

À partir des expériences de l'activité préparatoire B, il est possible de définir les diverses catalyses et de préciser leur « paramètre d'efficacité » (concentration, surface, nombre de sites actifs...).

> Activité 2

Cette activité a pour objectif de montrer qu'une réaction catalysée « n'emprunte pas » le même chemin réactionnel que la même réaction non catalysée. L'analogie avec le passage de véhicules par un col ou par un tunnel pour relier deux villes est très parlante.

Dans l'évolution du système considéré ici, deux réactions rapides remplacent une réaction lente.

Les encadrés des *paragraphes 4.3* et *4.4* sont à faire mémoriser.

Les exemples industriels cités au *document 16* permettent d'illustrer la sélectivité d'un catalyseur. On peut également penser à l'évolution du mélange éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ et dioxygène O_2 qui, à 120°C , en présence de chlorure de palladium ($\text{Pd}^{2+} + 2\text{Cl}^-$) et de chlorure de cuivre (II) ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$), donne de l'éthanal CH_3-CHO (procédé WACKER-HOECHST), alors qu'à 170°C , en présence d'argent Ag ou d'oxyde d'argent Ag_2O , il donne de l'oxirane ou oxyde d'éthylène $\text{O}(\text{CH}_2)_2$.

L'exercice 8, page 333, développe également les possibles évolutions de l'éthanol chauffé en présence de différents catalyseurs.

Rechercher et expérimenter

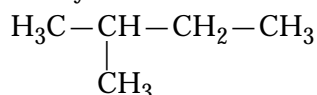
Activité documentaire (§ 1., 2. et 3.)

Réponses aux questions

I. Compréhension du texte

1. Une chaîne ramifiée est une chaîne dans laquelle au moins un atome de carbone est lié à plus de deux atomes de carbone.

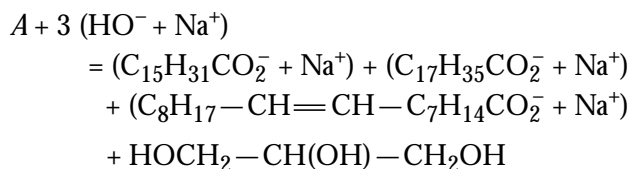
Exemple : le 2-méthylbutane



2. La soude est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$, alors que la potasse est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$.

II. Exploitation du texte

1. a. En notant A le corps gras, l'équation de sa saponification s'écrit :

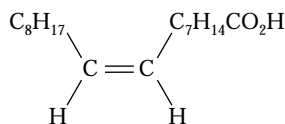


b. $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{H}$: acide palmitique ;

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{H}$: acide stéarique ;

$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_7\text{H}_{14}\text{CO}_2\text{H}$: acide oléique.

L'acide oléique de configuration Z est :



2. a. On peut passer de (L) à (O), puis de (O) à (S), par hydrogénation avec du dihydrogène en utilisant du nickel, du platine ou du palladium comme catalyseurs.

b. Plus une chaîne est insaturée, plus sa température de fusion est basse. Pour faire un savon mou, on a intérêt à utiliser des corps gras à bas point de fusion ; d'où le choix des triglycérides riches en acide oléique et linoléique.

c. Les huiles végétales liquides contiennent des corps gras insaturés à bas point de fusion ; en hydrogénant ceux-ci on obtient des espèces solides ou margarines.

4. Synthèse d'un savon au laboratoire

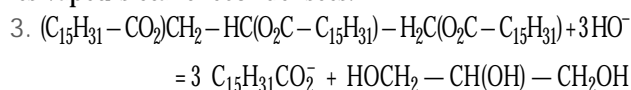
L'alcool à 90° joue le rôle de solvant et favorise le contact entre les lipides et les ions hydroxyde. Nous déconseillons vivement de tester les propriétés détergentes du savon préparé en se lavant les mains, par exemple. En revanche, il sera facile de vérifier qu'en solution dans l'eau, il mousse lors d'une agitation.

Réponses aux questions

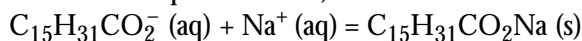
Toutes les réponses sont données avec l'ion palmitate $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2^-$; on peut généraliser à n'importe quel ion carboxylate $R-\text{CO}_2^-$

1. Liquide corrosif qu'il faut manipuler avec des gants et des lunettes de protection.

2. Le montage à reflux permet de porter le mélange réactionnel à l'ébullition et d'avoir ainsi la vitesse de réaction maximale sans perdre ni réactifs ni produits, les vapeurs étant recondensées.



4. Le relargage du savon dans la solution de chlorure de sodium montre que le palmitate de sodium est peu soluble dans l'eau (l'utilisation d'eau de mer pour faire la lessive n'est pas conseillée).

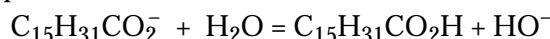


5. Quelques propriétés des savons

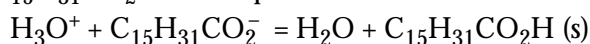
Réponses aux questions

1. Le savon « dissout » les corps gras, contrairement à l'eau ; le savon est lipophile.

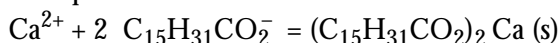
2. Le pH est voisin de 9 ; cela est dû aux ions palmitate $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2^-$. Basiques, ils réagissent avec l'eau selon l'équation :



3. L'ion H_3O^+ réagit avec l'ion palmitate $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2^-$ selon l'équation :



4. L'ion Ca^{2+} réagit avec l'ion palmitate $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2^-$ selon l'équation :



5. Les tubes contenant de l'eau déminéralisée ou de l'eau de Volvic (très peu minéralisée) ne se troublent pas lors de l'ajout de S et donnent une abondante mousse après agitation. En revanche, les tubes contenant de l'eau de Vittel (assez minéralisée) ou de l'eau de Contrexéville (très minéralisée) se troublent lors de l'ajout de S et donnent très peu de mousse après agitation. L'interprétation est donnée à la question 6.

6. Un savon sera un bon détergent en eau douce non acide et ne contenant pas ou peu d'ions sodium.

Autre T.P. : la synthèse de l'aspirine

> Objectifs

- Réaliser la synthèse de l'aspirine ou *acide acétylsalicylique* à partir de l'anhydride éthanoïque et de l'acide salicylique.

• Identifier l'aspirine ainsi synthétisée à l'aide d'une chromatographie sur couche mince.

> Matériel

- Un dispositif pour un chauffage à reflux (voir le document A de la fiche technique n° 4, page 350).
- Un agitateur magnétique chauffant.
- Éprouvettes graduées de 10 mL et de 50 mL.
- Un thermomètre 0 °C – 110 °C.
- Un cristalliseur ou un récipient pour refroidir le ballon réactionnel.
- Un dispositif de filtration sous pression réduite (filtre BÜCHNER ou à verre fritté).
- Un dispositif de chromatographie (bécher, verre de montre, petits tubes à essai dans leur portoir, capillaires, plaque à chromatographie...).
- Une lampe à U.V.
- Une balance électronique.
- Pipettes Pasteur.
- Une spatule.
- Acide salicylique.
- Anhydride éthanoïque.
- Acide sulfurique concentré ou acide paratoluène-sulfonique.
- Eau distillée glacée (mise au réfrigérateur au préalable).
- Aspirine commerciale.
- Éluant (6 volumes d'acétate de butyle, 4 volumes de cyclohexane et 1 volume d'acide méthanoïque).

Il est nécessaire d'utiliser de la verrerie sèche afin d'éviter l'hydrolyse de l'anhydride éthanoïque. Des cristaux blancs peuvent déjà apparaître lors du chauffage à reflux, ce qui n'est pas gênant pour la synthèse. Il faut bien contrôler la température pour avoir un bon rendement.

L'addition d'eau par le sommet du réfrigérant en fin de réaction permet d'hydrolyser l'excès d'anhydride éthanoïque. En réalisant l'hydrolyse ainsi, on évite de perdre du produit, ce que pourrait provoquer l'échauffement qui accompagne cette hydrolyse exothermique. On pourra utiliser un comprimé d'Aspirine du Rhône® comme référence pour l'acide acétylsalicylique (aspirine commerciale) lors de la chromatographie.

1. Synthèse

- Se munir de gants et de lunettes de protection.
- Dans un ballon de 250 mL *bien sec*, introduire avec précaution, et si possible sous la hotte, une masse $m = 5,00$ g d'acide salicylique, un volume $V_a = 10$ mL d'anhydride acétique ($d = 1,05$), quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis un barreau aimanté (ou turbulent) ovoïde.
- Placer le ballon dans un chauffe-ballon, adapter un réfrigérant à eau sur le ballon, assurer sa stabilité à l'aide d'une pince et d'un support, et maintenir le mélange à 60 °C, tout en l'agitant pendant une dizaine

de minutes. (Voir un autre dispositif expérimental, à la page 342 du livre élève)

1. Rechercher dans le cours la formule des réactifs. En déduire l'équation de la réaction.
2. Pourquoi utilise-t-on de l'anhydride éthanoïque et non de l'acide éthanoïque ?
3. Quel peut être le rôle de l'acide sulfurique ?

- Retirer le ballon du chauffe-ballon, verser immédiatement, mais de manière progressive par le sommet du réfrigérant, environ 30 mL d'eau distillée froide mesurés à l'éprouvette graduée.

- Ôter le réfrigérant après avoir arrêté la circulation d'eau et continuer à agiter jusqu'à l'apparition des premiers cristaux.

- Ajouter encore 30 mL d'eau glacée et placer le ballon dans un bain eau-glace pendant une dizaine de minutes.

- Filtrer le mélange obtenu sur verre fritté ou sur un filtre BÜCHNER, en rinçant le précipité à l'eau distillée glacée.

- Retirer les grains de pierre ponce.

- Essorer les cristaux et les déposer entre deux morceaux de papier-filtre pour commencer à les sécher.

- Les placer ensuite dans un verre de montre de masse connue et les mettre à l'étuve, vers 80 °C, pour finir de les sécher.

- Peser les cristaux secs.

4. Pourquoi rince-t-on avec de l'eau glacée ?
5. Comment vérifier expérimentalement que les cristaux sont secs ?
6. Déterminer le réactif limitant de cette synthèse, en déduire le rendement et commenter la valeur trouvée.

2. Identification

- Dans un bécher, introduire 10 mL d'éluant, agiter, puis le fermer à l'aide d'un verre de montre.

- Sur une plaque à chromatographie sensible aux ultraviolets, tracer un trait fin à 1 cm du bord inférieur à l'aide d'un crayon à papier et y repérer les emplacements de trois dépôts A, B et C.

- Verser 1 mL de l'éluant dans trois petits tubes et dissoudre dans le premier (T_1) un peu d'aspirine synthétisée, dans le second (T_2) un peu d'aspirine commerciale et dans le troisième (T_3) une goutte d'acide salicylique.

- Faire un dépôt de (T_1) en A, de (T_2) en B, de (T_3) en C et faire éluer.

- Lorsque l'éluant arrive à 1 cm du haut de la plaque, retirer celle-ci, repérer le front du solvant et laisser le solvant s'évaporer.

• Observer alors le chromatogramme sous U.V. et repérer les taches qui apparaissent.

7. Le produit synthétisé est-il de l'aspirine ? Est-il pur ?
 8. Quelle autre technique permettrait de vérifier que le produit synthétisé est de l'aspirine ?

Réponses aux questions

- $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$
 $= \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
- L'anhydride éthanóïque est nettement plus réactif que l'acide éthanóïque.
- L'acide sulfurique est un catalyseur.
- On utilise de l'eau glacée, car la solubilité de l'aspirine dans l'eau décroît lorsque la température diminue.
- Pour vérifier que les cristaux sont secs, on les pèse avec leur verre de montre (taré au préalable), on note la masse m obtenue, on les replace à l'étuve pendant environ dix minutes, puis on les repèse à nouveau, soit m' la valeur alors trouvée. Si $m = m'$, les cristaux sont secs.
- $n(\text{ac.salic.}) = 36 \text{ mmol}$; $n(\text{anh.éth.}) = 103 \text{ mmol}$; l'acide salicylique est le réactif limitant.

$$\rho = \frac{n(\text{aspirine obtenue})}{n(\text{ac.salic.})} = \frac{n(\text{aspirine obtenue})}{180 \times 36 \times 10^{-3}}$$

$$= 0,154 \times m(\text{aspirine obtenue}).$$
- Si le dépôt effectué en A donne une tache de même R_f que le dépôt fait en B , c'est de l'aspirine et si on n'observe que cette tache, l'aspirine est pure. Si l'aspirine n'est pas pure, on observera deux taches, l'une de même R_f que la tache issue de B et l'autre de même R_f que la tache issue de C .
- Il suffit de prendre le point de fusion du solide obtenu ; si c'est de l'aspirine, la valeur trouvée doit être très voisine de 135°C .

Corrigés des exercices

Savoir s'autoévaluer

1. E : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_3$
 2.
 A : acide butanoïque : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$
 B : méthanol : CH_3-OH
 Autre produit formé : eau.
 D : anhydride butanoïque :
 $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO})_2\text{O}$
 B : méthanol : CH_3-OH
 Autre produit formé : l'acide butanoïque.
 (a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3-\text{OH}$
 $= \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 (b) $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO})_2\text{O} + \text{CH}_3-\text{OH}$
 $= \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_3$
 $+ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$
- (a) : Lente et limitée.
 (b) : Relativement rapide et totale.

1. a. A : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}_2^-$; B : $\text{C}_3\text{H}_7-\text{OH}$
 b. C : $\text{C}_3\text{H}_7-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$; D : HO^-
 c. E : $\text{C}_4\text{H}_9-\text{CO}_2-\text{CH}_3$; F : H_2O
 2. a. Relativement rapide et totale.
 c. Lente et limitée.

1. Hydrophile : $-\text{CO}_2^-$
 lipophile : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-$
 2. Hydrophile : $-\text{SO}_3^-$
 lipophile : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-$
 3. Hydrophile : $-\text{NH}_4^+$;
 lipophile : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-$

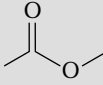
1. *Hydrophile* : qui aime l'eau ; *lipophobe* : qui fuit les graisses, s'applique à l'ion carboxylate $-\text{CO}_2^-$; *hydrophobe* : qui fuit l'eau ; *lipophile* : qui aime les graisses, s'applique à la chaîne carbonée.
 2. Voir le document 12 du cours, page 322.

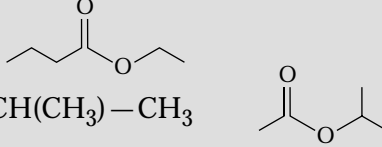
1. (a) $\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CH}_3-\text{CHO}$
 (b) $\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = (\text{CH}_2)_2\text{O}$
 2. Catalyse hétérogène.
 3. Sélectivité du catalyseur.

- Mousse de platine ; un catalyseur catalyse une réaction et la réaction inverse.

Exercices

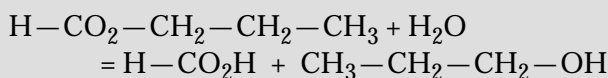
1. a. A : $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$;
 B : $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$
 b. D : $(\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO})_2\text{O}$
 E : $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}_2-\text{CH}_3$
 c. F : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2\text{H}$
 G : $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$
 d. J : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 K : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2\text{H}$
 2. a. Relativement rapide et totale ;
 c. lente et limitée.

1. a. $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}_3$ 
 b. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$

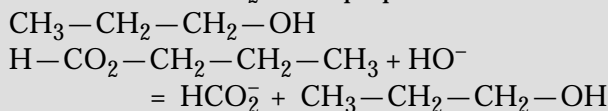
- c. $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ 
 2. a. Anhydride éthanóïque : $(\text{CH}_3-\text{CO})_2\text{O}$
 et méthanol : CH_3-OH
 b. Anhydride butanoïque :
 $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO})_2\text{O}$
 et éthanol : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$
 c. Anhydride éthanóïque : $(\text{CH}_3-\text{CO})_2\text{O}$
 et propan-2-ol : $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$

- 3.** 1. $A: \text{CH}_3-\text{CO}_2^-$; $B: \text{CH}_3-\text{OH}$
 2. $D: \text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 $E: \text{HO}^-$
 3. $F: \text{H}-\text{CO}_2^-$; $G: \text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$

- 4.** 1. $\text{H}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 2. (a) Avec l'eau, il se forme de l'acide méthanoïque
 $\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$ et du propan-1-ol :
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$



- (b) Avec l'ion hydroxyde HO^- , il se forme l'ion méthanoate $\text{H}-\text{CO}_2^-$ et du propan-1-ol :



3. (a) Lente et limitée ; (b) assez rapide et totale.

- 5.**
 1. $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2(\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)$
 2. **a.** $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3)_3 + 3 \text{HO}^-$
 $= 3 \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2^- + \text{HOCH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$
 Ion butanoate et glycérol.

b. Le chauffage permet d'accroître la vitesse de la réaction et le reflux évite de perdre les réactifs ou les produits vaporisés en les recondensant.

c. Favoriser la précipitation du butanoate de sodium ; relargage.

d. $m = 32,8 \text{ g}$.

6. 1. *Hydrophile* : qui aime l'eau ; *lipophile* : qui aime les graisses ; *hydrophobe* : qui fuit l'eau ; *lipophobe* : qui fuit les graisses ; *amphiphile* : hydrophile et lipophile.

2. Caractère amphiphile de l'ion carboxylate.

3. Voir le *document 12* du cours, page 322.

4. **a.** Formation de $R-\text{CO}_2\text{H}$ qui précipite.

b. Formation de $R-\text{CO}_2\text{Na}$ qui précipite.

c. Formation de $(R-\text{CO}_2)_2\text{Ca}$ ou de $(R-\text{CO}_2)_2\text{Mg}$ qui précipitent.

5. **a.** Pas de partie lipophile ; **c.** pas de partie hydrophile.

7. 1. Vrai.

2. Vrai.

3. Faux, son action est plus importante s'il est présent en grande quantité.

4. Faux.

5. Faux, son action est purement cinétique.

6. Faux, les réactifs et le catalyseur ne sont pas dans la même phase.

8. 1. **Expérience 1** : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (1)

Expérience 2 : $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2)

Expérience 3 : $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (3)

Expérience 4 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3-\text{CHO} + \text{H}_2$ (4)

(1) et (2) sont inverses l'une de l'autre.

Les ions H^+ sont des catalyseurs.

2. Y : l'acide sulfurique concentré (un catalyseur catalyse une réaction et son inverse).

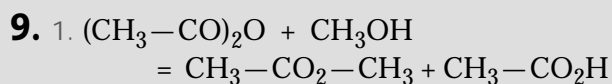
3. Sélectivité du catalyseur.

4. **Expérience 3** : catalyse homogène ; **expérience 4** : catalyse hétérogène.

5. **a. Expérience 3** : concentration.

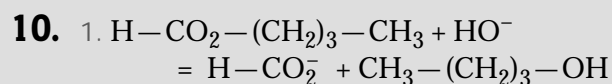
b. Expérience 4 : surface.

6. Réactions concurrentes qui diffèrent par leur température de réalisation. Non, car c'est le même.



$$2. \rho = \frac{n(\text{ester})}{n(\text{alcool})} = \frac{n(\text{ester})}{n(\text{anhydride})} = 85 \%$$

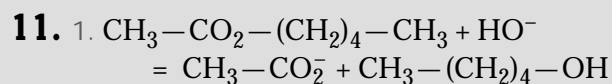
3. Perte de produit lors de sa purification.



Ion méthanoate et butan-1-ol.

2. $V \geq 63 \text{ mL}$.

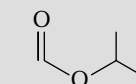
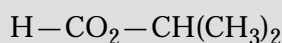
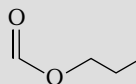
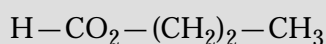
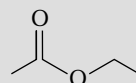
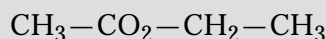
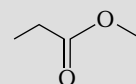
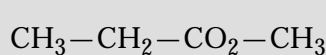
3. $\rho = 87 \%$; perte de produit lors de sa purification.



Pentan-1-ol.

2. $m(\text{alcool}) = 8,8 \text{ g}$; $\rho = 92 \%$.

3. Acide éthanoïque et pentan-1-ol ou anhydride éthanoïque et pentan-1-ol.



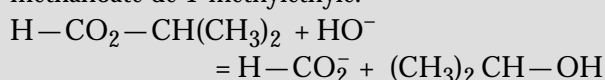
2. **a.** B : alcool secondaire.

$$\mathbf{b.} \ n(B) = n_0(E) = \frac{m(E)}{M(E)} = \frac{m(B)}{M(B)}$$

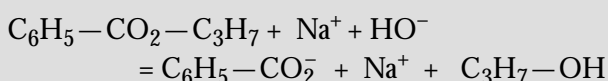
d'où : $M(B) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

B : propan-2-ol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$; $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$

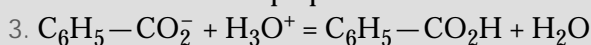
c. E : $\text{H}-\text{CO}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$:
 méthanoate de 1-méthyléthyle.



13. 1. Voir le dispositif pour un chauffage à reflux (*document A* de la fiche technique n° 4, page 350).



Benzoate de sodium et propan-1-ol.



$$K = \frac{1}{K_A} = 1,6 \times 10^4 ; \text{réaction quasi totale.}$$

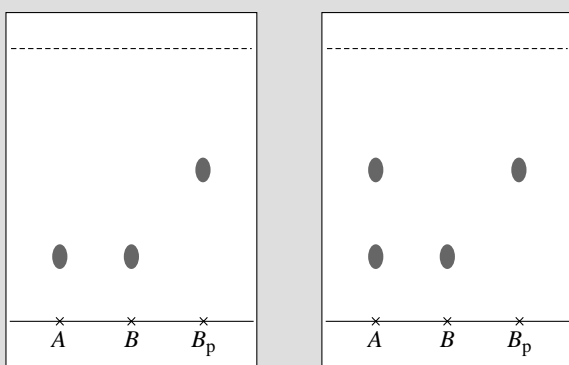
$$4. n(\text{benz.prop.}) = 50,0 \text{ mmol} ;$$

$$n(\text{NaOH}) = 120 \text{ mmol} ;$$

$$n(\text{ac.benz.}) = 40,1 \text{ mmol et } \rho = 80 \%.$$

$$m(\text{alcool}) = n(\text{ac.benz.}) \cdot M(\text{alcool}) = 2,4 \text{ g.}$$

5. À l'aide des valeurs de R_f fournies :



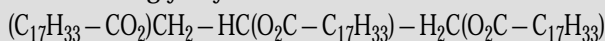
a. A est pur

b. A n'est pas pur

14. 1. Ion oléate : $\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{CO}_2^-$

Glycérol : $\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$

Trioléate de glycéryle :



2. Triester + 3 HO^-



$$3. \text{a. } n(\text{oléate de sodium}) = 0,43 \times \frac{200}{304} = 0,28 \text{ mol.}$$

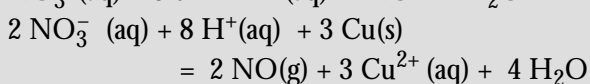
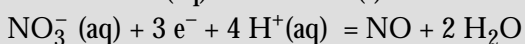
$$\text{b. } V(\text{huile}) = \frac{m(\text{huile})}{\mu(\text{huile})}$$

$$V(\text{huile}) = \frac{100}{78} \times \frac{n(\text{oléate de sodium})}{3} \times \frac{M(\text{triester})}{\mu(\text{huile})} \\ = 116 \text{ mL.}$$

4. *Hydrophile* : qui aime l'eau ; *lipophile* : qui fuit les graisses, s'applique à l'ion carboxylate $-\text{CO}_2^-$; *hydrophobe* : qui fuit l'eau ; *lipophile* : qui aime les graisses, s'applique à la chaîne carbonée.

5. Voir le *document 12* du cours, page 322.

15. 1. $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$

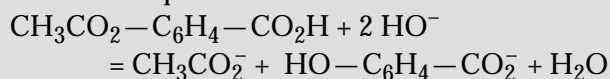


2. L'ion $\text{H}^+(\text{aq})$ figure dans l'équation ; ce n'est pas un catalyseur de cette réaction, mais un réactif. Dans la solution de nitrate de potassium, sa concentration est très faible ($[\text{H}^+(\text{aq})] \approx 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ; l'un des réactifs, l'ion $\text{H}^+(\text{aq})$ est quasiment absent du système, c'est la raison pour laquelle rien ne se produit.

16. 1. Voir le dispositif pour un chauffage à reflux (*document A* de la fiche technique n° 4, page 350).

2. V_0 prélevé à la fiole jaugée de 50,0 mL.

3. Il se produit une réaction acido-basique et une réaction de saponification.



4. **a.** et **b.** Lorsque la phénolphthaléine vire : $8,2 < \text{pH} < 10$, les espèces CH_3CO_2^- et $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2^-$ prédominent comme dans *S*. Elles n'ont donc pas réagi avec les ions oxonium lorsque l'indicateur vire ; la seule réaction qui s'est produite est donc :



$$\text{de constante } K = \frac{1}{K_e} = 1,0 \times 10^{14}.$$

$$5. C_A \cdot V_A = \frac{1}{2} (V_1 + V_2) \cdot C_S ;$$

$$\text{d'où : } C_S = 5,76 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et } n_S = C_S \cdot V_S = 14,4 \text{ mmol.}$$

6. D'après l'équation de la question 3. et le protocole suivi :

$$n_0(\text{HO}^-) = n_S + 2 n(\text{asp.}),$$

$$\text{d'où : } n(\text{asp.}) = \frac{1}{2} (n_0(\text{HO}^-) - n_S)$$

Pour un comprimé :

$$m(\text{asp.}) = \frac{n(\text{asp.}) \cdot M(\text{asp.})}{3}$$

$$= (n_0(\text{HO}^-) - n_S) \cdot \frac{M(\text{asp.})}{6}$$

$$= (C_0 \cdot V_0 - n_S) \cdot \frac{M(\text{asp.})}{6} = 318 \text{ mg.}$$

17. 1. **a.** $\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{CO}_2^-$ et Na^+ .

b. Partie hydrophile CO_2^- ; partie hydrophobe $\text{C}_{17}\text{H}_{33}$.

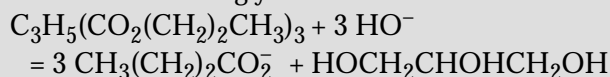
2. **a.** Voir les *documents 9* et *10* du cours, pages 321 et 322.

b. Le jaune d'œuf possède des molécules amphiphiles assurant la liaison entre les molécules d'eau et les molécules d'huile.

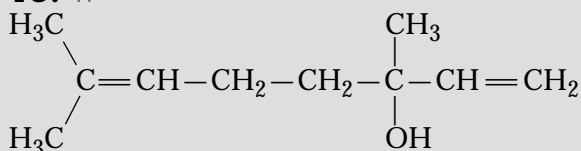
3. Le beurre contient de la butyryne, corps gras dérivant de l'acide butanoïque.

a. Trois groupes ester.

b. Ion butanoate et glycérol.

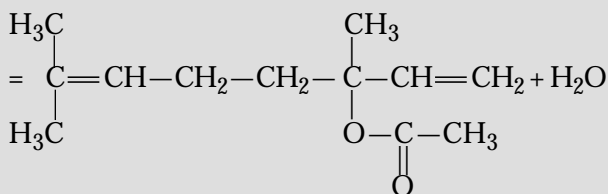
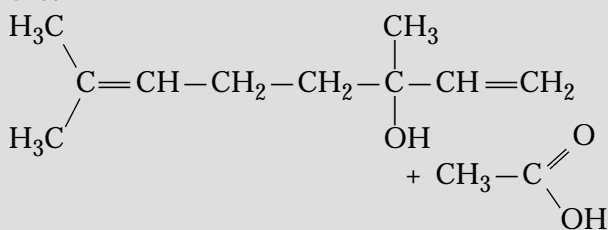


18. 1.



2. L'acétate de linalyle est un ester.

3. a.



b. La réaction d'estérification est lente et limitée.

4. a. Un catalyseur est une espèce chimique qui permet d'augmenter la vitesse de la réaction sans apparaître dans le bilan de celle-ci.

$$\text{b. } Q_{r,i} = \frac{[\text{eau}]_i \cdot [\text{acétate de linalyle}]_i}{[\text{acide acétique}]_i \cdot [\text{linalol}]_i}$$

$Q_{r,i} = 0$, car $[\text{eau}]_i = 0$ et $[\text{acétate de linalyle}]_i = 0$.

$Q_{r,i} < K$, donc le système chimique évolue dans le sens de la formation de l'ester et de l'eau.

5. a. Le montage du *document* 1 est un chauffage à reflux. Le chauffage à reflux permet de porter le mélange réactionnel à l'ébullition et d'avoir ainsi la vitesse de réaction maximale sans perdre ni réactifs ni produits, les vapeurs étant recondensées.

b. L'eau circule du bas du réfrigérant (*c*) vers le haut du réfrigérant (*b*).

c. La transformation étant limitée, dans l'état final coexistent les réactifs et les produits.

Il y a de l'acide acétique, du linalol, de l'eau et de l'acétate de linalyle.

6. a. Le montage du *document* 2 est un montage de distillation fractionnée. Il permet de séparer les différentes espèces chimiques présentes dans le ballon en fonction de leurs températures d'ébullition.

b. Le mélange étant équimolaire :

$$\rho = \frac{n_{\text{ester}}}{n_{\text{alcool}}(0)} = \frac{n_{\text{ester}}}{n_{\text{acide}}(0)}$$

$$n_{\text{alcool}} = \frac{0,87 \times 40}{154} = 0,23 \text{ mol ;}$$

$$n_{\text{ester}} = \frac{0,89 \times 2,5}{196} = 0,011 \text{ mol ;}$$

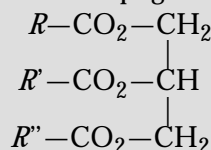
$$\text{d'où : } \rho = \frac{0,011}{0,23} = 0,05, \text{ soit } 5,0 \text{ \% .}$$

7. a. L'eau étant l'espèce la plus volatile, on aurait pu l'éliminer du mélange au fur et à mesure de sa formation par distillation en continu lors de la synthèse.

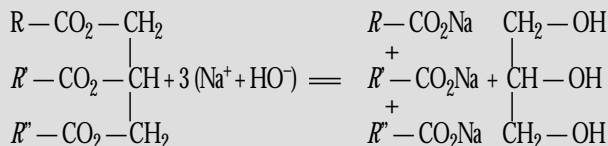
On aurait aussi pu utiliser un large excès d'acide acétique, réactif le moins coûteux.

b. Il suffirait d'utiliser de l'anhydride acétique à la place de l'acide acétique.

8. Un corps gras est un triglycéride :



9.



10. Cette réaction est totale et assez rapide à chaud.

11. L'oléate de sodium, qui est le savon, possède une solubilité très faible dans l'eau salée. Ainsi, le savon précipite.

12. Le savon est de couleur mauve, cette coloration est due au jaune d'alizarine qui prend sa teinte basique, car le savon formé a un pH supérieur à 12.

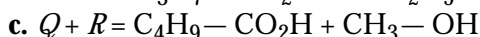
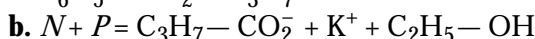
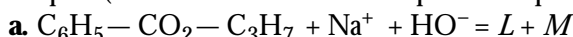
13. Lors de la fabrication du savon, on a utilisé un excès de soude. Le savon contient encore de la soude. Il serait corrosif et attaquerait la peau ; il doit donc encore être purifié.

Exercices complémentaires

Énoncés

1. Équations d'hydrolyse à compléter

1. Compléter les équations d'hydrolyses d'esters ci-après (*L* et *P* sont constituées d'espèces ioniques) :



2. Préciser ce qui distingue les réactions a. et c.

2. Synthèses comparées d'un ester

On souhaite réaliser la synthèse d'un ester *E*, le butanoate de méthyle.

1. Écrire la formule semi-développée de *E*.

2. Proposer deux couples de réactifs (*A* + *B*) et (*D* + *B*) permettant de synthétiser *E*. Indiquer dans chaque cas le produit formé en même temps que *E*, puis écrire les équations des réactions correspondantes.

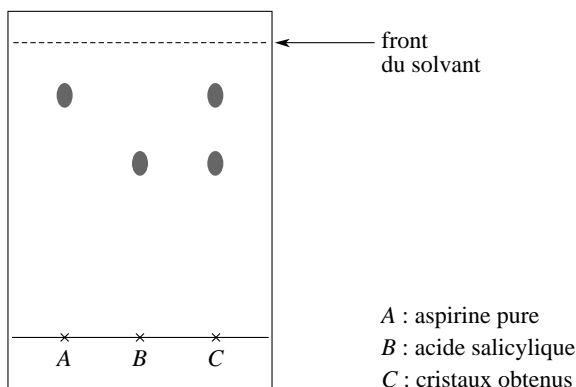
3. Rappeler les caractéristiques des deux synthèses possibles.

3. Synthèse de l'aspirine

Afin de synthétiser de l'aspirine au laboratoire, on introduit, dans un erlenmeyer bien sec, une masse $m_0 = 5,00 \text{ g}$ d'acide salicylique, un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$

d'anhydride acétique et quelques gouttes d'acide sulfurique. On agite, puis on chauffe à reflux au bain-marie vers 60 °C pendant une dizaine de minutes. Puis on ajoute progressivement, par le sommet du réfrigérant, 60 mL d'eau distillée froide : des cristaux blancs d'aspirine apparaissent.

Après refroidissement dans un bain eau-glace, on filtre sur verre fritté, en rinçant le solide avec de l'eau distillée glacée, et on récupère le précipité obtenu dans un erlenmeyer. Pour purifier le solide obtenu, on ajoute alors petit à petit, avec précaution et en agitant, 70 mL d'une solution saturée d'hydrogencarbonate de sodium. On filtre sur verre fritté, on récupère le filtrat dans un bécher, puis on ajoute avec précaution 35 mL de solution d'acide chlorhydrique à 5 mol · L⁻¹ et on met à refroidir dans un mélange eau-glace jusqu'à cristallisation complète. On filtre alors sur verre fritté, on récupère le solide dans un verre de montre préalablement pesé, puis on met à sécher à l'étuve vers 80 °C. La masse de produit ainsi obtenue est égale à $m = 3,75$ g. On réalise une C.C.M. de ce produit ; on obtient le chromatogramme ci-après.



- Écrire l'équation de la réaction et rappeler ses caractéristiques. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- Que se passe-t-il lorsqu'on ajoute de l'eau dans le mélange réactionnel après avoir cessé de chauffer ?
- Déterminer les quantités de réactifs mises en jeu.
- Quel est le réactif utilisé en excès ? Est-il nécessaire de mesurer sa quantité initiale de manière précise ? Comment a-t-on mesuré le volume d'anhydride acétique ?
- a. Que signifie « solution saturée d'hydrogencarbonate de sodium » ?
b. Quelle est la nature de l'effervescence observée lors de l'addition progressive de cette solution ?
c. Quelle réaction se produit entre l'acide salicylique, noté HA , et l'ion hydrogencarbonate ?
d. La solution obtenue a un pH de 7,2. Sous quelle forme prédominante se trouve alors l'aspirine ?
- Pourquoi n'a-t-on pas utilisé une solution de soude ?
- Que se passe-t-il lorsqu'on ajoute la solution d'acide chlorhydrique ? Écrire l'équation de la réaction qui se produit. Calculer sa constante.
- Quel renseignement peut-on tirer du chromatogramme réalisé en fin de réaction ? Que peut-on en déduire quant au rendement ?

9. Déterminer le rendement de la réaction par rapport à l'acide salicylique. Ce résultat est-il surprenant ?

Données :

$$pK_A (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4 ;$$

$$pK_A (\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}/\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-) = 3,0 ;$$

$$pK_A (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-) = 3,5.$$

$$d(\text{anhydride acétique}) = 1,08.$$

4. Saponification du benzoate d'éthyle

Dans un ballon, on introduit $V = 10,0$ mL de benzoate d'éthyle, $V' = 25$ mL de solution de soude à $C' = 4$ mol · L⁻¹ et quelques grains de pierre ponce. On adapte un réfrigérant et l'on chauffe à reflux pendant vingt minutes. Le mélange obtenu est refroidi, puis traité par un excès d'acide chlorhydrique. Un solide précipite : après filtration, il est séché et pesé. Sa masse est $m = 7,2$ g.

- Écrire l'équation de la réaction de saponification et déterminer la quantité de chacun des réactifs introduits dans le ballon.
- Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors de l'ajout de la solution acide. Calculer sa constante d'équilibre. Conclure.
- Déterminer le rendement de la réaction de saponification.

Données :

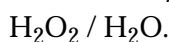
$$\mu(\text{ester}) = 1,05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} ;$$

$$pK_A (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 4,2.$$

5. Cinétique d'une oxydoréduction

D'après baccalauréat.

Les seules espèces chimiques intervenant dans l'exercice appartiennent aux trois couples d'oxydoréduction suivants : $\text{CO}_2 / \text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6^{2-}$; $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$;



$\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6^{2-}$: ion tartrate (incolore en solution) ;

Co^{2+} : ion cobalt (II) (rose en solution) ;

Co^{3+} : ion cobalt (III) (vert en solution) ;

H_2O_2 : peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée.

Dans un bécher contenant des ions tartrate en solution, on ajoute de l'eau oxygénée. On n'observe rien de notable.

On chauffe au voisinage de 60 °C. On n'observe toujours rien de notable. On ajoute une pointe de spatule de chlorure de cobalt (II). On observe successivement que :

- la solution prend une teinte rose ;
- la couleur devient rapidement verte et, simultanément, il se produit un dégagement gazeux abondant ;
- après quelques minutes, la couleur redevient rose et le dégagement gazeux cesse.

1. En justifiant à partir de données, dire quelle affirmation paraît la mieux adaptée :

a. l'oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée est impossible ;

b. l'oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée est possible, mais, dans les conditions ordinaires, la vitesse de cette réaction est quasiment nulle.

2. a. Les changements de couleur (rose - vert, puis vert - rose) traduisent des transformations de l'élément cobalt. Lesquelles ?

b. Quel est le gaz qui se dégage ?

3. a. Quel est le catalyseur de cette réaction ?

b. En justifiant à partir des observations, dire :

– si le catalyseur intervient dans les processus réactionnels ;

– si le catalyseur intervient dans l'équation de la réaction.

c. Les observations montrent que la réaction lente (oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée) a été remplacée par deux réactions rapides.

Quelles sont ces deux réactions ?

Écrire leurs équations ainsi que celle de l'oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée.

6. Réduction du peroxyde d'hydrogène

L'étude de la réduction du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en eau par l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ conduit aux résultats suivants :

– en mélangeant une solution contenant des ions thiosulfate avec une solution de peroxyde d'hydrogène, en défaut, on observe la formation très lente d'ions tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ et d'ions sulfate SO_4^{2-} , le pH restant de l'ordre de 5 ;

– en faisant réagir une solution contenant des ions thiosulfate avec une solution de peroxyde d'hydrogène, en défaut, en présence de traces d'ions molybdate $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, on observe la formation rapide d'ions sulfate SO_4^{2-} , le pH devenant voisin de 2 ;

– en faisant réagir une solution contenant des ions thiosulfate avec une solution de peroxyde d'hydrogène en défaut, en présence de traces d'ions iodure I^- , on observe la formation rapide d'ions tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, le pH devenant voisin de 8.

1. Comment mettre expérimentalement en évidence la formation d'ions sulfate ?

2. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction des trois couples intervenant dans ces réactions. En déduire les deux équations traduisant complètement les faits observés.

3. Quel rôle jouent, les ions molybdate et les ions iodure dans les réactions considérées ?

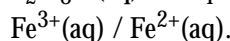
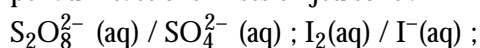
4. Quelle caractéristique de ces ions, ces expériences mettent-elles en évidence ?

7. Étude expérimentale d'une catalyse

Dans deux béchers *A* et *B*, on introduit 20 mL d'une solution de peroxodisulfate d'ammonium $2\text{NH}_4^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ à $0,1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis 20 mL d'une solution d'iodure de potassium $\text{K}^+ + \text{I}^-$ à $0,1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Au bécher *B*, on ajoute rapidement deux gouttes de solution de sulfate de fer (III) $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ à $0,2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les deux solutions brunissent progressivement, mais celle du bécher *B* le fait beaucoup plus rapidement. En fin d'évolution, les

deux solutions ont la même teinte. Le brunissement observé est dû à la formation de diiode $\text{I}_2(\text{aq})$.

Les couples d'oxydoréduction susceptibles de participer aux réactions mises en jeu sont :



1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit dans les deux béchers.

2. Quel peut être le rôle des ions Fe^{3+} ?

3. Proposer deux tests simples qui permettraient de le vérifier. Écrire les équations des réactions correspondant à ces tests.

4. Justifier qu'en fin de réaction les deux solutions ont la même teinte.

8. Hydrolyses de l'amidon

L'amidon est un *polyholoside* présent dans les céréales, les pommes de terre... Sa formule générale peut s'écrire $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Son hydrolyse conduit progressivement au *maltose* $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, ce dernier s'hydrolysant enfin en *glucose* de formule $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

En présence de diiode, l'amidon prend une teinte bleue, alors que le maltose et le glucose ne donnent rien.

Chauffés en présence de liqueur de Fehling, le maltose et le glucose donnent un précipité rouge brique et l'amidon ne donne rien.

On réalise les expériences suivantes :

20 mL d'une solution aqueuse d'amidon à $10\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ sont également répartis dans cinq tubes à essais T_1 à T_5 que l'on porte à 37°C .

Le tube T_1 sert de tube témoin. Au tube T_2 , on ajoute 1 mL de salive ou d'une solution d'amylase ; au tube T_3 , 1 mL de salive ou d'une solution d'amylase préalablement bouillie pendant 10 minutes ; au tube T_4 , 1 mL de solution d'acide chlorhydrique à $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et au tube T_5 , 1 mL de solution d'acide chlorhydrique à $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 1 mL de salive ou d'une solution d'amylase.

Un prélèvement du contenu de chacun des tubes est régulièrement testé, soit avec une solution de diiode, soit avec de la liqueur de Fehling. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous ; l'indication positive pour l'action du diiode indique que la présence d'amidon a été détectée :

Réactif	$t = 0\text{ min}$		$t = 10\text{ min}$	
	diiode	Fehling	diiode	Fehling
Tube T_1	positif	négatif	positif	négatif
Tube T_2	positif	négatif	positif	jaunâtre
Tube T_3	positif	négatif	positif	négatif
Tube T_4	positif	négatif	positif	négatif
Tube T_5	positif	négatif	positif	négatif

Réactif	t = 20 min		t = 40 min	
	diode	Fehling	diode	Fehling
Tube T ₁	positif	négatif	positif	négatif
Tube T ₂	positif	jaune orangé	négatif	rouge brique
Tube T ₃	positif	négatif	positif	négatif
Tube T ₄	positif	négatif	positif	jaunâtre
Tube T ₅	positif	négatif	positif	jaunâtre

Au bout de 40 minutes, on porte à ébullition les tubes T₄ et T₅ pendant dix minutes. Après refroidissement, leur contenu donne un test négatif avec le diode et un précipité rouge brique avec la liqueur de Fehling.

1. Quelle propriété du maltose et du glucose met en évidence l'action de la liqueur de Fehling ?
2. Écrire les équations de l'hydrolyse de l'amidon en maltose, puis celle du maltose en glucose.
3. Quel rôle joue l'amylase ou les ions H⁺(aq) dans l'hydrolyse de l'amidon ?
4. À l'aide des résultats observés, comparer leur action dans l'hydrolyse de l'amidon.
5. Quel semble être l'effet d'un chauffage prolongé sur les propriétés de l'amylase ?
6. Les propriétés de l'amylase dépendent-elles du pH ?
7. Commenter les deux phrases suivantes trouvées dans un devoir de cinétique :

« Une réaction est d'autant plus rapide qu'elle seffectue à température élevée et en présence de catalyseur ».

« Lorsque deux catalyseurs accélèrent une même réaction, leur mélange l'accélèrera aussi ».

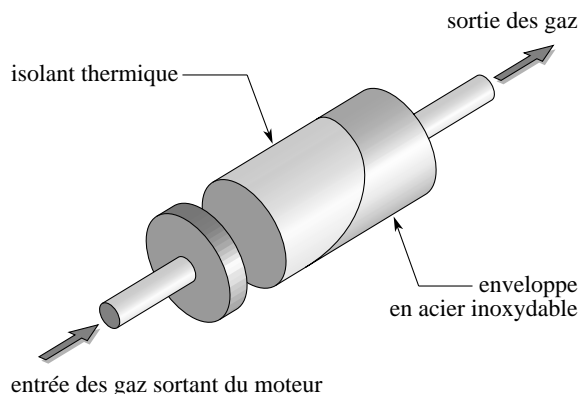
9. Pot catalytique et pollution

Les moteurs à essence rejettent des gaz polluants : monoxyde de carbone CO, hydrocarbures non brûlés ou transformés, oxydes d'azote NO et NO₂ issus de l'oxydation à très haute température du diazote de l'air par le dioxygène qui n'a pas participé à la réaction de combustion des hydrocarbures.

Dans un moteur, plus la température de combustion est élevée, plus la formation d'oxydes d'azote est favorisée. En moyenne, pour une heure de fonctionnement, 50 000 L de gaz sortent du pot d'échappement d'une voiture à essence. Le pot catalytique, utilisé sur les voitures depuis 1993, contribue à diminuer cette pollution. En fonctionnement normal, 95 % des gaz polluants sont dégradés.

Le pot catalytique est constitué schématiquement d'une enveloppe en acier inoxydable, d'un isolant thermique en céramique creusé en nid d'abeille et imprégné de métaux précieux tels le platine (Pt), le rhodium (Rh), le palladium (Pd) (voir le schéma ci-après). Les métaux précieux tapissent des milliards de micro-alvéoles, dont la surface totale peut atteindre 4 500 m².

Lorsque les gaz d'échappement passent à travers le pot catalytique, ces métaux facilitent trois réactions, d'où le nom de pot catalytique à trois voies : l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone



(CO₂), la réduction des oxydes d'azote NO_x en diazote et l'oxydation des hydrocarbures non brûlés en dioxyde de carbone et eau. Cependant, plusieurs critiques sont généralement faites aux pots catalytiques : ils exigent une essence sans plomb, ce dernier étant un poison de catalyseur, et ils sont responsables d'une hausse de la consommation de carburant. Sa température de fonctionnement optimale étant élevée (voisine de 300 °C), l'efficacité du pot catalytique est très faible les premières minutes de fonctionnement ou au cours de petits trajets, surtout en hiver. De plus, il est extrêmement fragile et un mauvais réglage de la combustion peut gravement l'endommager. Les métaux nobles, bien que non consommés, sont difficilement récupérables sur un pot usagé.

Des solutions ont été proposées, comme l'ajout d'une sonde Lambda chauffée qui contrôle la teneur en oxygène résiduel. Cette mesure permet une régulation du rapport air / carburant, pour que la combustion soit la plus complète possible, limitant ainsi le taux de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures non brûlés. De plus, le chauffage de la sonde permet au pot catalytique d'être plus rapidement efficace au démarrage du moteur : 5 secondes au lieu de 2 minutes.

I. Étude du texte

1. Définir le mot « catalyseur » et extraire du texte des phrases mettant en évidence ses propriétés.
2. Indiquer la nature des catalyseurs utilisés dans le pot catalytique.
3. Indiquer, en s'aidant du texte, si la catalyse est hétérogène.
4. Préciser les limites de l'utilisation du pot catalytique, ainsi que les solutions proposées.
5. Citer un facteur cinétique de la formation d'oxydes d'azote dans le moteur.
6. En supposant que les hydrocarbures non brûlés soient des isomères de formule C₈H₁₈, écrire les équations de quelques-unes des réactions qui se déroulent dans un pot catalytique, par exemple :
 - réduction de NO et de NO₂ par une partie des hydrocarbures non brûlés ;
 - oxydation du reste des hydrocarbures non brûlés par du dioxygène ;
 - oxydation du monoxyde de carbone par du dioxygène.

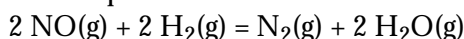
7. Le pot catalytique évoqué dans l'énoncé contient : 0,25 g de rhodium ($\mu_{Rh} = 12,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 1,0 g de platine ($\mu_{Pt} = 21,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) et 0,80 g de palladium ($\mu_{Pd} = 12,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

a. En déduire l'épaisseur du dépôt métallique constitué par ces trois métaux si celui-ci était déposé de façon continue sur la surface $S = 4\,500 \text{ m}^2$? Conclure.

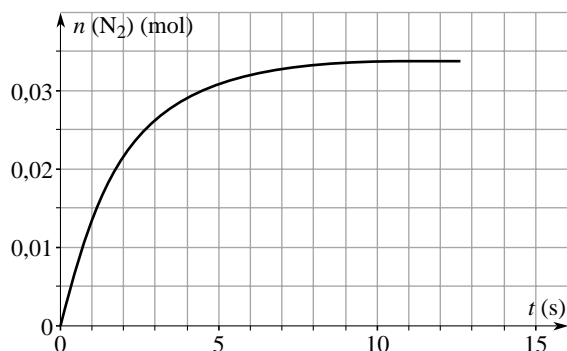
b. Pourquoi réalise-t-on ce dépôt sur une aussi grande surface ?

II. Étude d'une cinétique

Le monoxyde d'azote NO peut réagir avec le dihydrogène suivant l'équation bilan :



On étudie au laboratoire, dans une enceinte fermée de volume $V = 1,00 \text{ L}$, la réaction du monoxyde d'azote avec le dihydrogène, en partant d'un mélange équimolaire de NO et H_2 . À l'aide d'un capteur approprié, on trace la courbe donnant la quantité de matière de diazote formé dans le milieu réactionnel en fonction du temps.



1. **a.** Définir la vitesse instantanée de formation du diazote à l'instant t .

b. Indiquer comment cette vitesse peut être déterminée graphiquement. La calculer à l'instant $t = 0 \text{ s}$.

2. En supposant que la vitesse instantanée de formation du diazote est du même ordre de grandeur que celle calculée à la question 1., peut-on envisager un dispositif en remplacement du pot catalytique qui utiliserait cette réaction pour la transformation du monoxyde d'azote en diazote ? Justifier la réponse.

Corrigés

1. 1. **a.** $L: \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2^- + \text{Na}^+$; $M: \text{C}_3\text{H}_7-\text{OH}$

b. $N: \text{C}_3\text{H}_7-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$; $P: \text{K}^+ + \text{HO}^-$

c. $Q: \text{C}_4\text{H}_9-\text{CO}_2-\text{CH}_3$; $R: \text{H}_2\text{O}$

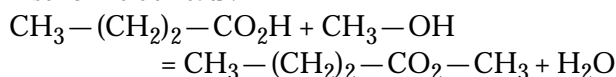
2. La réaction **a.** est totale et relativement rapide alors que **c.** est lente et limitée.

2. 1. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2-\text{CH}_3$

2. **a.** A : acide butanoïque $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{H}$

B : méthanol CH_3-OH

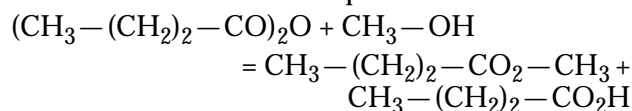
Il se forme de l'eau :



b. D : anhydride butanoïque $(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CO})_2\text{O}$

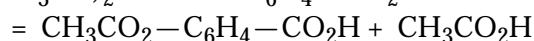
B : méthanol CH_3-OH

Il se forme de l'acide butanoïque :



3. La synthèse **a.** est lente et limitée ; **b.** est assez rapide et totale.

3. 1. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$



La réaction est totale et relativement rapide.

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un catalyseur.

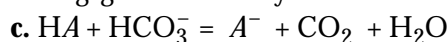
2. Hydrolyse de l'anhydride éthanoïque en excès.

3. $n(\text{ac.sal.}) = 36,2 \text{ mmol}$; $n(\text{anh.éth.}) = 0,11 \text{ mol}$.

4. L'anhydride éthanoïque est en excès ; son volume n'a pas à être mesuré précisément, une éprouvette graduée suffit.

5. **a.** Une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium est en équilibre avec de l'hydrogénocarbonate de sodium solide.

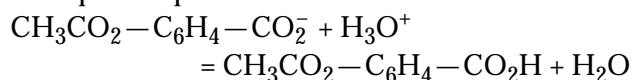
b. Dégagement de dioxyde de carbone.



d. $\text{CH}_3\text{CO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2^-$ est la forme prédominante de l'aspirine à $\text{pH} = 7,2$; elle est alors en solution aqueuse.

6. Une solution de soude aurait provoqué l'hydrolyse basique ou la saponification de l'aspirine.

7. L'aspirine repasse sous sa forme acide :

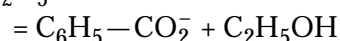


$$K = 3,2 \times 10^{10}$$

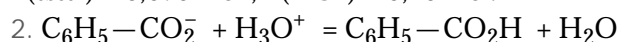
8. L'aspirine obtenue n'est pas pure, elle contient encore de l'acide salicylique comme impureté.

9. $n(\text{aspirine}) = 20,8 \text{ mmol}$; $\rho = 58 \%$. Rendement peu élevé : l'avancement final n'était peut-être pas atteint. D'autre part, de l'aspirine reste nécessairement en solution où elle est en solution saturée, c'est-à-dire en équilibre avec le solide. L'aspirine obtenue n'étant pas pure, le rendement final après recristallisation sera encore moindre.

4. 1. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}^-$



$n(\text{ester}) = 0,070 \text{ mol}$; $n(\text{HO}^-) = 0,10 \text{ mol}$.



$$K = \frac{1}{K_A} = 1,6 \times 10^4 ; \text{réaction quasi totale.}$$

3. $\rho = 84 \%$.

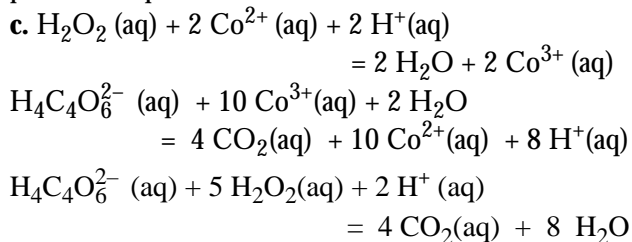
5. 1. **b.** Oxydation possible, mais de vitesse quasi nulle.

2. **a.** Réactions d'oxydoréduction : $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$

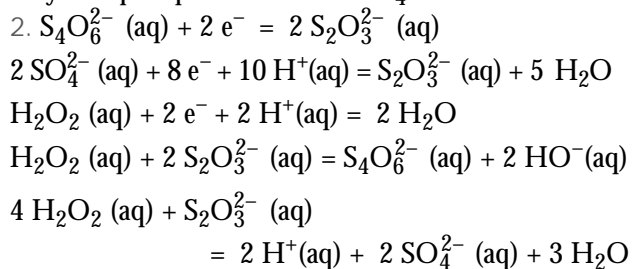
b. Dioxyde de carbone.

3. **a.** Co^{2+} .

b. Le catalyseur intervient dans les processus réactionnels (confirmés par les changements de teintes), mais pas dans l'équation de la réaction.

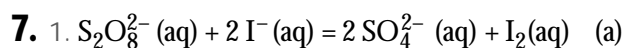


6. 1. Addition de quelques gouttes de chlorure de baryum : précipité blanc de BaSO_4 .



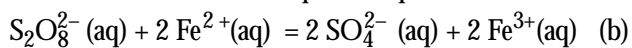
3. Les ions molybdate et les ions iodure sont des catalyseurs.

4. Sélectivité du catalyseur.

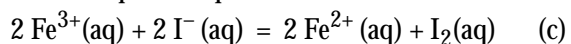


2. Les ions Fe^{2+} , dont la présence accélère la réaction sans figurer dans son équation, sont des catalyseurs.

3. En suivant le protocole décrit dans l'activité 2, page 323, vérifier que les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oxydent les ions Fe^{2+} selon une réaction rapide d'équation :



et que les ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ oxydent les ions $\text{I}^-(\text{aq})$ selon une réaction rapide d'équation :

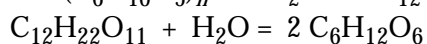
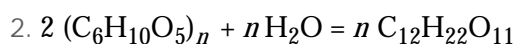


Il est facile de vérifier que (a) = (b) + (c).

4. Dans les deux béchers :

$n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = n_0(\text{I}^-) = 2 \text{ mmol}$; les ions iodures constituent le réactif limitant. En fin d'évolution, dans les deux béchers, la quantité et donc la concentration de diiode est la même, ce qui justifie les teintes identiques observées.

8. 1. Ce sont des sucres réducteurs.



3. Ce sont des catalyseurs.

4. L'amylase semble plus efficace que les ions $\text{H}^+(\text{aq})$. Cependant, les ions $\text{H}^+(\text{aq})$ résistent au chauffage, contrairement à l'amylase.

5. Un chauffage prolongé détruit l'amylase.

6. L'amylase est plus efficace à $\text{pH} \approx 7$ qu'à $\text{pH} \approx 0$.

7. Le premier énoncé est faux pour l'amylase qui est détruite et perd donc son activité catalytique à chaud. Le second énoncé est mis en défaut en comparant le comportement des tubes T_2 ou T_4 avec celui de T_5 .

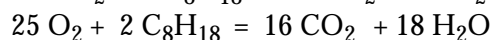
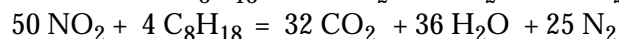
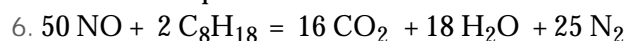
9. I. 1. Voir le *paragraphe 4.1* du cours, page 323, pour la définition du catalyseur ; l'expression « ces métaux facilitent trois réactions » illustre ses propriétés.

2. Les catalyseurs : platine, rhodium et palladium, sont des métaux de transition.

3. Catalyse hétérogène, car les réactions mises en jeu s'effectuent à la surface des métaux.

4. Limites d'utilisation du pot catalytique : l'essence ne doit pas contenir de plomb, la température de fonctionnement doit être voisine de 300°C , ce qui suppose une utilisation plutôt sur de longs trajets. Son fonctionnement sera amélioré si le rapport air / carburant est bien régulé afin que les réactions qui se déroulent dans le pot catalytique soient totales.

5. La formation des oxydes d'azote est fortement favorisée à haute température.



$$7. \ell = \ell_{\text{Rh}} + \ell_{\text{Pt}} + \ell_{\text{Pd}} = \frac{m(\text{Rh})}{S \cdot \mu_{\text{Rh}}} + \frac{m(\text{Pt})}{S \cdot \mu_{\text{Pt}}} + \frac{m(\text{Pd})}{S \cdot \mu_{\text{Pd}}}$$

$$= 30 \text{ pm.}$$

a. Un atome ayant un rayon de l'ordre de 100 pm, il est évident que le dépôt ne peut être d'épaisseur uniforme.

b. Une grande surface permet un très grand nombre de réactions simultanées, celles-ci s'effectuant au contact des métaux.

$$\left(\frac{dn(\text{N}_2)}{dt} \right) / V$$

II. 1. **a.** $v = \frac{dn(\text{N}_2)}{dt} / V$, où V est le volume du réacteur.

b. La vitesse à un instant donné est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe $n(\text{N}_2) = f(t)$ à cet instant. À l'instant $t = 0 \text{ s}$, $v = 0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

2. La réaction du dihydrogène avec le monoxyde d'azote produisant du diazote et de l'eau, substances non polluantes, peut être utilisée pour limiter la pollution automobile. Il faudrait donc injecter du dihydrogène dans les gaz d'échappement ou utiliser le dihydrogène comme carburant. L'énoncé ne précise pas les conditions d'étude de la réaction (pression, température...).

Bibliographie

Ouvrages

• *Chimie industrielle*, R. PERRIN et J.P. SCHARFF, Masson, 1993.

• *Chimie PC-PC**, A. DURUPHTY et coll., collection H Prépa, Hachette, 2004.

• *L'aspirine*, L.F. PERRIN et P.E. LAURENT, Ellipses, 1991.

- *Les savons et les détergents*, C.A DE CHATILLON, *Que sais-je ?* n° 980, PUF, 1980.
- *Les industries de la Chimie*, G. GAILLARD et E. BORENFREUND, Belin, 1992.
- *Chimie dans la maison*, J. FOURNIER, Cultures et techniques Nantes, 1996.
- *Les enzymes, catalyseurs du monde vivant*, Jean PELMONT, EDP Sciences, 1995.

Revues

- « Un médicament mal connu : l'aspirine », *La Recherche*, n° 45, mai 1974.
- « L'aspirine novembre », *La Recherche*, n° 182, 1986.
- « L'aspirine », *Pour la Science*, n° 161, mars 1991.
- « Le médicament, un comprimé de chimie », *Revue du Palais de la Découverte*, numéro spécial n° 46, décembre 1995.
- « Saponification », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 606, juin 1978.
- « Manipulations sur l'aspirine », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 714, mai 1989.

- « Les produits tensioactifs », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 749, décembre 1992.
- « L'acide acétylsalicylique : l'aspirine », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 776, juillet-août-septembre 1995.
- « La chimie organique sans maux de tête, avec l'aspirine », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 839, décembre 2001.
- « Préparation du polyéthylène téréphtalate (PET) », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 876, juillet-août-septembre 2005.
- « Histoire de l'aspirine et quelques autres », *Molécules*, n° 4, novembre 1981.

Documents divers

- CD-Rom : *L'Aspirine*, disponible auprès du Palais de la Découverte.
- Recueil des Olympiades de Chimie.
- Dictionnaire Vidal des produits pharmaceutiques.
- *Les détergents*, E. Moore, *Unilever*.

1. L'arôme de banane

1. Composé naturel ou composé artificiel ?

L'utilisation d'un composé artificiel est intéressante, car il est généralement moins coûteux et peut être disponible en plus grande quantité.

2. Questions préliminaires

- 2.1. Cette espèce chimique est un ester.
2.2. L'alcool *B* est le butan-1-ol et l'acide *A* est l'acide éthanoïque.

3. Synthèse de l'acétate de butyle au laboratoire

3.1. On place initialement le bécher dans un bain d'eau glacée pour réaliser une trempe du système, c'est-à-dire arrêter l'estérification.

3.2. L'acide sulfurique apporte les ions H^+ qui catalysent la réaction d'estérification.

$$3.3. n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{\rho_A \cdot V_A}{M_A};$$

$$\text{soit : } n_A = \frac{1,05 \times 5,8}{60} = 0,10 \text{ mol.}$$

3.4. Le mélange initial est équimolaire et stœchiométrique, d'où :

$$x_{\max} = n_A(0) = n_B(0) = 0,10 \text{ mol.}$$

4. Suivi de la synthèse par titrage de l'acide restant

4.1. L'indicateur coloré sert à visualiser l'équivalence, il change de couleur à l'équivalence.

4.2. Lors de la réaction d'estérification, la quantité d'acide présent en solution diminue ; puis, lorsque l'équilibre est atteint, il demeure constant. Le volume de soude à verser pour atteindre l'équivalence diminue au cours du temps, puis reste constant.

4.3. À l'équivalence, la quantité d'ions hydroxyde versés est égale à la quantité d'acide carboxylique restante à l'instant t dans le tube : $n(HO^-)_{\text{éq}} = n_A(t)$.

4.4. D'après la question précédente :

$$n_A(t) = n(HO^-)_{\text{éq}} = C \cdot V_{\text{éq}}$$

$$4.5.a. n_E \text{ formé} = x$$

4.5.b. D'après la question 4.4. ,

$$n_A(t)_{\text{total}} = 10 \cdot n_A(t) = 10 \cdot C \cdot V_{\text{éq}};$$

$$n_A(t)_{\text{total}} = n_A(0) - x = 0,10 - x;$$

$$\text{d'où : } x = 0,10 - 10 \cdot C \cdot V_{\text{éq}}.$$

5. Évolution temporelle de l'avancement de la synthèse organique

5.1. La courbe tend vers la valeur limite :

$$x_f = 6,7 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{6,7 \times 10^{-2}}{0,10};$$

$$\tau_f = 0,67 = 67 \% ; \quad \tau < 1.$$

5.2. La réaction est lente puisque l'équilibre est atteint au bout de 50 heures.

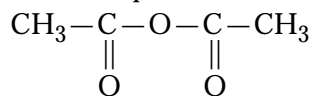
$\tau < 1$, la réaction n'est donc pas totale.

5.3. L'équilibre atteint est dynamique, car les réactions d'estérification et d'hydrolyse continuent à se produire, mais leurs vitesses étant alors égales, les quantités de matière ne changent plus.

5.4.a. On peut accélérer l'estérification et l'hydrolyse en augmentant la température.

On peut augmenter le taux d'avancement à l'équilibre en introduisant l'un des réactifs en large excès ou en éliminant l'un des produits formé (ici l'eau vu les températures d'ébullition) au fur et à mesure qu'il se forme, par distillation.

5.4.b. Pour synthétiser l'acétate de butyle par une transformation chimique rapide et totale, on peut remplacer l'acide carboxylique par un anhydride d'acide. L'anhydride d'acide est un dérivé de l'acide éthanoïque, c'est l'anhydride éthanoïque :



2. Fabrication et propriétés d'un savon

1. La fabrication d'un savon

1.1.a. **Étape 1** : chauffage à reflux ; **étape 3** : filtration sous pression réduite.

1.1.b. Toutes les espèces présentes sauf le savon sont solubles dans l'eau salée ; lors du relargage, le savon précipite.

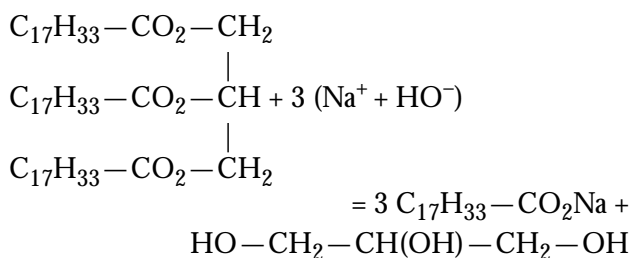
1.1.c. (a) : condenseur à eau ou réfrigérant à eau ;

(b) : ballon monocol ; (c) : chauffe-ballon.

1.1.d. La pierre ponce par son mouvement incessant assure l'agitation du mélange et l'homogénéisation de sa température.

1.1.e. En opérant à chaud, on s'assure une vitesse de réaction élevée, l'état final est alors atteint plus vite.

1.2.a.



1.2.b. Produit 1 : savon ; produit 2 : glycérol.

1.2.c. Le réactif limitant est ici la soude,

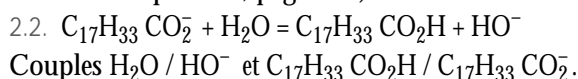
$$x_{\max} = \frac{n(0)_{\text{soude}}}{3} = 1,67 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Le rendement vaut donc :

$$\rho = \frac{n_{\text{savon}}}{3x_{\max}} = 0,69, \text{ soit } 69 \%$$

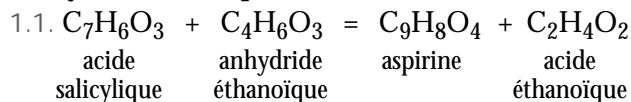
2. Les propriétés du savon

2.1. L'ion carboxylate est la partie hydrophile et la chaîne carbonée est la partie lipophile. Amphiphile, le savon peut se lier aux graisses par sa partie lipophile et à l'eau par sa partie hydrophile (voir le *document 10* du cours du chapitre 14, page 322).



3. Contrôle de qualité sur l'aspirine synthétisée au laboratoire

1. Synthèse de l'aspirine



Cette transformation est totale et relativement rapide à chaud.

1.2. Les ions H^+ apportés par l'acide sulfurique catalysent la réaction.

1.3. Quantité d'acide salicylique n_1 :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = 7,25 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Quantité d'anhydride éthanoïque n_2 :

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{\mu_2 \cdot V_2}{M_2} = 1,59 \times 10^{-1} \text{ mol.}$$

1.4. Vu la stœchiométrie de la réaction, l'acide salicylique est le réactif limitant et $x_{\max} = 7,25 \times 10^{-2} \text{ mol}$; d'où : $m_{\max} = n_1 \cdot M_{\text{aspirine}} = x_{\max} \cdot M_{\text{aspirine}} = 13,0 \text{ g}$.

$$1.5. \rho = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\max}} = \frac{9,8}{13,0} = 0,75 ; \text{ soit } 75 \%$$

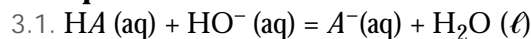
2. Pureté de l'aspirine synthétisée

$$2.1. R_f = \frac{h}{H} = 0,68.$$

2.2. L'aspirine synthétisée ne donne qu'une seule tache, elle ne contient qu'une seule espèce chimique.

La tache obtenue est située à la même hauteur que la tache obtenue pour l'acide acétylsalicylique pur : l'aspirine synthétisée est de l'acide acétylsalicylique pur.

3. Préparation des comprimés et dosage conductimétrique d'un échantillon



3.2. On trace deux segments de droite passant par le maximum de points. Le point d'intersection de ces deux droites permet d'obtenir $V_{BE} = 7,0 \text{ mL}$.

3.3. À l'équivalence et d'après l'équation chimique, on a : $n_{\text{HA ini}} = n_{\text{HO}^- \text{ versée}}$,

$$\text{soit : } C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE} ;$$

$$\text{d'où : } C_A = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .$$

$$3.4. m_A = C_A \cdot V \cdot M_{\text{aspirine}} = 0,32 \text{ g.}$$

Ce résultat est compatible avec la masse de 0,32 g du comprimé.

