

Collection Tomasino

Chimie

Term S

Obligatoire

Programme 2002

LIVRE DU PROFESSEUR

- Les options pédagogiques
- Des TP supplémentaires
- Les corrigés des exercices

NATHAN

Sommaire

Avant-propos	3
1. Les questions qui se posent au chimiste	5

PARTIE 1

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

2. Transformations lentes et rapides. Facteurs cinétiques	9
3. Suivi temporel d'une transformation chimique. Vitesse de réaction	15
4. La spectrophotométrie	32
5. Interprétation microscopique de la cinétique	38

PARTIE 2

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

6. Réactions s'effectuant dans les deux sens	42
7. État d'équilibre d'un système	48
8. Transformations associées à des réactions acido-basiques	54
9. Titrages pH-métriques	60

PARTIE 3

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

10. Évolution spontanée vers l'état d'équilibre	67
11. Les piles, fonctionnement en générateur électrique	76
12. Les piles, grandeurs caractéristiques et exemples	81
13. Transformations forcées. L'électrolyse	84

PARTIE 4

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

14. Les réactions d'estérification et d'hydrolyse	94
15. L'état d'équilibre commun aux réactions d'estérification et d'hydrolyse	100
16. Contrôle de l'évolution de systèmes chimiques par changement de réactif ..	108
17. Contrôle de l'évolution de systèmes chimiques. La catalyse	115
Programme officiel	123

Avant-propos

1. Les idées – force du programme

L'esprit dans lequel la Chimie est enseignée évolue au cours du Second Cycle. En Seconde, les élèves terminent l'année en découvrant le concept de transformation chimique et l'outil **avancement** est mis en œuvre pour déterminer la composition finale d'un système chimique.

En classe de Première S, l'élève a découvert deux activités fondamentales du chimiste : mesurer des quantités de matière et créer de nouvelles molécules (dans le domaine de la chimie organique).

En classe Terminale S, les transformations chimiques sont abordées dans leur généralité. En effet, dans toute application pratique, en chimie, deux questions cruciales sont posées : quel est l'état final de la transformation et quel est le temps caractéristique d'accès à cet état final ?

En conséquence, l'enseignement du tronc commun a été décliné en quatre parties correspondant aux questions :

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

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

C. Le sens spontané d'évolution d'un système chimique est-il prévisible ? Peut-il être inversé ?

D. Comment peut-on contrôler les transformations de la matière ?

Examinons le contenu de ces quatre parties.

- La première partie est consacrée à la **cinétique chimique**. Cette première partie offre une occasion de discuter concrètement des techniques à mettre en jeu pour optimiser la production d'une espèce chimique. L'influence des paramètres température et concentration des espèces est mise en évidence et un zoom vers le niveau microscopique permet de comprendre qualitativement « ce qui se passe ».

- Les réactions acido-basiques sont le support de la deuxième partie ; les activités sont développées dans le domaine acido-basique par suivi pH-métrique, conductimétrique ou spectrophotométrique. Les élèves sont amenés à découvrir que les réactions chimiques ne parviennent pas nécessairement à l'état d'avancement maximal compatible avec l'état initial du système et que la réaction peut s'effectuer dans les deux sens.

À toute équation de réaction est associée une fonction des concentrations appelée **quotient de réaction** dont la valeur numérique dans l'état d'équilibre du système est identifiée à la **constante d'équilibre** et ne dépend pas des concentrations initiales des réactifs et produits.

- Dans la troisième partie, un **critère d'évolution spontanée** d'un système chimique est proposé ; il permet, connaissant l'état initial et la constante d'équilibre, de prévoir le sens de son évolution. Les piles, l'électrolyse et, donc, les réactions d'oxydoréduction sont au cœur de cette troisième partie puisque l'observation du sens de circulation du courant dans les piles permet de valider le critère d'évolution spontanée.

La question se pose alors de savoir si le système peut évoluer dans le sens inverse de ce sens d'évolution spontanée. Cela est possible à condition de lui apporter de l'énergie et la transformation est alors qualifiée de **transformation forcée**. L'électrolyse constitue une bonne illustration de ces transformations mais on trouvera également des exemples dans les systèmes biologiques comme avec la respiration (transformation spontanée) et la photosynthèse (transformation forcée).

- La quatrième partie constitue l'aboutissement des trois années de lycée dans le domaine de la Chimie. Elle a pour but de montrer qu'en investissant les connaissances sur la cinétique chimique et l'état d'équilibre d'un système, il est possible d'augmenter la vitesse de réaction et d'accroître le rendement de la transformation.

Cette partie est traitée en faisant appel à des transformations du domaine de la chimie organique et en prenant comme exemple les réactions d'estérification et d'hydrolyse d'un ester.

Le professeur pourra présenter quelques aspects de la chimie contemporaine en montrant comment les chimistes réalisent et contrôlent des transformations chimiques sélectives en utilisant des catalyseurs et des espèces chimiques très réactives.

2. La conception du manuel

→ La rubrique Découvrir et Réfléchir

Au début de chaque chapitre, elle constitue une introduction au travail ; elle présente les phénomènes, décrit l'évolution historique des connaissances, propose quelques activités expérimentales faciles à mettre en œuvre...

→ Un cours simple mais complet

Tous les contenus du programme sont traités mais sans aller au-delà de ceux qui peuvent être exigés au Baccalauréat.

→ Un livre à caractère expérimental

Très souvent, les notions fondamentales du cours sont introduites grâce à une expérience (expérience de cours que le professeur pourra reproduire ou expérience trop longue ou trop délicate à mettre en œuvre en classe et qui est présentée sous forme de photographies soignées). L'étude de cette expérience permet de mettre en évidence les paramètres à considérer ou, éventuellement, les lois qui relient ces paramètres.

De manière très générale, tant dans le cours que dans les activités, le travail expérimental des élèves est pris en compte soit pour présenter des manipulations classiques soit pour en développer de plus modernes et qui sont en relation avec les nouveautés du programme (par exemple, détermination conductimétrique d'une constante d'équilibre ou étude spectrophotométrique d'un indicateur coloré).

→ Un livre pour l'élève

Le livre est conçu pour apporter une aide efficace à l'élève dans son travail de préparation au Baccalauréat : exercices résolus dans le *Cours*, exercices résolus et commentés dans chaque chapitre, large choix d'exercices pour vérifier la compréhension immédiate du cours, pour le travail courant, pour effectuer une synthèse des connaissances acquises ou même « pour aller plus loin », problèmes de fin de partie qui pourront être utilisés avant un contrôle ou pendant les révisions de fin d'année.

On trouvera, dans ce livret, la description des options pédagogiques que nous avons retenues dans la rédaction du manuel, des commentaires sur les travaux pratiques et le corrigé de tous les exercices et problèmes. Nous espérons, de cette manière, apporter une aide à nos collègues, en particulier dans le choix de leurs exercices.

Nous accueillerons avec plaisir les critiques et remarques que les professeurs voudront bien nous adresser.

Les auteurs

1. Nos options pédagogiques

Cette introduction a pour objectif de montrer l'importance et les enjeux de la chimie dans le monde contemporain. Elle présente les diverses activités professionnelles du chimiste et les questions qu'il est amené à se poser tant sur le plan de la rentabilité dans une société dominée par la concurrence que sur celui de la protection de l'environnement sur une planète qu'il doit respecter et protéger. Tous les problèmes évoqués dans cette introduction seront repris en détail dans les différentes parties du programme.

La partie *Découvrir et réfléchir* débute par un discours de Jean-Marie Lehn : il y montre le rôle central joué par la chimie dans le monde actuel et les activités du chimiste qui font de lui à la fois un scientifique et un artiste.

Un exposé rapide sur l'histoire de la synthèse de l'ammoniac permet d'aborder deux des problèmes fondamentaux auxquels sont confrontés les chimistes et les solutions trouvées pour les résoudre : la vitesse et le caractère limité d'une transformation. L'élève se familiarise avec le vocabulaire qu'il sera amené à employer en cours d'année : vitesse, transformation limitée, rendement.

Après une présentation des divers secteurs de la chimie et de l'importance de la place de celle-ci dans un monde moderne où les besoins sont multiples et de plus en plus spécifiques, les diverses activités du chimiste sont inventoriées.

Certaines d'entre elles ont été vues par les élèves au laboratoire dans les classes antérieures (synthèses, extraction par solvant, filtration sous vide, distillation fractionnée...); le parallèle est fait entre l'activité à l'échelle du laboratoire et à l'échelle industrielle. Elles sont toujours justifiées : progrès permanents, problèmes économiques, écologiques...

Le second paragraphe dégage les préoccupations du chimiste. La durée de fabrication est une donnée industrielle primordiale : un gain de temps est un gain d'argent. Le chimiste est donc amené à étudier la rapidité d'une transformation. Il s'avère que de nombreuses transformations sont lentes voire si lentes qu'elles paraissent irréalisables.

Jusqu'en classe de Première, les élèves n'avaient étudié que des transformations totales pour lesquelles l'avancement final était égal à l'avancement maximal. Ce caractère est remis en question ici. Il existe des transformations dites limitées où l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal (exemple de la synthèse

d'un ester rencontrée dans le programme de Seconde et de celle de l'éthanol). Le problème du rendement (déjà apparu en Première dans la partie « chimie créatrice ») est alors posé.

Les tableaux d'avancement sont réinvestis ; à partir de données expérimentales, on accède aux quantités de produits réellement obtenues donc à l'avancement final ; par comparaison avec l'avancement maximal, calculé par la méthode habituelle à partir du réactif limitant, on conclut au caractère total ou limité de la transformation. La définition et le calcul du rendement sont données : il faut savoir qu'elles seront plus largement étudiées dans la suite du programme. On fait remarquer que certaines synthèses, bien que totales, ont un rendement inférieur à 100 % ; la différence vient des processus de fabrication.

Le chimiste doit trouver les solutions à ces problèmes : il faut produire vite et à moindre coût.

Les solutions sont rapidement évoquées ; c'est une présentation et non une étude approfondie.

Accélérer une transformation s'obtient par chauffage, emploi d'un catalyseur, augmentation des concentrations initiales de réactifs.

Améliorer le rendement d'une transformation s'obtient par un excès de réactif, élimination de l'un des produits du milieu réactionnel, emploi d'une espèce plus réactive.

Les considérations économiques ne doivent pas faire oublier la sécurité et la protection de l'environnement.

L'augmentation de température, de la pression... optimisent les processus de fabrication mais ne sont pas sans danger. Diverses catastrophes (Toulouse, Seveso, Bhopal...) témoignent des risques donc de la nécessité de la mise en jeu de dispositifs de sécurité, de contrôle des installations.

Le problème de l'environnement est abordé en mettant l'accent sur l'évolution des solutions apportées : jusqu'alors, il était traité en aval : traitement des déchets, équipements curatifs alors qu'on lui préfère aujourd'hui un traitement en amont : rechercher de nouvelles technologies moins polluantes.

2. Découvrir et Réfléchir

Activité 1 : La chimie, un art !

– Scientifique : il sait appliquer les lois, les règles ; il sait reproduire.

– Artiste : il possède une imagination créatrice : il crée des molécules et des matériaux nouveaux et aux propriétés inédites.

Activité 2 : L'histoire d'une synthèse

→ Réponses aux questions

Les paramètres influant sur la vitesse de réaction sont la température et le catalyseur. Ceux influant sur le rendement sont la température et la pression des gaz.

→ Réponse à l'énigme du chapitre

Le nom vient de Gallien, médecin de l'empereur romain Marc Aurèle qui prépara et mit au point des mélanges complexes à partir de produits végétaux dans des pilules, emplâtres, pommades...

3. Étude de documents

La dioxine et les directives SÉVÉSO

Doc. 1 : SÉVÉSO et la dioxine

C'est volontairement que nous n'avons pas choisi l'accident trop récent de Toulouse.

Nous avons rappelé celui de Sévès ; il est à l'origine des directives SÉVÉSO 1 et 2.

Il montre les effets d'une augmentation de température sur une transformation chimique : apparition d'un produit toxique et surpression libérant ce produit dans l'atmosphère.

Les grands points des directives Sévés 1 et Sévés 2 sont exposés et une carte des établissements français classés Sévés 2 est jointe ce qui peut être l'occasion d'un travail de recherche commun avec le professeur d'histoire-géographie : explication économique de ces localisations, industries mises en cause...

→ Réponse à la question

Passage d'un composé halogéné à un alcool ; réaction de substitution.

4. Réponses aux exercices

1 a. Final ; égal ; maximal.

b. Final ; inférieur ; maximal.

c. Effectivement ; totale.

d. Chauffage ; catalyseurs ; concentrations des réactifs.

e. Réactif ; produit ; réactive.

2 a. Vrai. b. Vrai. c. Vrai. d. Faux. e. Vrai. f. Vrai.

3 a. Non miscible à l'eau. b. Cela n'a pas d'importance. c. La phase mobile. d. En premier. e. Sans unité.

7 a. Éther diéthylique (peu miscible avec l'eau).

b. Le benzaldéhyde se trouve dans la phase organique, au-dessus de la phase aqueuse ($d = 0,71$).

8 a. À l'emplacement de la tache C, on observe la même tache que pour A, à la même hauteur.

b. La boisson contient de l'extrait de synthèse.

9 1. Hydrodistillation des feuilles d'estragon

1. Entraîner l'essence d'estragon.

2. 1 : ballon ; 2 : chauffe-ballon ; 3 : thermomètre ; 4 : réfrigérateur ; 5 : erlenmeyer.

Elles servent à condenser la vapeur d'eau.

3. Permet la séparation de l'estragole, très peu soluble dans l'eau salée.

4. a. La phase organique est au-dessous de la phase aqueuse (densité du dichlorométhane > 1).

b. Dégazer.

c. La phase organique contient l'estragole.

5. Dessécher la phase organique.

2. CCM

– Une tache pour H, pour C, pour B au niveau de celle de l'estragole par : H, C, B contiennent bien de l'estragole.

– Une tache pour V au niveau de celle de l'anéthole : V contient bien de l'anéthole.

10 a. $n = 20 \times 0,33 = 6,6$ g.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{6,6}{151,0} = 4,4 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

b. Quantité d'anhydride réelle à utiliser :

$$n = 4,4 \times 10^{-2} \times 0,797$$

$$n = 5,5 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$n = \frac{\rho \times V}{M} ;$$

$$V = \frac{n \times M}{\rho} = \frac{5,5 \times 10^{-2} \times 102,0}{1,08} = 5,2 \text{ mL.}$$

12 1. À propos du mélange réactionnel

$$\text{a. } n_{\text{H}^+} = n_{\text{Cl}^-} = 60 \times 10^{-3} \times 11,3 = 0,68 \text{ mol.}$$

$$n_{\text{alcool}} = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{0,79 \times 25}{74,1} = 0,27 \text{ mol.}$$

b. Le réactif limitant est l'alcool.

$$\text{c. } n = 0,27 \text{ mol.}$$

2. À propos du mode opératoire

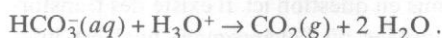
a. Éliminer l'eau donc rendre la transformation totale.

b. Chauffer pour accélérer.

Le réfrigérant à air évite les pertes de matière.

c. Le 2-chloro-2-méthylpropane est peu soluble dans l'eau et sa densité est inférieure à 1.

d. Éliminer l'acide chlorhydrique en excès.



Dégagement de CO_2 .

e. Le 2-chloro-2-méthylpropane bout à 50,9° C.

$$\text{f. Rendement} = \frac{\text{masse effectivement obtenue}}{\text{masse si transformation totale}} = \frac{20}{0,27 \times 92,6} = 0,80 \text{ soit } 80 \, \%.$$

$$13 \text{ a. } n_{i_{\text{paraaminophénol}}} = \frac{6,0}{109,13} = 0,055 \text{ mol.}$$

$$n_{i_{\text{anhydride}}} = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{1,08 \times 8,0}{102,9} = 0,084 \text{ mol.}$$

b. Le paraaminophénol.

$$\text{c. Rendement} = \frac{5,1/109,13}{0,055} = \frac{0,047}{0,055} = 0,85 \text{ soit } 85 \, \%.$$

d. Les cristaux ne sont pas purs.

e. Les cristaux impurs ont été dissous dans l'eau bouillante ; les impuretés se sont séparées.

La « recristallisation » dans un bain d'eau glacée aboutit aux cristaux purs.

14 1. À propos du mélange réactionnel

$$n_{i_{\text{alcool benzylique}}} = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{1,04 \times 2,5}{108} = 0,024 \text{ mol.}$$

$$n_{i_{\text{MnO}_4^-}} = \frac{m}{M} = \frac{4,5}{158,03} = 0,028 \text{ mol.}$$

$$\text{b. } k_{\text{alcool}} = \frac{0,024}{3} = 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$k_{\text{MnO}_4^-} = \frac{0,028}{4} = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Le réactif limitant est MnO_4^- .

$$\text{c. } x_{\text{max}} = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

La quantité maximale d'acide benzoïque espérée est

$$3x_{\text{max}} = 21,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

2. À propos du mode opératoire.

a. Pour éviter les pertes de matière.

b. Travailler en milieu basique : CO_3^{2-} est une base.

c. On a obtenu le benzoate qui est soluble dans l'eau.

d. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(s) + \text{H}_2\text{O}$.
On transforme l'ion benzoate en acide benzoïque insoluble.

$$3. \text{ Rendement} = \frac{1,52/122}{21,0 \times 10^{-3}} = 0,59 \text{ soit } 59 \, \%.$$

15 A. Extraction à l'éther

Tube 1 : une phase organique : éther.

Tubes 2, 3, 4 : deux phases : aqueuse et organique. La phase organique surnage au-dessus de la phase aqueuse (2 mL d'éther dans chaque tube).

B. Chromatographie

a. Trait en haut : niveau atteint par l'éluant.

Trait en bas : ligne de dépôt.

b. Les tubes 2, 3, 4 présentent une tache au niveau de celle du benzaldéhyde donc présence de cette espèce dans l'essence d'amande amère, le kirsch, le sirop d'orgeat.

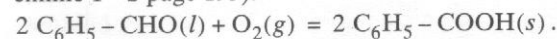
Tube 2 : tache au niveau de l'acide benzoïque donc l'essence d'amande amère contient de l'acide benzoïque.

$$\text{c. } R_f = \frac{h}{H}.$$

$$\text{Pour le benzaldéhyde : } R_f = \frac{3,2}{3,7} = 0,86.$$

$$\text{Pour l'acide benzoïque : } R_f = \frac{1,1}{3,7} = 0,30.$$

d. Un oxydant, par exemple l'oxygène de l'air (voir chimie 1^{re} S page 193).



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

L'objectif de cette partie est de sensibiliser les élèves à l'importance du paramètre temps en chimie.

Les transformations chimiques ne sont pas toutes rapides ; elles sont souvent lentes. La mise en évidence qualitative du paramètre temps se fait expérimentalement sur des réactions acido-basiques ou d'oxydo-réduction. Cette dernière catégorie fait l'objet de rappels.

Il est possible de modifier la vitesse d'une transformation en agissant sur divers facteurs dits facteurs cinétiques : température, concentration initiale des réactifs ; la catalyse ne sera pas développée ; elle fera l'objet d'une étude spécifique dans la partie 4.

Du 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. À partir de cette quantité de matière et en dressant le tableau descriptif d'évolution du système, on accède à l'avancement et à l'évolution temporelle de celui-ci.

Les mesures de quantités de matière se font soit par prélèvements successifs et dosages, soit par manométrie, soit par conductimétrie. Une nouvelle méthode

d'analyse apparaît : la spectrophométrie faisant l'objet d'une étude particulière.

La vitesse volumique d'une réaction est définie par

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

x étant l'avancement et V le volume de la solution.

L'évolution de la vitesse est suivie par le tracé de la tangente à la courbe à divers instants sans qu'il soit exigé de calculer cette vitesse à partir du coefficient directeur de celle-ci comme cela était demandé auparavant aux élèves.

Le temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$ est défini et déterminé expérimentalement.

À l'échelle microscopique, une réaction chimique s'effectue lors de chocs entre entités réactives ; ces chocs doivent être efficaces pour aboutir aux produits. La concentration des entités réactives agit sur le nombre de chocs par unité de temps ; la température agit à la fois sur le nombre de chocs par unité de temps et leur efficacité. On explique ainsi qualitativement l'influence des facteurs cinétiques à l'échelle microscopique.

Transformations lentes et rapides.

Facteurs cinétiques

1. Nos options pédagogiques

Ce chapitre est une mise en évidence expérimentale de transformations lentes et rapides et des facteurs cinétiques. Les réactions choisies appartiennent aux domaines des réactions acido-basique et des réactions d'oxydo-réduction.

Dans la partie *Découvrir et réfléchir*, la première activité présente l'expérience de la bouteille bleue pour mettre en évidence par simple observation visuelle l'existence de transformations lentes et rapides : la décoloration est rapide, la coloration est lente. Les équations associées à ces réactions font l'objet d'un exercice (n° 10).

La deuxième activité présente deux transformations pour lesquelles deux effets opposés de la température sont recherchés : une accélération par chauffage et un blocage par trempe.

Conformément au programme officiel, dans le premier paragraphe sont exposés des rappels sur les réactions d'oxydoréduction. La définition d'un oxydant, d'un réducteur, l'écriture de l'équation de la réaction associée à une transformation d'oxydoréduction et l'identification des couples mis en jeu sont, en classe Terminale, des compétences exigibles.

Dans le deuxième paragraphe, les définitions des transformations rapides et lentes sont données avec toutes les nuances nécessaires relatives au mode expérimental de suivi : l'œil ou un instrument de mesure. Les exemples choisis permettent de réinvestir les connaissances dans les domaines acido-basiques et d'oxydoréduction. L'observation visuelle permet de suivre l'évolution lente de la coloration progressive due à l'apparition de diiode lors de la réaction entre les ions iodure et le peroxyde d'hydrogène ; la manométrie permet de suivre l'apparition lente du dioxyde de carbone produit par la réaction acido-basique entre l'ion hydrogénocarbonate et l'aspirine contenus dans un comprimé d'aspirine effervescente. Cette dernière réaction peut faire l'objet d'un traitement informatique.

Le professeur pourra faire allusion aux lasers ultra-rapides permettant de suivre des réactions aux temps ultra-courts (de l'ordre de la femtoseconde 10^{-15} s). Il montrera alors que les qualificatifs « lent » et « rapide » n'ont pas de valeur absolue. Ils sont fonction de l'instrumentation utilisée pour y répondre. Une réaction suivie à l'œil paraîtra quasi-instantanée si une modification d'aspect ou de couleur s'effectue à l'échelle du $1/10^6$ de seconde (durée de la persistance rétinienne). Certaines réactions aux temps ultra-courts (de l'ordre de la femto-

seconde 10^{-15} s) peuvent ainsi être suivies comme des réactions lentes avec une instrumentation appropriée.

EXEMPLE

Étude du mécanisme de la capture ou de l'éjection d'une molécule de dioxygène par une molécule d'hémoglobine suivie par un laser ultra rapide.

La catalyse étant étudiée dans la partie 4, dans le troisième paragraphe sont mis en évidence expérimentalement deux facteurs cinétiques : température et concentration initiale des réactifs.

L'effet de la température est observé sur le test spécifique des aldéhydes avec la liqueur de Fehling.

L'effet de la concentration des réactifs est mis en évidence en étudiant la dismutation des ions thiosulfate ; cette dernière expérience est décrite ici en tant qu'expérience de cours puisqu'elle est projetée.

2. Découvrir et Réfléchir

Activité 1 : Expérience de la bouteille bleue

1. L'apparition de la coloration bleue est lente, la décoloration est instantanée.
2. La vitesse de la transformation.

Activité 2

1. Expérience 1 : l'élévation de température accélère la transformation.
- Expérience 2 : l'abaissement de température ralentit (voire arrête) la réaction.
2. Facteur cinétique : la température.

→ Réponse à l'énigme du chapitre

La température d'ébullition de l'eau diminue avec l'altitude. Elle n'est pas suffisante en haut du Mont-Blanc pour cuire un œuf dur.

3. Activité expérimentale

Un facteur cinétique : la concentration initiale d'un réactif

Il s'agit de suivre la réaction entre une solution d'acide éthanoïque et l'ion hydrogénocarbonate par manométrie et de mettre en évidence l'influence de la

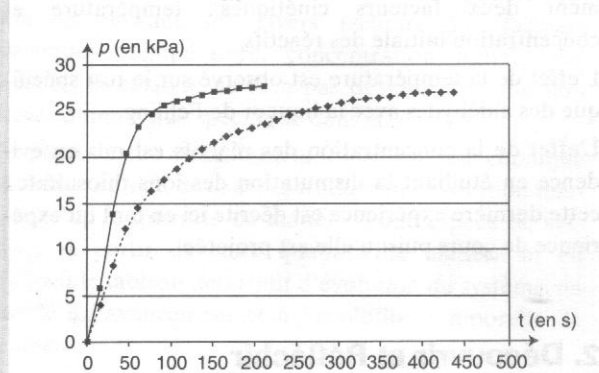
concentration de la solution d'acide éthanóïque sur la vitesse de cette transformation.

La mise en place d'un muselé sur le bouchon (ou son maintien manuel) est indispensable en raison de l'augmentation de pression.

L'étude de l'influence de la température n'est pas fiable sur cette réaction, la solubilité dans l'eau du dioxyde de carbone variant avec la température. Vers 25° C, l'expérience donne de bons résultats : il est possible de confronter la valeur de la pression finale expérimentale à celle calculée à partir des quantités initiales et du tableau d'avancement.

EXEMPLE

Représentation graphique obtenue à 25° C pour un volume total de 1,35 L.



→ Réponses aux questions

1. Quantité de matière d'ions hydrogénocarbonate :

$$n_{\text{NaHCO}_3} = m/M = 1,25/84 = 0,015 \text{ mol.}$$

$$\text{Soit } n_{\text{HCO}_3^-} = 0,015 \text{ mol.}$$

$$n_1\text{CH}_3\text{COOH} = c \times V = 2,0 \times 60 \times 10^{-3} = 0,12 \text{ mol.}$$

$$n_2\text{CH}_3\text{COOH} = c' \times V = 1,0 \times 60 \times 10^{-3} = 0,060 \text{ mol.}$$

Le réactif limitant est donc l'ion hydrogénocarbonate.

2. La pression est plus élevée, à la même date, au cours de la manipulation 1. La quantité de dioxyde de carbone apparue à une date donnée est donc d'autant plus grande que la concentration de l'acide éthanóïque, l'un des réactifs, est d'autant plus élevée.

3. Le tableau d'évolution de la transformation est donné ci-dessous.

Manipulation n° 2 : seule change la quantité initiale de CH₃COOH qui est diminuée de moitié soit 0,060 mol donc sa quantité finale qui devient 0,045 mol.

4. On applique $PV = nRT$ au dioxyde de carbone dégagé pour calculer la pression finale théorique.

Le volume V du ballon + volume résiduel dans les tuyaux = 1,3 L.

$$\text{La température : } T = 293 \text{ K.}$$

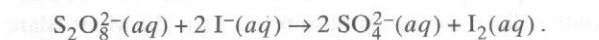
$$P = nRT/V = 0,015 \times 8,31 \times 293/1,35 \times 10^{-3} = 27 \text{ kPa.}$$

5. La représentation graphique indique une pression finale de 27,3 kPa qui est conforme aux résultats théoriques.

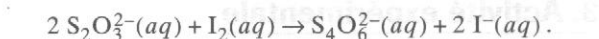
Équation		$\text{CH}_3\text{COOH}(aq) + \text{HCO}_3^-(aq) \rightarrow \text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l) + \text{CH}_3\text{COO}^-(aq)$			
État	Avancement $x(\text{mol})$	Quantité de CH_3COOH	Quantité de HCO_3^-	Quantité de CO_2	Quantité de CH_3COO^-
État initial (mol)	$x_i = 0$	0,12	0,015	0	0
Au cours de la transformation (mol)	x	$0,12 - x$	$0,015 - x$	x	x
État final (mol)	$x_{\text{final}} = 0,015$	0,11	0	0,015	0,015

Deux facteurs cinétiques : la concentration initiale des réactifs et la température

Il s'agit du suivi de l'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate



Elle produit lentement du diiode. Pour étudier les facteurs influant sur la durée d'évolution du système, on réduit le diiode formé par les ions thiosulfate selon :



L'empois d'amidon (ou le thiodène) sert d'indicateur.

Manipulation 1

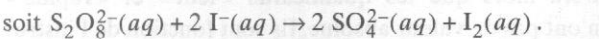
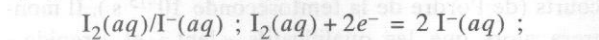
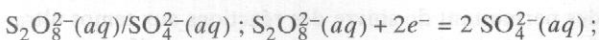
L'influence de la concentration s'étudie en réalisant divers mélanges dans lesquels la concentration des ions peroxodisulfate reste constante : volume total du mélange toujours égal à 22 mL ainsi que celui de solu-

tion de peroxodisulfate (10 mL). En revanche le volume de solution d'iodure de potassium, donc la concentration des ions iodure, diminue du mélange 1 au mélange 5.

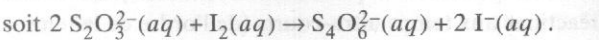
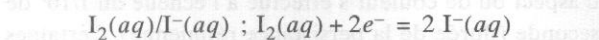
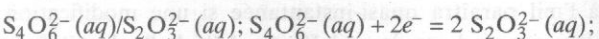
Le volume de solution d'ions thiosulfate ne changeant pas, on détermine d'un mélange à un autre, la durée d'apparition de la même quantité de diiode.

→ Réponses aux questions

1. Première réaction :



Seconde réaction :



2. La réaction 1 produit du diiode qui, dès son apparition, est consommé par les ions thiosulfate (réaction 2) ; quand il n'y a plus d'ions thiosulfate, la réaction 1 produisant toujours du diiode qui désormais n'est plus consommée, la coloration bleue apparaît.

3. Deux réactifs pour la réaction 1 : ions iodure et ions peroxydisulfate.

Le volume total du mélange reste constant : 22 mL ainsi que celui de la solution de peroxydisulfate donc la concentration des ions peroxydisulfate ne varie pas.

Du mélange 1 au mélange 5, comme on diminue le volume de solution d'iodure, la concentration de ces ions diminue.

La quantité de thiosulfate restant la même du mélange 1 au mélange 5, la durée de coloration du mélange est celle d'apparition de la même quantité de diiode qui au fur et à mesure de son apparition est consommé par les ions thiosulfate.

Si cette durée augmente du mélange 1 au mélange 5 c'est que la vitesse d'apparition du diiode diminue du mélange 1 au mélange 5.

Quand la concentration des ions iodure diminue, la vitesse de la transformation diminue.

Manipulation 2

L'influence de la température se fait sur le mélange 4. À température ambiante, la durée d'apparition de la coloration bleue est suffisamment longue pour observer sa diminution à température plus élevée.

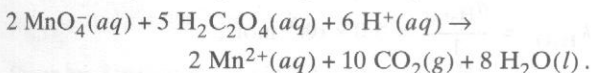
→ Réponses aux questions

1. La durée est plus courte à température plus élevée.
2. Il s'agit ici du facteur cinétique température.

→ D'autres TP possibles

- L'exercice n° 15 est réalisable en travaux pratiques pour montrer l'influence de la concentration.

- L'influence de la température peut très facilement être mise en évidence en suivant la réaction entre l'acide oxalique et le permanganate de potassium.



L'inconvénient réside dans le fait que cette transformation fait appel au phénomène d'autocatalyse qui ne figure pas dans le programme officiel.

La composition du mélange est la suivante :

- 2 mL de solution de permanganate de concentration : $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 10 gouttes d'acide sulfurique concentré.

- 5 mL de solution d'acide oxalique à $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On prépare dans des éprouvettes 3 mélanges identiques ; le premier est mis dans la glace ; le deuxième est maintenu à température ambiante ; le troisième dans l'eau bouillante.

On chronomètre la durée de la décoloration qui est plus rapide du mélange 1 au mélange 3.

4. Réponses aux exercices

1 a. Demi-équation ; $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$.

b. Deux ; électrons.

c. Rapide.

d. Réactifs.

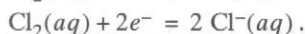
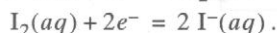
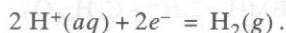
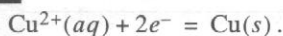
2 a. Faux. **b.** Vrai. **c.** Faux. **d.** Faux. **e.** Vrai.

3 a. $\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2 \text{I}^-(\text{aq})$.

b. 5 électrons.

c. Diminuer $[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]$.

6 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s})$.



7 a. MnO_4^- : ion permanganate.

Mn^{2+} : ion manganèse (II).

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: ion dichromate.

Cr^{3+} : ion chrome (III).

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$: ion tétrathionate.

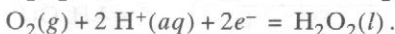
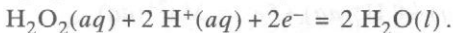
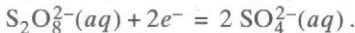
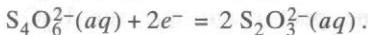
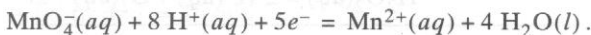
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: ion thiosulfate.

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$: ion peroxydisulfate.

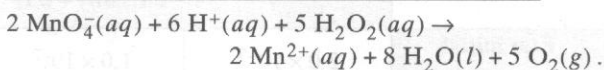
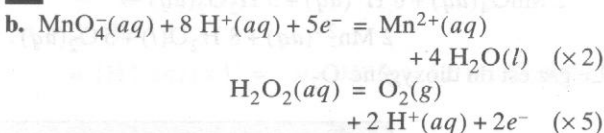
SO_4^{2-} : ion sulfate.

H_2O_2 : peroxyde d'hydrogène.

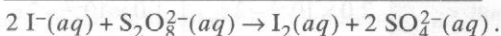
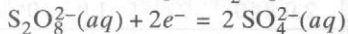
b.

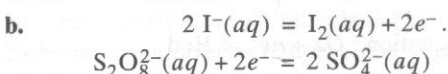
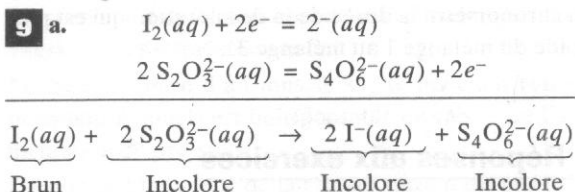


8 a. $\text{Zn}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$.

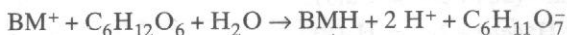
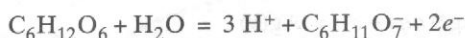
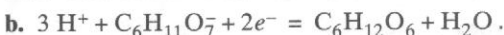


c. $2 \text{I}^-(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

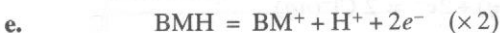




BM^+ : ox. BMH : red.

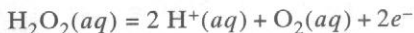
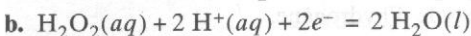
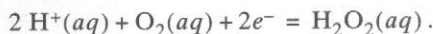
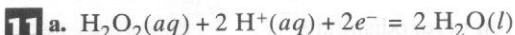


Décoloration

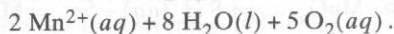
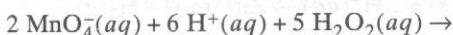
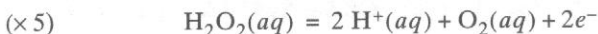
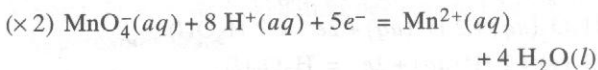


f. Réaction rapide : la première (décoloration).

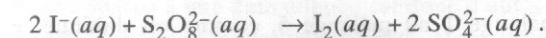
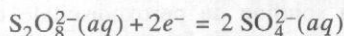
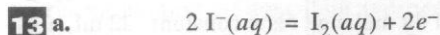
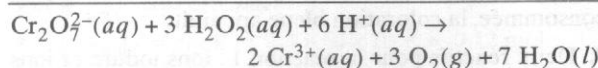
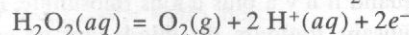
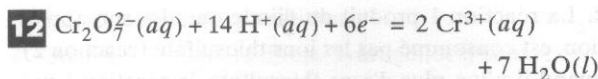
Réaction rapide : la seconde (recoloration).



c. MnO_4^- : oxydant ne peut réagir que sur H_2O_2 réducteur.



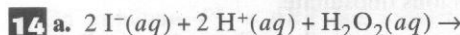
Le gaz est du dioxygène O_2 .



Incolore $\longrightarrow$ Brun

b. 1-2 : même température mais les concentrations sont doubles, soit coloration plus intense dans les deux.

1-3 : même concentration mais $T_3 > T_1$. Coloration plus intense pour le mélange 3.



$I_2(aq) + 2 H_2O(l)$, apparition de diiode.

b. I^- , H^+ , H_2O_2 .

Mélange 1 : $[I^-] = \frac{10 \times 0,20}{100} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$[H^+] = \frac{10 \times 0,50 \times 2}{100} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

$[H_2O_2] = \frac{50 \times 0,010}{100} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Mélanges 2 et 3 : seule $[I^-]$ change.

$[I^-] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[I^-] = 6,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

c. $[I^-]$ augmente du mélange 1 au mélange 3.

d. Mélange 1 :

$n_{I^-} = 2,0 \times 10^{-2} \times 0,100 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$n_{H^+} = 1,0 \times 10^{-1} \times 0,100 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

$n_{H_2O_2} = 5,0 \times 10^{-3} \times 0,100 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$k_{H^+} = \frac{n_{H^+}}{2} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$k_{I^-} = \frac{n_{I^-}}{2} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$k_{H_2O_2} = \frac{n_{H_2O_2}}{1} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$k_{H_2O_2}$ est le plus petit.

Mélanges 2 et 3 : n_{H^+} et $n_{H_2O_2}$ ne changent pas.

n_{I^-} augmente, donc c'est toujours H_2O_2 qui est le réactif limitant.

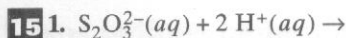
Tableau d'évolution : Mélange 1

	$2 I^-(aq) + 2 H^+(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2 H_2O(l)$				
État initial $x_i = 0$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-4}$	0	0
Au cours... x	$2,0 \times 10^{-3} - 2x$	$1,0 \times 10^{-2} - 2x$	$5,0 \times 10^{-4} - x$	x	2x
État final x_m	$2,0 \times 10^{-3} - 2x_m$	$1,0 \times 10^{-2} - 2x_m$	$5,0 \times 10^{-4} - x_m$	x_m	$2x_m$

$$x_m = k_{H_2O_2} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

$n_{I_2f} = x_m = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$: valeur valable pour tous les mélanges.

Même quantité finale de diiode donc même intensité de coloration.



2. a. Pour avoir un volume total toujours égal à 55 mL.

b. Mélange 1 :

$$[S_2O_3^{2-}(aq)] = \frac{10 \times 0,25}{55} = 4,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$[H^+(aq)] = \frac{5 \times 1,00}{55} = 9,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$\text{Mélange 2 : } [S_2O_3^{2-}(aq)] = 9,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$[H^+(aq)] = 9,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Mélange 3 : } [S_2O_3^{2-}(aq)] = 13,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[H^+(aq)] = 9,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

c. Du mélange 1 au mélange 4 $[S_2O_3^{2-}(aq)]$ augmente. La transformation est de plus en plus rapide donc la durée d'opacification de plus en plus courte.

d. Mélange 1 : $n_{i_{S_2O_3^{2-}}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.}$

$$n_{i_{H^+}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$k_{S_2O_3^{2-}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} ; k_{H^+} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Mélange stœchiométrique.

$$\text{Mélange 2 : } n_{i_{S_2O_3^{2-}}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$n_{i_{H^+}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$k_{S_2O_3^{2-}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} ; k_{H^+} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$\text{Mélange 3 : } n_{i_{S_2O_3^{2-}}} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{i_{H^+}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$k_{S_2O_3^{2-}} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol} ; k_{H^+} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Dans les 3 mélanges, le réactif limitant est H^+ .

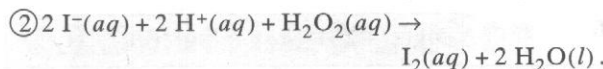
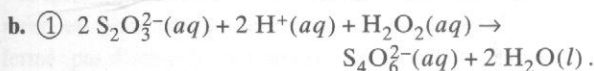
$$x_{\max} = k_{H^+} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} ;$$

$$\text{soit } n_S = x_{\max} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$m_S = n_S \times M_S = 2,5 \times 10^{-3} \times 32,0 = 8,0 \times 10^{-2} \text{ g} = 80 \text{ mg.}$$

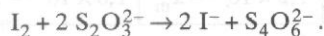
Aucune différence d'opacification puisqu'on trouve la même masse de soufre.

16 a. Aucune réaction d'oxydoréduction car on met deux réducteurs en présence $S_2O_3^{2-}(aq)$ et $I^-(aq)$.



c. C'est la réaction ② qui a donc lieu et non la ①.

Elle produit du diiode mais le diiode formé réagit rapidement avec le thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ suivant :



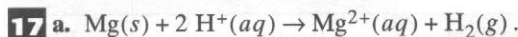
Quand il n'y a plus de thiosulfate, le diiode formé ne peut plus disparaître ; il s'accumule dans le bécher et le thiodène devient donc bleu foncé.

On observe donc le passage de l'incolore au bleu.

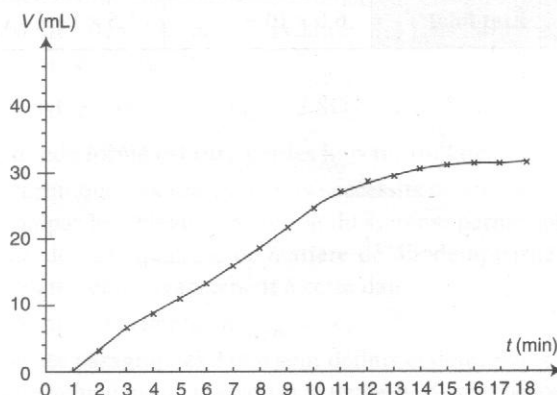
d. Si on augmente la température, on accélère la transformation, donc la coloration apparaîtra plus vite.

e. En augmentant le volume de solution d'iodure de potassium tout en conservant le même volume final (281 mL), on augmente $[I^-(aq)]$, donc la concentration d'un des réactifs de la réaction ②.

La coloration est encore plus rapide.



b.



À partir de $t = 16 \text{ min.}$

c. La transformation est lente.

d. En fin d'expérience, on mesure $V = 31,6 \text{ mL.}$

$$P \times V = n \times R \times T.$$

$$n = \frac{P \times V}{R \times T} = \frac{101\,300 \times 31,6 \times 10^{-6}}{8,318 \times 293} = 1,31 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$\text{e. } n_{i_{Mg}} = \frac{n}{M} = \frac{3 \times 10^{-2}}{24,3} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$m = 3 \times 10^{-2} \text{ g.}$$

$$n_{i_{H^+}} = [H^+(aq)] \times V = 1,0 \times 0,010 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$k_{Mg} = \frac{n_{i_{Mg}}}{1} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$k_{H^+} = \frac{n_{i_{H^+}}}{2} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Le réactif limitant est le magnésium.

f.

	$\text{Mg}(s) + 2 \text{H}^+(aq) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(aq) + \text{H}_2(g)$			
État initial	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	0	0
Au cours...	$1,2 \times 10^{-3} - x$	$1,0 \times 10^{-2} - 2x$	x	x
État final	$1,2 \times 10^{-3} - x_m$	$1,0 \times 10^{-2} - 2x_m$	x_m	x_m

$$x_m = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

g. État final : $n_{f_{\text{Mg}}} = 0 \text{ mol}$; $n_{f_{\text{H}^+}} = 7,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

$$n_{f_{\text{Mg}^{2+}}} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol} ; n_{f_{\text{H}_2}} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

h. $n_{i_{\text{H}^+}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

$$n_{i_{\text{Mg}}} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow \text{réactif limitant}$$

donc on aboutit au même volume de H_2 .

$$\text{Mais } [\text{H}^+(aq)] = \frac{2 \times 10^{-2}}{30 \times 10^{-3}} = 0,67 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Tandis qu'avant :

$$[\text{H}^+(aq)] = \frac{1 \times 10^{-2}}{30 \times 10^{-3}} = 0,33 \text{ mol.L}^{-1}.$$

On double $[\text{H}^+(aq)]$.

On atteint plus vite le palier final.

18 a. Lente.

b. $PV = nRT$; $n = \frac{PV}{RT} = \frac{26,9 \times 10^3 \times 1,35 \times 10^{-3}}{8,31 \times 298}$.

$$n = 1,47 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

c. $n_{i_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 1,0 \times 60 \times 10^{-3} = 6,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

$$n_{i_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{1,25}{84,0} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Le réactif limitant est HCO_3^- .

d. Tableau d'évolution

	$\text{CH}_3-\text{COOH}(aq) + \text{HCO}_3^-(aq) \rightarrow \text{CH}_3-\text{COO}^-(aq) + \text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$				
État initial	$6,0 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-2}$	0	0	—
Au cours...	$6,0 \times 10^{-2} - x$	$1,5 \times 10^{-2} - x$	x	x	—
État final	$6,0 \times 10^{-2} - x_m$	$1,5 \times 10^{-2} - x_m$	x_m	x_m	—

$$x_m = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol} ; n_{f_{\text{CO}_2}} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol} ; \text{l'expérience donne } 1,47 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

e. Même palier car le réactif limitant reste HCO_3^- mais il est atteint plus vite.

Suivi temporel d'une transformation chimique. Vitesse de réaction

1. Nos options pédagogiques

Conformément au programme, le suivi temporel d'une transformation se fait par le tracé des courbes d'évolution de la quantité de matière (ou de la concentration) d'une espèce et de l'avancement de la réaction au cours du temps ; le passage de la quantité de matière (ou de la concentration) à l'avancement est obtenu à partir du tableau descriptif de l'évolution du système.

La vitesse volumique de réaction exprimée en unité de quantité de matière par unité de temps et de volume s'exprime par :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

Cette définition présente l'avantage de ne pas être rattachée à un réactif ou à un produit particulier et d'être indépendante du volume.

Un tableur-grapheur permet de tracer la courbe $x = f(t)$ et de calculer la vitesse à différentes dates afin d'en suivre son évolution.

L'évolution de la vitesse peut aussi se faire par le tracé de la tangente et de l'évolution de son coefficient directeur.

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 totale, il correspond au temps nécessaire pour qu'il y ait disparition de la moitié de la quantité de matière de réactif limitant. Il se détermine à partir de résultats expérimentaux.

Dans la partie *Découvrir et réfléchir*, l'activité présente deux expériences :

- la première est l'oxydation des ions thiosulfate par le diiode : réaction rapide, la décoloration du diiode est instantanée dès sa mise au contact des ions thiosulfate ;
- la seconde est l'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate : réaction lente, la coloration brune due à l'apparition du diiode est progressive.

Cette activité permet aux élèves d'aborder le principe du suivi temporel d'une transformation par prélèvements successifs et titrages : la réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate produit lentement du diiode que l'on titre au fur et à mesure par oxydation instantanée des ions thiosulfate.

Dans le premier paragraphe, nous définissons des notions importantes :

- le système chimique en le distinguant du milieu extérieur et plus particulièrement le système chimique fermé : pas d'échange de matière avec le milieu extérieur ;

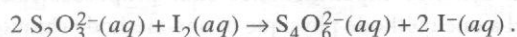
- l'avancement.

Ce paragraphe présente la relation importante entre l'avancement et la concentration molaire d'une espèce, notion qui sera réinvestie ensuite (définition de la vitesse volumique).

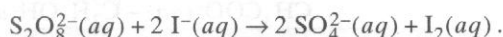
Le paragraphe 2 est consacré au suivi temporel d'une transformation chimique par prélèvements successifs et titrages.

Elle débute par quelques rappels sur les titrages étudiés en classe de Première afin de remettre en mémoire l'établissement de la relation à l'équivalence à partir du tableau d'évolution du système et le calcul de la quantité de matière de réactif titré.

L'exemple choisi est celui du titrage d'une solution de diiode par une solution de thiosulfate :



La transformation chimique étudiée est celle qui a été présentée dans l'activité : oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate :



Le diiode formé est titré par les ions thiosulfate.

La technique des prélèvements successifs et son exploitation par le tableau d'évolution du système permettent d'accéder à la quantité de matière de diiode apparue à une date t et à l'avancement à cette date.

L'exemple est simple : $n_{\text{I}_2(\text{aq})} = x$.

Dans les paragraphes 3 et 4 sont définis et déterminés la vitesse volumique de réaction et le temps de demi-réaction.

On utilise soit un tableur permettant de traiter directement les valeurs de l'avancement et d'en déduire la valeur de la vitesse v , soit le tracé de la tangente à la courbe $x = f(t)$ permettant à partir de son coefficient directeur de comparer les vitesses à différentes dates. À ce sujet, le programme officiel précise que la détermination de la valeur des vitesses ne doit pas donner lieu à des calculs.

Les facteurs cinétiques sont mis en évidence par leur effet sur l'allure de la courbe $x = f(t)$ et la modification de la tangente à l'origine.

Nous terminons par les diverses méthodes utilisées en cinétique chimique ; on distingue les méthodes chimiques où une réaction chimique est utilisée pour déterminer la concentration de l'espèce étudiée, des méthodes physiques (conductimétrie, pH-métrie, manométrie, spectrophotométrie). Ces dernières présentent de nombreux avantages : rapidité, mesures en continu, petites quantités de matière, exploitation plus facile (une seule réaction : celle suivie).

2. Découvrir et Réfléchir

Première expérience

1. $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(aq) + \text{I}_2(aq) \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(aq) + 2 \text{I}^-(aq)$.
2. Réaction rapide.

Deuxième expérience

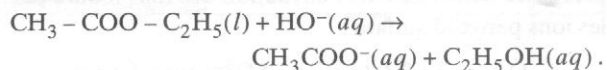
1. $2 \text{I}^-(aq) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(aq) \rightarrow \text{I}_2(aq) + 2 \text{SO}_4^{2-}(aq)$.
2. Réaction lente.

→ Réponse à l'énigme du chapitre

La décomposition de l'eau oxygénée est suffisamment lente pour permettre la conservation. Il faut cependant éviter la lumière qui accélère le processus d'où les flacons généralement colorés.

3. Activité expérimentale

Deux activités expérimentales sont proposées faisant appel à une méthode physique et une méthode chimique.
– Suivi d'une réaction par conductimétrie : saponification de l'éthanoate d'éthyle



– Suivi par prélèvements et titrage : oxydation des ions iodeure par l'eau oxygénée.

Suivi d'une réaction par conductimétrie

La réaction de saponification est une réaction lente. La manipulation ne présente pas de difficulté particulière. La conductance (ou la conductivité) d'une solution varie beaucoup avec la température. Si on ne dispose pas de bain thermostaté, on peut placer le bécher dans un cristallisateur contenant de l'eau à température ambiante, ce qui augmente l'inertie thermique donc limite les variations de température.

Le but de la manipulation 2 est d'obtenir la conductance (ou la conductivité) de la solution quand la réaction est terminée. Ceci peut être un gain de temps si la réaction est très lente.

→ Réponses aux questions

1. Quantité initiale d'ions $\text{HO}^-(aq)$:
 $5,0 \times 10^{-2} \times 0,100 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

$$\text{Quantité initiale d'ester : } \frac{0,90 \times 0,50}{88,1} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

$$\left. \begin{aligned} k_{\text{HO}^-} &= \frac{5,0 \times 10^{-3}}{1} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ k_{\text{ester}} &= \frac{5,0 \times 10^{-3}}{1} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} k_{\text{HO}^-} = k_{\text{ester}} : \\ \text{les réactifs sont} \\ \text{dans les propor-} \\ \text{tions stœchiomé-} \\ \text{triques.} \end{array}$$

2. Réaction : $\text{CH}_3 - \text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}^-(aq) \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CO}_2^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}.$

Voir tableau d'évolution en bas de page.

3. À $t = 0 \text{ s}$, seuls les ions HO^- participent à la conductivité de la solution : $\sigma_0 = \lambda_{\text{HO}^-} \times [\text{HO}^-]_0$

$$\text{soit } G_0 = k \sigma_0 = k \lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-]_0.$$

À t_∞ , seuls les ions CH_3CO_2^- participent à la conductivité de la solution : $\sigma_\infty = \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} \times [\text{CH}_3 - \text{CO}_2^-]_\infty$

$$\text{donc } G_\infty = k \lambda_{\text{CH}_3 - \text{CO}_2^-} [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_\infty.$$

À cet instant quelconque, les ions HO^- et CH_3CO_2^- participent à la conductivité de la solution :

$$\sigma = \lambda_{\text{HO}^-} \times [\text{HO}^-] + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$$

$$\text{d'où } G = k \sigma.$$

4. On appelle V , le volume total de solution.

$$\sigma_0 = \lambda_{\text{HO}^-} \times \frac{n_0}{V} \quad (1)$$

$$\sigma_\infty = \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} \times \frac{n_0}{V} \text{ car } x_{\text{max}} = n_0 \quad (2)$$

$$\sigma = \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} \times \frac{x}{V} + \lambda_{\text{HO}^-} \times \left(\frac{n_0 - x}{V} \right) \quad (3)$$

$$= \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} \times \frac{x}{V} + \lambda_{\text{HO}^-} \times \frac{n_0}{V} - \lambda_{\text{HO}^-} \times \frac{x}{V}$$

$$= \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} \times \frac{x}{V} - \lambda_{\text{HO}^-} \times \frac{x}{V} + \sigma_0.$$

$$\Rightarrow \sigma - \sigma_0 = \frac{x}{V} (\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} - \lambda_{\text{HO}^-}) \quad (4).$$

$$\text{de (1)} \rightarrow \lambda_{\text{HO}^-} = \sigma_0 \times \frac{V}{n_0}.$$

$$\text{de (2)} \rightarrow \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = \sigma_\infty \times \frac{V}{n_0}.$$

État	Avancement x (mol)	Quantité d'ester (mol)	Quantité de HO^- (mol)	Quantité de CH_3CO_2^- (mol)	Quantité de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (mol)
Initial	0	$5,0 \times 10^{-3} = n_0$	$n_0 = 5,0 \times 10^{-3}$	0	0
Au cours de la transformation	x	$5,0 \times 10^{-3} - x$	$5,0 \times 10^{-3} - x$	x	x
Final	$x_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-3} = n_0$	0	0	x_{max}	x_{max}

En remplaçant dans (4) :

$$\sigma - \sigma_0 = \frac{x}{V} \left(\sigma_{\infty} \times \frac{V}{n_0} - \sigma_0 \times \frac{V}{n_0} \right)$$

$$\text{d'où } x = n_0 \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_{\infty} - \sigma_0} \text{ soit } x = n_0 \times \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0 - \sigma_{\infty}}$$

$$\text{ou encore } x = n_0 \times \frac{G_0 - G}{G_0 - G_{\infty}}$$

On peut donc calculer x à chaque instant et tracer le graphe $x = f(t)$.

5. Le temps de demi-réaction est obtenu graphiquement pour $x = \frac{x_{\max}}{2} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

6. Les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques. Quand la réaction est terminée, tous les ions HO^- ont disparus et sont remplacés par des ions CH_3CO_2^- , à la même concentration. D'où la méthode proposée.

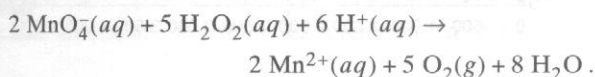
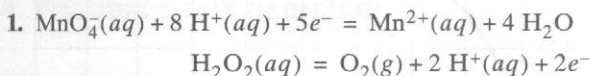
Suivi d'une réaction par une méthode chimique

Manipulation très connue déjà présentée dans les anciens programmes.

Manipulation 1

Il est bon de doser la solution d'eau oxygénée car sa concentration évolue au cours du temps. Cela permet aussi de réviser les titrages d'oxydoréduction.

→ Réponses aux questions



2. Tableau simplifié où ne figurent que les réactifs qui interviennent dans la réaction.

État	Avancement x (mol)	Quantité de $\text{MnO}_4^-(aq)$ (mol)	Quantité de $\text{H}_2\text{O}_2(aq)$ (mol)
Initial	0	$0,02 \times V_{\text{eq}}$	$c \times 1,0 \times 10^{-2}$
Équivalence	x_{eq}	$0,02 \times V_{\text{eq}} - 2x_{\text{eq}}$	$c \times 1,0 \times 10^{-2} - 5x_{\text{eq}}$

3. À l'équivalence $\begin{cases} 0,02 \times V_{\text{eq}} - 2x_{\text{eq}} = 0 \\ c \times 1,0 \times 10^{-2} - 5x_{\text{eq}} = 0 \end{cases}$

d'où : $c = \frac{5}{2} \times 0,02 \times \frac{V_{\text{eq}}}{10} = 5 \times V_{\text{eq}} \times 10^{-3}$ avec V_{eq} en mL.

4. Changement de couleur : passage de l'incolore au rose.

Manipulation 2

Il est important de réaliser la « trempe » (ajout d'eau glacée) aux instants indiqués dans le tableau. Il est donc possible d'attendre quelques minutes avant de réaliser le titrage du diiode car la réaction est arrêtée.

On travaille avec un excès d'ions iodure de façon à ce que le diiode produit soit soluble dans l'eau sous forme d'ions I_3^- . Cette technique permet d'éviter la précipitation du diiode.

→ Réponses aux questions

1. $\text{H}_2\text{O}_2(aq)$ est le réactif limitant. Le tableau d'évolution sera donc simplifié.

État	Avancement x (mol)	Quantité de $\text{H}_2\text{O}_2(aq)$ (mol)	Quantité de $\text{I}_2(aq)$ (mol)
Initial	0	$c \times 5,0 \times 10^{-2} = n_0$	0
Instant t	x	$n_0 - x$	$x = n_{\text{I}_2}$
Final	$x_{\max}$	$n_0 - x_{\max}$	$x_{\max}$

Le tableau montre que $x = n_{\text{I}_2(aq)}$.

2. Dans le tableau d'évolution, on ne fera intervenir que I_2 et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

État	Avancement x (mol)	Quantité de $\text{I}_2(aq)$ (mol)	Quantité de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (mol)
Initial	0	n_{I_2}	$4,0 \times 10^{-2} \times V_{\text{eq}} \times 10^{-3}$
Équivalence	x_{eq}	$n_{\text{I}_2} - x_{\text{eq}}$	$4,0 \times V_{\text{eq}} \times 10^{-5} - 2x_{\text{eq}}$

À l'équivalence : $\begin{cases} n_{\text{I}_2} - x_{\text{eq}} = 0 \\ 4,0 \times V_{\text{eq}} \times 10^{-5} - 2x_{\text{eq}} = 0 \end{cases}$

$\Rightarrow n_{\text{I}_2} = 2,0 \times V_{\text{eq}} \times 10^{-5}$ avec V_{eq} en mL.

3. À la question 2, on détermine la quantité de diiode dans les 10 mL de solution dosée. Pour ramener à 100 mL, il suffit de multiplier par 10 la quantité n_{I_2} calculée à la question 2.

Donc : $x = 2,0 \times V_{\text{eq}} \times 10^{-4}$ en mol (V_{eq} en mL).

D'où le tableau.

5. Le temps de demi-réaction est de l'ordre de 3 à 4 minutes à 25°C.

6. Tracer les tangentes à l'origine et à $t = 30 \text{ s}$. Évaluer le coefficient directeur puis diviser par le volume $V = 0,100 \text{ L}$. Quand la réaction avance, la vitesse diminue. Justification : quand la réaction avance, la concentration des réactifs diminue.

→ Autre manipulation possible

Hydrolyse du chlorure de tertibutyle

Objectifs

- En utilisant le tableau descriptif de l'évolution du système, établir la relation entre la conductivité d'une solution et les concentrations molaires des espèces ioniques, l'expression entre l'avancement $x(t)$ et la conductivité de la solution dans le cas d'une réaction où certains des produits formés sont des ions.
- À l'aide de mesures conductimétriques, suivre l'avancement $x(t)$ de la réaction associée à la transformation au cours de laquelle il se forme des ions.
- Déterminer l'avancement final et le temps de demi-réaction.

Pré-requis

- Mesures conductimétriques, relation entre conductance ou conductivité et concentration molaire effective d'ions en solution.
- Équation de la réaction :



Le suivi par conductimétrie permet d'accéder, à chaque instant, à la concentration molaire des espèces ioniques et donc à l'avancement $x(t)$.

- Passage du dérivé halogéné à l'alcool, réaction de substitution vue en Première S.

Matériel et produits

- 2-chloro-2-méthylpropane (chlorure de tertibutyle).
- Mélange eau-éthanol à 50 % en volume.

Bécher de 250 mL, éprouvette graduée de 250 mL, pipette de 1 mL ou pipette graduée de 5 mL, thermomètre, agitateur magnétique, cristalliseur (stabilisation de la température).

Conductimètre avec sortie analogique si possible, ordinateur avec interface.

Si on ne dispose pas de conductimètre avec sortie analogique, on peut faire des relevés manuels toutes les minutes pendant toute la durée de l'expérience.

Données pour le 2-chloro-2-méthylpropane :

- densité : 0,85 ; masse molaire : 92,5 g/mol,
- très peu soluble dans l'eau ;
- très soluble dans l'éthanol.

Mode opératoire

Verser 200 mL du mélange eau-éthanol dans le bécher ; placer le bécher dans le cristalliseur rempli d'eau ; installer la cellule conductimétrique et le dispositif d'agitation.

Relier le conductimètre à l'interface d'acquisition et paramétrer pour effectuer un enregistrement d'une durée de 3 000 secondes au minimum.

Déclencher l'enregistrement quand on introduit 1,0 mL de 2-chloro-2-méthylpropane.

Relever la tension finale U_f .

Résultats expérimentaux

La relation entre U et σ est : $U = 0,1 \times \sigma$ avec U en V et σ en mS/cm.

Il n'est pas nécessaire de connaître cette relation pour la suite.

La courbe ci-dessous représente l'évolution de la tension U au cours du temps.

Comme U est proportionnelle à G ou σ , $U = a \times G$ ou $U = b \times \sigma$, on obtiendra :

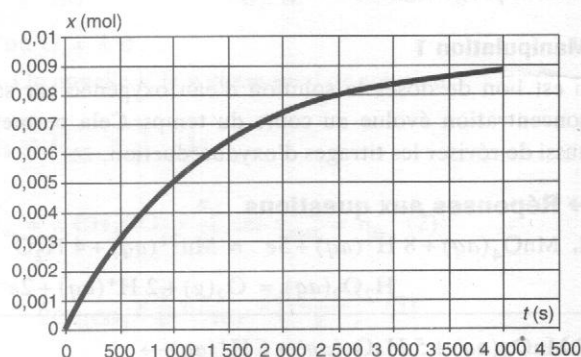
$$\frac{U}{U_f} = \frac{G}{G_f} = \frac{\sigma}{\sigma_f} = \frac{x}{x_{\max}}.$$

On peut admettre avoir atteint l'état final à l'arrêt de l'enregistrement : la tension mesurée est alors U_f .

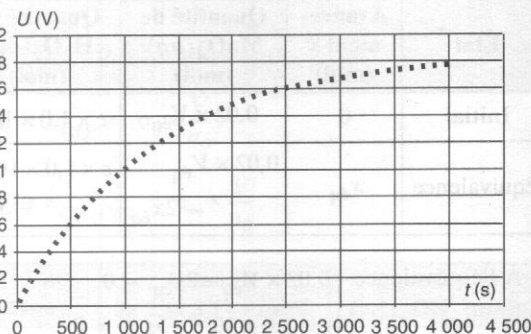
L'avancement x se calcule alors par :

$$x = x_{\max} \times \frac{U}{U_f} \text{ avec } x_{\max} = 9,2 \text{ mmol}.$$

Le graphe donne l'évolution de l'avancement x en fonction du temps.



Sur le graphe, on peut déterminer le temps de demi-réaction pour $x = 4,6 \text{ mmol}$. On trouve environ 800 s.



Exploitation des résultats

La quantité de matière initiale de 2-chloro-2-méthylpropane est $n_i = 9,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Tableau d'évolution de la transformation (la réaction est totale).

Équation de la réaction	$\text{RCl} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{ROH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-(aq)$				
Quantité de matière à $t = 0$ (mmol)	9,2	beaucoup	0	0	0
Quantité de matière à l'instant t (mmol)	$9,2 - x$	beaucoup	x	x	x
Quantité de matière à l'instant final (mmol)	0	beaucoup	9,2	9,2	9,2

À la fin de la transformation, le chlorure de tertibutyle a entièrement disparu. L'avancement maximal x_{max} vaut 9,2 mmol.

Traitement de l'enregistrement

La tension U enregistrée est proportionnelle à la conductance G (ou à la conductivité σ), elle-même proportionnelle à la concentration molaire des ions présents en solution.

Au cours de la transformation : $G = k \times \sigma$ avec $\sigma = [\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)] \times [\text{H}_3\text{O}^+]$.

Soit $\sigma = [\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)] \times x/V$.

À l'état final $G_f = k \times \sigma_f$

avec $\sigma_f = [\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)] \times x_{\text{max}}/V$.

4. Réponses aux exercices

1 a. Entièrement disparu. b. Proportionnelle ; coefficient directeur ; constant. c. Augmente. d. Augmente (ou diminue) ; augmente (ou diminue). e. $x = \frac{x_{\text{max}}}{2}$.

2 a. Faux. b. Faux. c. Vrai. d. Faux. e. Vrai. f. Faux. g. Vrai.

3 a. Le zinc. b. $1,0 \times 10^{-2}$ mol. c. $t < t_{1/2}$. d. 0,24 L.

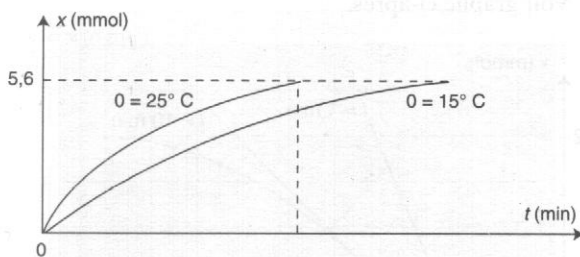
5 a. Tracer le graphique.

b. $t = 0$; $v = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

$t = 10 \text{ min}$; $v = 3,7 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

c. La vitesse de réaction diminue avec le temps car la concentration des réactifs diminue (les réactifs disparaissent).

6 Quand la température diminue, la vitesse volumique de réaction diminue. En revanche, la limite supérieure reste la même.



7 a. Pour un gaz : $n = \frac{V_{\text{gaz}}}{V_m}$ (V_m : volume molaire).

b. D'après le tableau, à chaque instant $x = n_{\text{H}_2}$.

c. Pour la représentation $x = f(t)$, on utilise le tableau de la question a.

d. $t = 50 \text{ s}$; $v = 6,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

$t = 400 \text{ s}$; $v = 1,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

e. Le réactif limitant est $\text{H}^+(aq)$ car $k_{\text{H}^+(aq)} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et $k_{\text{Zn}} = 1,53 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ($k_{\text{H}^+(aq)} < k_{\text{Zn}}$).

Donc $x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Quand $t = t_{1/2}$, $x = \frac{x_{\text{max}}}{2} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Sur le graphique, on lit $t_{1/2} = 270 \text{ s}$.

8 a. Le volume est constant et vaut

$$V = 100 \text{ mL} = 0,100 \text{ L}.$$

La quantité de matière de H_2O_2 : $n_{\text{H}_2\text{O}_2} = [\text{H}_2\text{O}_2] \times V$ d'où le tableau :

$t(\text{min})$	0	1	3	5	7	10	12	15	20
$n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mmol)	4,6	4,1	3,2	2,5	2,1	1,5	1,2	0,85	0,60

b. Équation : $2 \text{H}_2\text{O}_2(aq) \rightarrow \text{O}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}$.

État	Avancement x (mol)	Quantité de H_2O_2 (mol)	Quantité de O_2 (mol)	Quantité de H_2O (mol)
Initial	0	$4,6 \times 10^{-3}$ $= n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$	0	gros excès
Au cours de la transformation	x	$4,6 \times 10^{-3} - 2x$	x	gros excès

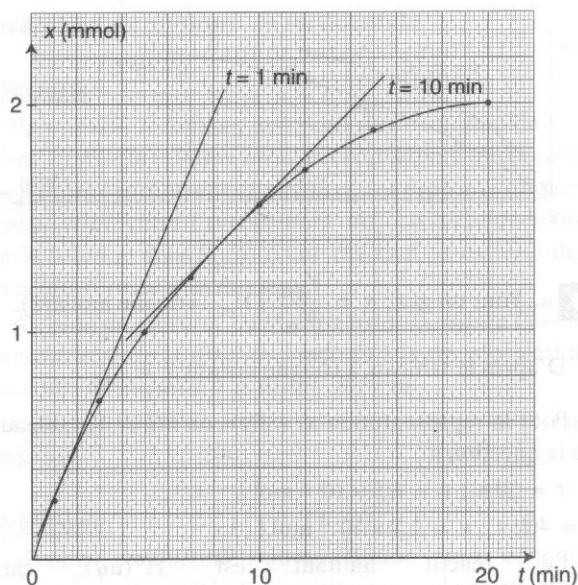
À l'instant t :

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - 2x \Rightarrow x = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2}.$$

c. $x = \frac{4,6 - n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2}$ en mmol, d'où le tableau

$t(\text{min})$	0	1	3	5	7	10	12	15	20
x (mmol)	0	0,25	0,70	1,05	1,25	1,55	1,70	1,88	2,00

d. Voir graphe ci-après.



e. Vitesse volumique de réaction :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \text{ avec } V = 0,100 \text{ L.}$$

$$t = 1 \text{ min : } \frac{dx}{dt} = 4,4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \\ = 7,3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$v = 7,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$t = 10 \text{ min : } \frac{dx}{dt} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \\ = 1,7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$v = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Conclusion : La vitesse de réaction diminue avec le temps car la concentration du réactif diminue.

f. La réaction est terminée quand H_2O_2 a entièrement disparu. On a donc : $4,6 \times 10^{-3} - 2 x_{\text{max}} = 0$, d'où $x_{\text{max}} = 2,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

$$\text{Quand } t = t_{1/2}, x = \frac{x_{\text{max}}}{2} = 1,15 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Sur la courbe $x = f(t)$, on lit : $t_{1/2} = 6 \text{ minutes}$.

9 a. $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})]_i = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,50 \times 40}{50} \\ = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$

$$[\text{H}^+(\text{aq})]_i = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{5,0 \times 10}{50} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b. On appellera $V = V_1 + V_2 = 50 \text{ mL} = 0,050 \text{ L}$ le volume total des solutions.

Réaction :

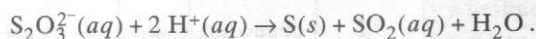


Tableau d'évolution : voir ci-dessous.

c. Du tableau, on tire :

$$x = ([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})]_i - [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})]) \times V.$$

d. D'où le tableau en calculant x par :

$$x = (0,40 - [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})]) \times 0,050.$$

t(s)	0	15	30	45	60	90	120	180	240	300
x (mol)	0	3,5	7,0	10	12	14,5	16,5	18,5	19	19,5

e. Voir le graphique ci-dessous.

f. Quantité de matière initiale de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$:

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^i = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})]_i \times V = 0,40 \times 0,050 \\ = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

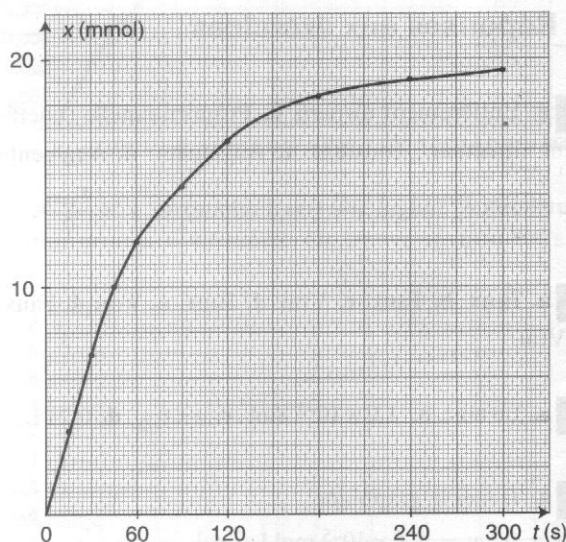
$$k_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{2,0 \times 10^{-2}}{1} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Quantité de matière initiale de $\text{H}^+(\text{aq})$.

$$n_{\text{H}^+} = [\text{H}^+(\text{aq})]_i \times V = 1,0 \times 0,050 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

$$k_{\text{H}^+} = \frac{5,0 \times 10^{-2}}{2} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

$$k_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} < k_{\text{H}^+} \Rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ est le réactif limitant.}$$



État	Avancement x (mol)	Quantité de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (mol)	Quantité de H^+ (mol)	Quantité de S (mol)	Quantité de SO_2 (mol)	Quantité de H_2O (mol)
Initial	0	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})]_i \times V$	$[\text{H}^+(\text{aq})]_i \times V$	0	0	gros excès
Au cours de la dismutation	x	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})] \times V =$ $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})]_i \times V - x$	$[\text{H}^+(\text{aq})] \times V =$ $[\text{H}^+(\text{aq})]_i \times V - 2x$	x	x	gros excès

$$g. x_{\max} = k_{S_2O_3^{2-}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Sur le graphique, on lit $t_{1/2} = 45 \text{ s}$.

10 a. • Relation des gaz parfaits : $PV = nRT$.

Le capteur de pression différentiel mesure l'augmentation de pression due à l'apparition de CO_2 donc $P_{CO_2}V = n_{CO_2}RT \Rightarrow$

$$n_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}V}{RT} \text{ avec } V = 1,00 \text{ L} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T = 298 \text{ K} \quad R = 8,31 \text{ SI}.$$

$$\Rightarrow n_{CO_2} = \frac{P_{CO_2} \times 10^{-3}}{8,31 \times 298} = P_{CO_2} \times 4,04 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

d'où le tableau

$t(\text{s})$	10	20	30	40	50	60	70
n_{CO_2} (mmol)	0,505	0,921	1,34	1,66	1,97	2,25	2,46

$t(\text{s})$	80	90	100
n_{CO_2} (mmol)	2,64	2,80	2,90

• Voir le graphique ci-contre.

b. • $n_{H^+} = [H^+(aq)] \times V$

avec $V = 100 \text{ mL} = 0,100 \text{ L}$ d'où le tableau

$t(\text{s})$	10	20	30	40	50	60
$[H^+]$ (mol.L ⁻¹)	0,090	0,082	0,073	0,067	0,061	0,055
n_{H^+} (mol)	9,0	8,2	7,3	6,7	6,1	5,5

$t(\text{s})$	70	80	90	100
$[H^+]$ (mol.L ⁻¹)	0,051	0,047	0,044	0,042
n_{H^+} (mol)	5,1	4,7	4,4	4,2

• Réaction

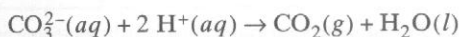
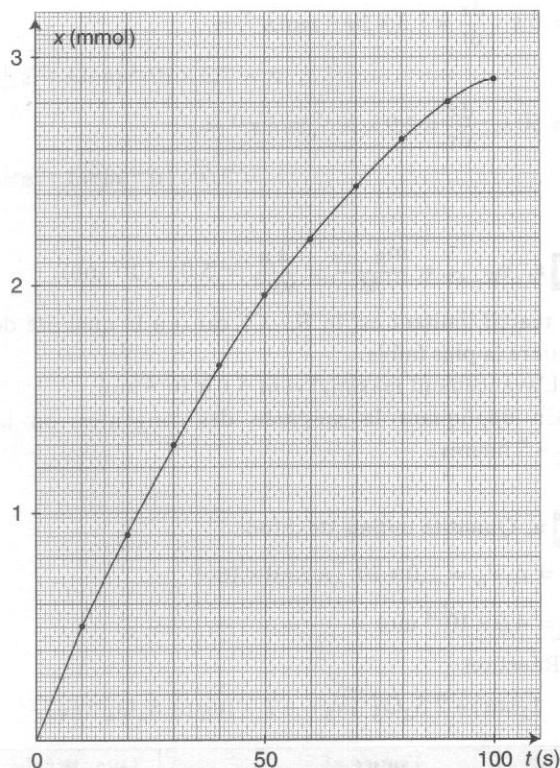


Tableau d'évolution : voir ci-dessous.

• Du tableau, on tire

$$n_{H^+} = n_{H^+}^i - 2x \Rightarrow x = \frac{1}{2}(n_{H^+}^i - n_{H^+}).$$

$$• n_{H^+}^i = c \times V = 0,10 \times 0,100 = 10 \text{ mmol}$$



donc $x = \frac{1}{2}(10 - n_{H^+})$ en mmol, d'où le tableau :

$t(\text{s})$	10	20	30	40	50	60	70	80
x (mol)	0,50	0,90	1,35	1,65	1,95	2,25	2,45	2,65

$t(\text{s})$	90	100
x (mol)	2,80	2,90

• Voir graphique précédent.

• Les deux courbes sont superposées. La représentation graphique $x = f(t)$ est caractéristique de la réaction. Elle ne dépend pas du réactif ou du produit qui a servi à étudier la vitesse de réaction.

• Le réactif limitant est H^+ :

$$\text{donc } n_{H^+}^f = 0 \Rightarrow x_{\max} = \frac{1}{2} n_{H^+}^i \Rightarrow x_{\max} = 5,0 \text{ mmol}.$$

Quand $t = t_{1/2}$, $x = \frac{x_{\max}}{2} = 2,5 \text{ mmol}$. Sur le graphique, on peut lire : $t_{1/2} = 72 \text{ s}$.

• Vitesse volumique de réaction : $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ avec $V = 0,100 \text{ L}$.

État	Avancement x (mol)	Quantité de CO_3^{2-} (mol)	Quantité de H^+ (mol)	Quantité de CO_2 (mol)	Quantité de H_2O (mol)
Initial	0	excès	$n_{H^+}^i$	0	gros excès
Au cours de la réaction	x	excès	$n_{H^+} = n_{H^+}^i - 2x$	x	gros excès

$$t = 0 \text{ s} : \frac{dx}{dt} = 7,3 \times 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1} \Rightarrow$$

$$v = 7,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

$$t = 50 \text{ s} : \frac{dx}{dt} = 2,9 \times 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1} \Rightarrow$$

$$v = 2,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

11 a. $n_{\text{R-Cl}} = \frac{m_{\text{R-Cl}}}{M} = \frac{4,6}{92,5} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}.$

Le réactif limitant est le R-Cl car il a la quantité de matière la plus faible.

b. L'avancement maximal vaut $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}.$

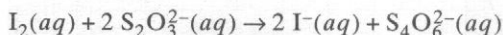
c. En appliquant la méthode des tangentes, on lit $t_{1/2} = 5 \text{ heures}.$

12 a. Quantité initiale de diiode :

$$n_0 = c_0 V_0 = 2,0 \times 10^{-2} \times 20,0 \times 10^{-3}$$

$$n_0 = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

b. Réaction



État	Avancement x (mol)	Quantité de I_2 (mol)	Quantité de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ (mol)
Initial	0	n_{I_2}	$c \times V_{\text{éq}}$
Équivalence	x_e	$n_{\text{I}_2} - x_e$	$c \times V_{\text{éq}} - 2x_e$

À l'équivalence, le réactif titrant et le réactif titré ont totalement disparu, donc

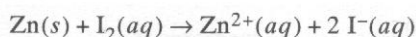
$$\left. \begin{array}{l} n_{\text{I}_2} - x_e = 0 \\ c \times V_{\text{éq}} - 2x_e = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow n_{\text{I}_2} = \frac{1}{2} \times c \times V_{\text{éq}}.$$

• $n_{\text{I}_2} = \frac{1}{2} \times 0,020 \times V_{\text{éq}} \times 10^{-3} \Rightarrow n_{\text{I}_2} = V_{\text{éq}} \times 10^{-5}$
($V_{\text{éq}}$ en mL).

$t(\text{s})$	0	30	60	100	200	300	400
n_{I_2} (10^{-4} mol)	4,00	3,16	2,74	2,42	1,90	1,52	1,25

$t(\text{s})$	600	800	1 000	1 200	1 400	1 600
n_{I_2} (10^{-4} mol)	0,84	0,58	0,42	0,32	0,26	0,22

c. Réaction :



État	Avancement x (mol)	Quantité de Zn (mol)	Quantité de I_2 (mol)	Quantité de Zn^{2+} (mol)	Quantité de I^{-} (mol)
Initial	0	excès	$n_{\text{I}_2}^0$	0	0
Instant t	x	excès	$n_{\text{I}_2} = n_{\text{I}_2}^0 - x$	x	x

Tableau d'évolution : voir ci-dessous.

Donc $n_{\text{I}_2} = n_{\text{I}_2}^0 - x \Rightarrow x = n_{\text{I}_2}^0 - n_{\text{I}_2}.$

$t(\text{s})$	0	30	60	100	200	300	400
x (10^{-4} mol)	0,80	0,84	1,26	1,58	2,10	2,48	2,75

$t(\text{s})$	600	800	1 000	1 200	1 400	1 600
x (10^{-4} mol)	3,16	3,42	3,58	3,68	3,74	3,78

d. Voir graphique ci-après (page 23).

e. Le diiode est le réactif limitant :

$$k_{\text{I}_2} = \frac{4,0 \times 10^{-4}}{1} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

donc $x_{\text{max}} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}.$

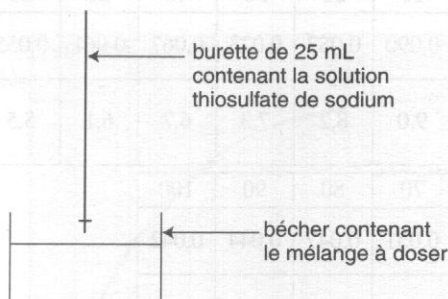
Quand $t = t_{1/2}$, $x = \frac{x_{\text{max}}}{2} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}.$ Sur le graphique, on peut lire : $t_{1/2} = 180 \text{ s}.$

f. • L'opération s'appelle le corps normal.

• Intérêts : diminuer fortement la vitesse de réaction (arrêter la réaction) avant d'effectuer le dosage du diiode.

g. La solution de thiosulfate de sodium a une concentration $c = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$ Pour préparer un litre de solution, il faut peser $m = 2,0 \times 10^{-2} \times 194$ soit $m = 3,9 \text{ g}.$

h.



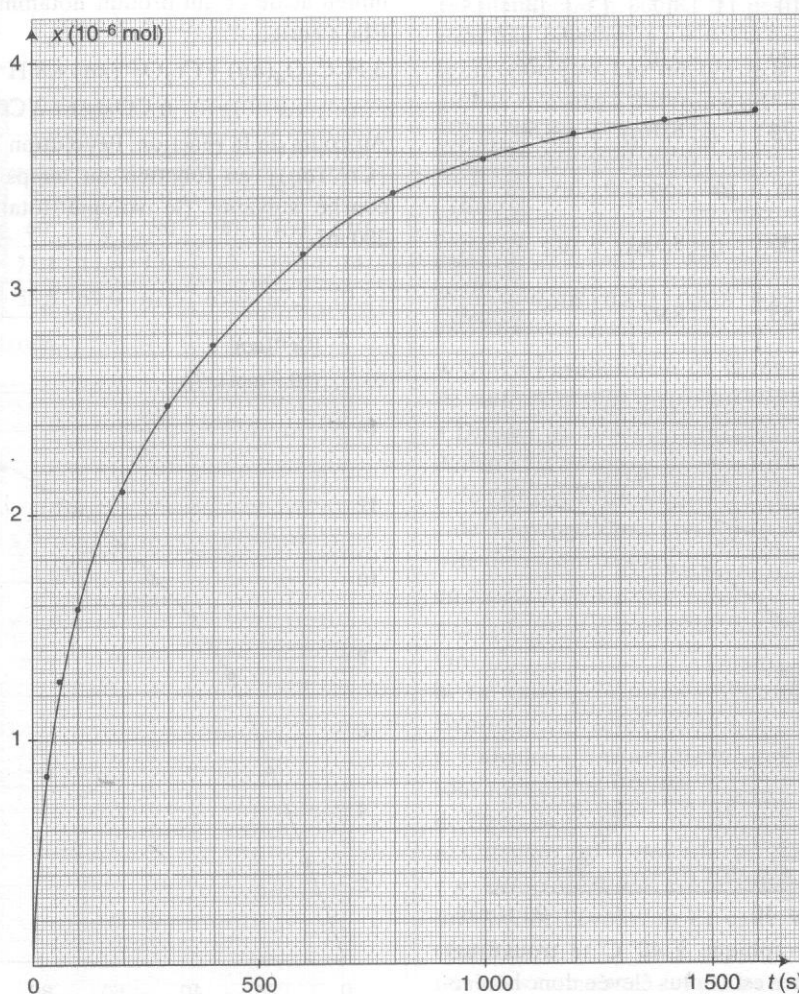
i. Utiliser un indicateur coloré : empois d'amidon. À l'équivalence, la solution passe du bleu à l'incolore.

13 a. Volume de chlorure de tertiobutyle : 1,0 mL.

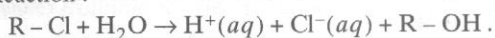
Masse de chlorure de tertiobutyle :

$$m = 1,0 \times 0,85 = 0,85 \text{ g}.$$

Quantité de matière : $n_0 = \frac{0,85}{92,6} = 9,18 \times 10^{-3} \text{ mol}.$



b. Réaction :



État	Avancement x (mol)	Quantité de HCl (mol)	Quantité de H_2O (mol)	Quantité de H^+ (mol)	Quantité de Cl^- (mol)	Quantité de $\text{R} - \text{OH}$ (mol)
Initial	0	n_0	gros excès	0	0	0
Instant t	x	$n_0 - x$	gros excès	x	x	x
Final	x_{max}	$n_0 - x_{\text{max}}$	gros excès	x_{max}	x_{max}	x_{max}

c. Les espèces chimiques responsables de l'évolution de la conductivité sont : $\text{H}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$. Toutes les autres espèces sont électriquement neutre.

• Calcul de σ_∞ : quand $t = t_\infty$, $\text{R} - \text{Cl}$ a disparu donc $x_{\text{max}} = n_0$.

$$\sigma_\infty = \lambda_{\text{H}^+} \frac{n_0}{V} + \lambda_{\text{Cl}^-} \frac{n_0}{V} = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \frac{n_0}{V}.$$

• Calcul de σ_t : $\sigma_t = \lambda_{\text{H}^+} \frac{x}{V} + \lambda_{\text{Cl}^-} \frac{x}{V} = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \frac{x}{V}$.

• Calculons : $\frac{\sigma_t}{\sigma_\infty} = \frac{(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \frac{x}{V}}{(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \frac{n_0}{V}} = \frac{x}{n_0}$.

$$\Rightarrow x = \frac{\sigma_t}{\sigma_\infty} \text{ soit } \begin{cases} x_{40} = 9,18 \times 10^{-3} \frac{\sigma_t}{8,4} \\ = 1,09 \times 10^{-3} \sigma_t \\ x_{30} = 1,21 \times 10^{-3} \sigma_t \end{cases}$$

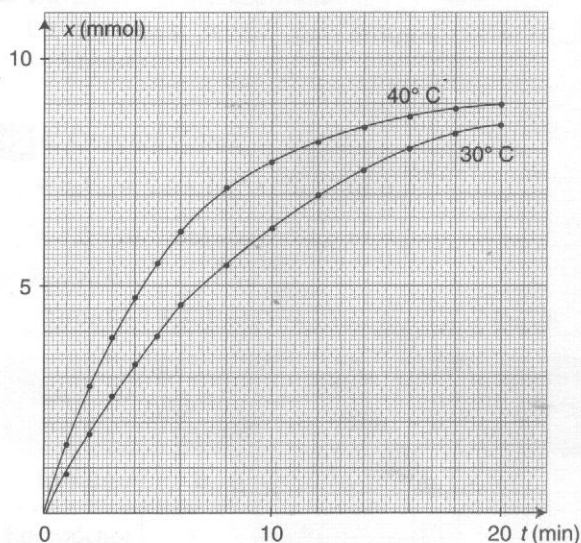
d.

t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7
$x(30^\circ)$ (mmol)	0	0,86	1,71	2,66	3,27	3,86	4,60	
$x(40^\circ)$ (mmol)	0	1,54	2,77	3,98	4,80	5,45	6,21	

$t(\text{min})$	8	9	10	11	12	13	14	15
$x(30^\circ)$ (mmol)	5,45		6,29		7,02		7,32	
$x(40^\circ)$ (mmol)	7,019		7,74		8,07		8,50	

$t(\text{min})$	16	17	18	19	20
$x(30^\circ)$ (mmol)	7,74		8,35		8,53
$x(40^\circ)$ (mmol)	8,72		8,83		8,97

e.



f. La représentation graphique à 40°C se trouve au-dessus car la température est la plus élevée donc la réaction avance plus vite.

Dans les deux cas, la limite est la même.

g. R – Cl est le réactif limitant, $x_{\text{max}} = 9,18 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Quand $t = t_{1/2}$, $x = \frac{x_{\text{max}}}{2} = 4,59 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Sur la représentation graphique : $t_{1/2} = 3,8 \text{ min}$ à 40°C et $5,6 \text{ min}$ à 30°C .

5. Exercices supplémentaires

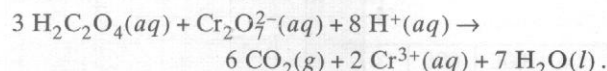
1 ..

→ Énoncé

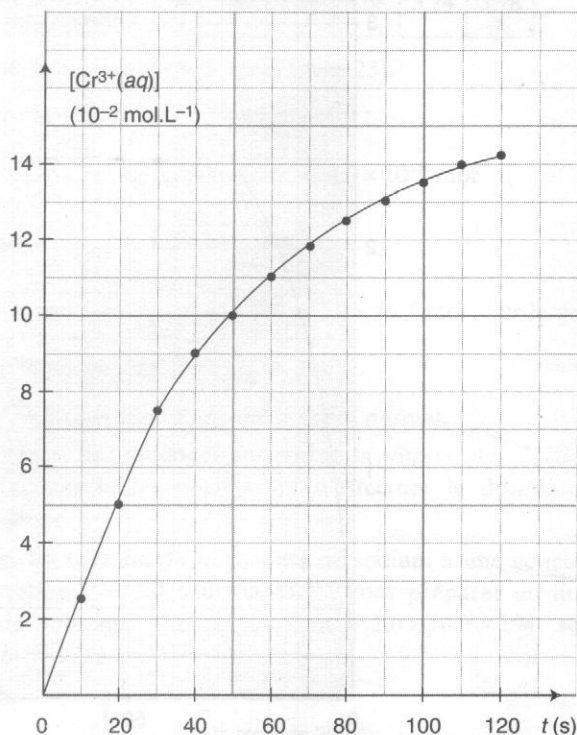
Détermination de l'avancement à partir d'une concentration en produit de réaction

La réaction de l'ion dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) avec l'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) est une réaction lente qui a lieu en

milieu acide et qui produit notamment des ions Cr^{3+} . Elle s'écrit :



Au cours de la réaction, l'évolution de la concentration $[\text{Cr}^{3+}(\text{aq})]$ en fonction du temps est donnée par la courbe suivante (le volume total de solution vaut 200 mL).



a. Dresser le tableau d'avancement de la réaction.

b. Dédire du tableau la relation entre $n_{\text{Cr}^{3+}(\text{aq})}$ et l'avancement x , puis entre x , $[\text{Cr}^{3+}(\text{aq})]$ et V .

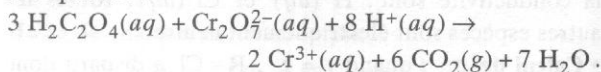
Faire l'application numérique et regrouper les résultats sous forme d'un tableau.

c. Tracer le graphe $x = f(t)$.

d. Évaluer la vitesse volumique de réaction à $t = 0 \text{ s}$ et $t = 50 \text{ s}$. Conclure.

→ Réponses aux questions

a. Équation :



b. À l'instant t :

$$n_{\text{Cr}^{3+}} = 2x \text{ or } n_{\text{Cr}^{3+}} = [\text{Cr}^{3+}(\text{aq})] \times V.$$

État	Avancement x (mol)	Quantité de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (mol)	Quantité de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (mol)	Quantité de Cr^{3+} (mol)	Quantité de CO_2 (mol)
Initial	0	$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^\circ$	$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^\circ$	0	0
Instant t	x	$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^\circ - 3x$	$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^\circ - x$	$2x$	$6x$

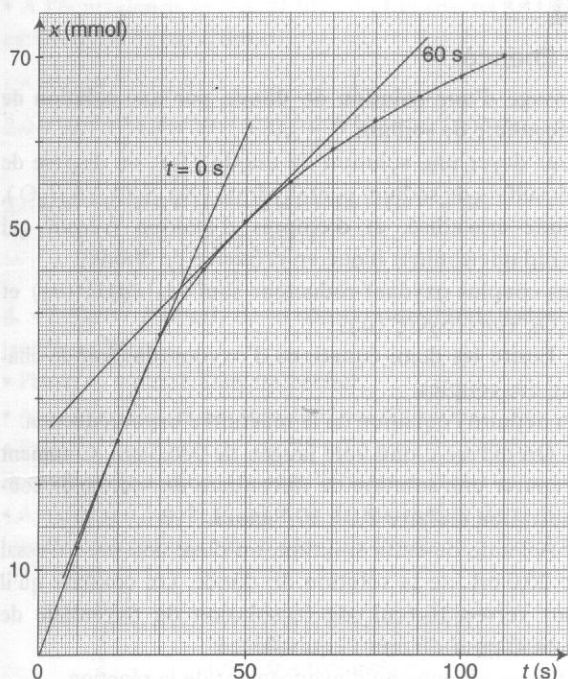
$$\Rightarrow x = \frac{1}{2}[\text{Cr}^{3+}(\text{aq})] \times V \text{ avec } V = 200 \text{ mL} = 0,200 \text{ L}.$$

D'où le tableau :

$t(\text{s})$	0	10	20	30	40	50
$[\text{Cr}^{3+}] (\text{mmol.L}^{-1})$	0	2,5	5,0	7,5	9,0	10,1
$x (\text{mmol})$	0	12,5	25,0	37,5	45,0	50,5

$t(\text{s})$	60	70	80	90	100	110
$[\text{Cr}^{3+}] (\text{mmol.L}^{-1})$	11,1	11,8	12,5	13	13,5	14
$x (\text{mmol})$	55,5	59,0	62,5	65,0	67,5	70,0

c. Voir graphe ci-dessous.



d. Vitesse volumique de réaction : $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ avec

$$V = 200 \text{ mL} = 0,200 \text{ L}.$$

$$t = 0 \text{ s} \quad \frac{dx}{dt} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1} \Rightarrow$$

$$v = 6,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

$$t = 50 \text{ s} \quad \frac{dx}{dt} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1} \Rightarrow$$

$$v = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

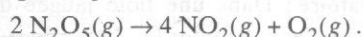
Le critère de réaction diminue avec le temps car la concentration en réactifs diminue au cours du temps.

2

Énoncé

Réaction en phase gazeuse : décomposition de N_2O_5

Le pentoxyde de diazote (N_2O_5) se décompose en deux autres gaz d'après la réaction :



Pour suivre l'évolution de cette réaction, on introduit dans un ballon de volume 2,10 L dont la température

est maintenue à 300 K, du pentoxyde de diazote pur sous une pression $p_0 = 0,732 \text{ bar}$. On déclenche alors le chronomètre. Les valeurs de la pression p du mélange gazeux relevées à différents instants sont données.

$t(\text{s})$	0	10	20	30	60	80	120
$P (\text{bar})$	0,732	0,738	0,742	0,746	0,764	0,778	0,793

$t(\text{s})$	150	180	210	240
$P (\text{bar})$	0,808	0,823	0,838	0,851

a. Soit x l'avancement de la réaction et n_0 la quantité de matière initiale de pentoxyde de diazote.

• Dresser le tableau d'avancement de la réaction, en déduire les quantités de matière à l'instant t :

- de pentoxyde de diazote restant ;
- de dioxyde d'azote (NO_2) apparu ;
- de dioxygène apparu ;

en fonction de n_0 et x .

• Quelle est la quantité de matière totale des gaz à l'instant t ?

b. Le mélange de gaz est assimilé à un gaz parfait. Exprimer x en fonction de p , p_0 , V , R et T .

c. Calculer x à chaque instant. Regrouper les résultats sous forme d'un tableau.

d. Tracer le graphe $x = f(t)$.

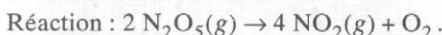
e. Calculer la vitesse de la réaction à $t = 20 \text{ s}$ et $t = 150 \text{ s}$.

Interpréter l'évolution de cette vitesse au cours de la réaction.

Données : constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ SI}$.

→ Réponses aux questions

a. Tableau d'avancement :



État	Avancement $x (\text{mol})$	Quantité de $\text{N}_2\text{O}_5 (\text{mol})$	Quantité de $\text{NO}_2 (\text{mol})$	Quantité de $\text{O}_2 (\text{mol})$
Initial	0	n_0	0	0
Au cours de la réaction	x	$n_0 - 2x$	$4x$	x

À l'instant t :

- quantité de N_2O_5 restant : $n_{\text{N}_2\text{O}_5} = n_0 - 2x$.
- quantité de NO_2 apparue : $4x$.
- quantité de O_2 apparue : x .

• quantité de matière totale de gaz :

$$n_{\text{N}_2\text{O}_5} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{NO}_2} = n_0 + 3x.$$

$$\text{b. } P_0 = n_0 \frac{RT}{V};$$

$$P = n \frac{RT}{V} = (n_0 + 3x) \frac{RT}{V} = n_0 \frac{RT}{V} + 3x \frac{RT}{V}.$$

$$\Rightarrow P = P_0 + 3x \frac{RT}{V} \Rightarrow x = \left(\frac{P - P_0}{3} \right) \frac{V}{RT}.$$

c. $v = 2,10 \text{ L} = 2,10 \times 10^{-3} \text{ m}^3$; $R = 8,3 \text{ SI}$; $T = 300 \text{ K}$.
Dans la relation, P est exprimée en Pa ; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

$$\Rightarrow x = \frac{(P - P_0) 10^5 \times 2,1 \times 10^{-3}}{3 \times 8,31 \times 300} = (P - P_0) \times 2,81 \times 10^{-2}$$

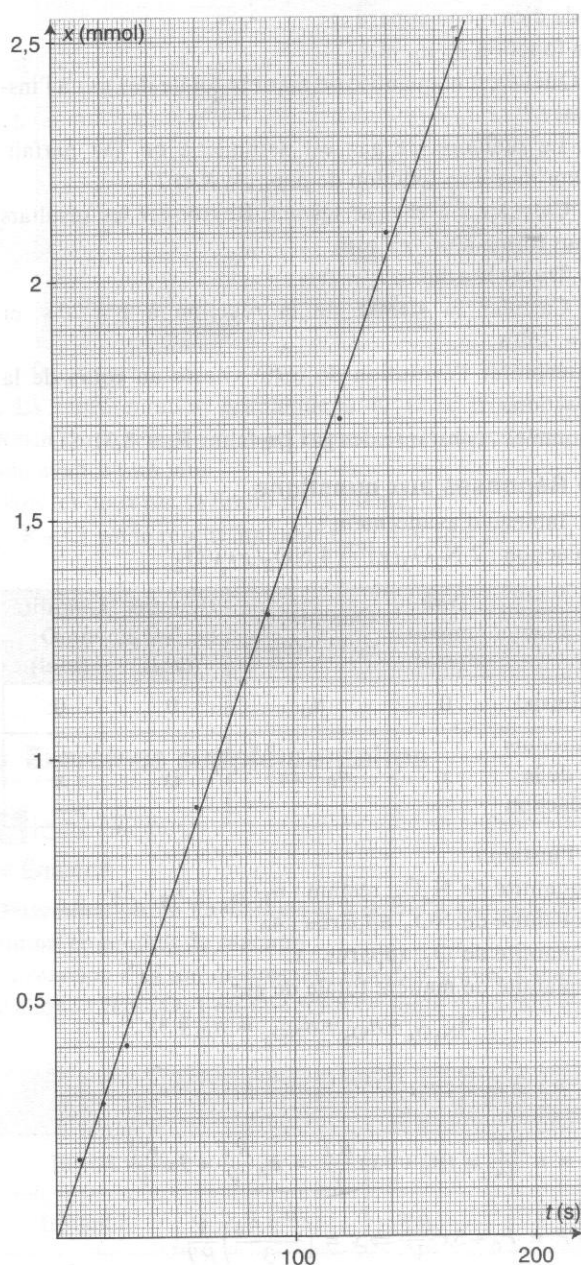
avec $(P - P_0)$ en bar.

D'où le tableau :

$t(\text{s})$	0	10	20	30	60	90
x (10^{-4} mol)	0	1,68	2,81	4,01	8,99	12,9

$t(\text{s})$	120	150	180	210	240
x (10^{-4} mol)	17,1	21,3	25,6	29,8	33,4

d. Voir graphe ci-après.



e. La représentation graphique est une droite passant par l'origine. La vitesse est donc constante et indépendante du temps.

$v_{20} = v_{150}$ = coefficient directeur de la droite
 $x = f(t) = v \cdot t$

$$v = \frac{14 \times 10^{-4}}{100} = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}$$

Nous sommes dans un cas particulier où la vitesse de réaction ne dépend pas de la concentration en réactifs (réaction d'ordre 0).

3 ••

→ Énoncé

Dosage d'une solution de diiode par une solution de thiosulfate de sodium

Pour doser une solution de diiode (I_2), on dispose de thiosulfate de sodium pentahydraté ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$), solide cristallisé, et d'empois d'amidon (réactif qui prend une couleur bleue en présence de diiode).

Les couples oxydant-réducteur sont : $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$.

a. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction de chacun des couples.

En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction.

b. On dispose d'une fiole jaugée de 500,0 mL. Comment préparer une solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$?

c. À l'aide de cette solution, on dose une prise d'essai de 20,0 mL de la solution de diiode. On constate qu'il faut verser 16,4 mL de la solution de thiosulfate de sodium pour obtenir l'équivalence.

• Dresser le tableau d'avancement de la réaction.

• En déduire la concentration de la solution de diiode.

d. Indiquer les différentes opérations à effectuer pour réaliser ce dosage. Préciser notamment la verrerie à utiliser pour la mesure des volumes.

• Faire un schéma annoté du montage.

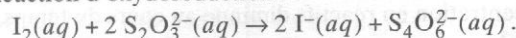
• Comment détecter l'équivalence ?

→ Réponses aux questions

a. $\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-(\text{aq})$.

$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$.

• Réaction d'oxydoréduction :



b. $V = 500,0 \text{ mL}$ contiennent

$$n = c \times V = 2,0 \times 10^{-2} \times 0,500$$

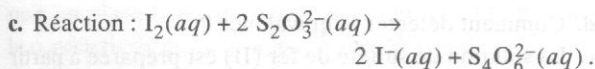
soit $n = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Il faut donc peser $m = n \times M$.

Attention, pour calculer la masse molaire, il faut tenir compte des cinq molécules d'eau : $M = 248 \text{ g.mol}^{-1}$.

Donc $m = 2,48 \text{ g}$.

Mode opératoire : Dans une fiole jaugée de 500 mL, mettre un peu d'eau. Ajouter les 2,48 g de solide, agiter pour dissoudre. Ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée. Agiter pour homogénéiser.



État	Avancement x (mol)	Quantité de I_2 (mol)	Quantité de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (mol)
Initial	$x = 0$	$c \times 20 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2} \times 16,4 \times 10^{-3}$
Équivalence	x_e	$c \times 20 \times 10^{-3} - x_e$	$2,0 \times 10^{-2} \times 16,4 \times 10^{-3} - 2x_e$

• À l'équivalence, le réactif titrant et le réactif titré ont entièrement disparu, donc :

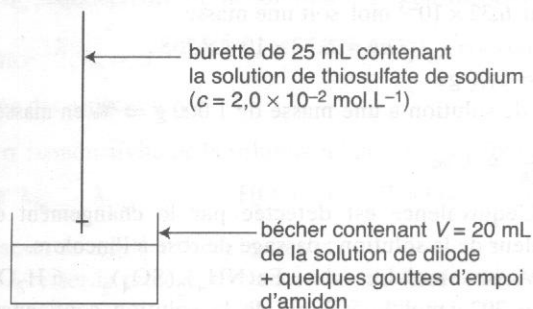
$$\left. \begin{aligned} c \times 20 \times 10^{-3} - x_e &= 0 \\ 2,0 \times 10^{-2} \times 16,4 \times 10^{-3} - 2x_e &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow x_e = c \times 20 \times 10^{-3}$$

$$2,0 \times 10^{-2} \times 16,4 \times 10^{-3} - 2 \times c \times 20 \times 10^{-3} = 0$$

$$\Rightarrow c = \frac{2,0 \times 10^{-2} \times 16,4 \times 10^{-3}}{2 \times 20 \times 10^{-3}} \Rightarrow c = 8,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

d. • Prélever 20,0 mL de la solution de diiode (pipette jaugée de 20 mL).

- Placer ce volume dans un bécher.
- Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon.
- Préparer une burette de 25 mL, avec la solution de thiosulfate de sodium (purger la burette, régler le zéro).
- Ajouter peu à peu, la solution de thiosulfate de sodium jusqu'au changement de couleur de l'indicateur coloré.



• **Détection de l'équivalence** : l'empois d'amidon passe du bleu à l'incolore.

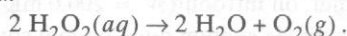
4

→ Énoncé

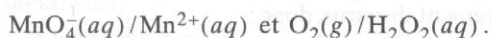
Dosage d'une solution d'eau oxygénée (H_2O_2) par une solution de permanganate de potassium

Pour doser une solution d'eau oxygénée du commerce annoncée à « 20 volumes », on utilise une solution de permanganate de potassium.

Une solution d'eau oxygénée est à 1 volume si 1 litre de la solution dégage 1 L de dioxygène (O_2) dans les conditions normales de température et de pression (volume molaire : $V_m = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$) d'après la réaction :



Les couples mis en jeu lors de ce dosage sont :



a. Écrire l'équation de la réaction qui sert de support au dosage.

b. L'eau oxygénée étant trop concentrée, il faut effectuer une dilution au dixième avant d'effectuer le dosage. Proposer une méthode pour préparer 100,0 mL de la solution diluée d'eau oxygénée.

c. On dose en milieu acide $V = 10,0 \text{ mL}$ de la solution diluée d'eau oxygénée par une solution de permanganate de potassium de concentration $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte quand on a versé 14,4 mL de la solution de permanganate de potassium.

• Comment détecter l'équivalence ?

• Dresser le tableau d'avancement de la réaction.

En déduire la concentration de la solution diluée d'eau oxygénée.

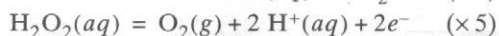
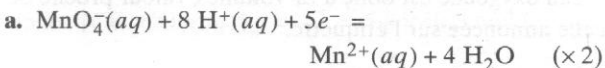
• Calculer la concentration de la solution commerciale d'eau oxygénée.

d. • Dresser le tableau d'avancement de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée en dioxygène (O_2).

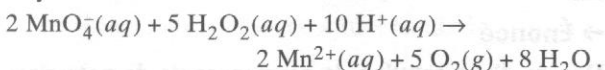
• En déduire la concentration exprimée en volume de l'eau oxygénée commerciale. (On pourra raisonner sur 1 L de solution commerciale.)

• Comparer le résultat à celui annoncé au début de l'exercice.

→ Réponses aux questions



Oxydoréduction :



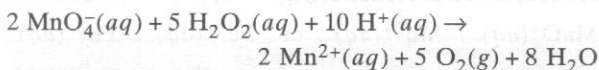
b. Dilution au dixième, volume final 100 mL, il faut donc prélever 10 mL de la solution mère.

Prélever 10 mL de la solution mère (pipette jaugée de 10 mL), placer ce volume dans une fiole jaugée de 100 mL. Ajouter de l'eau au trait de jauge. Agiter pour homogénéiser.

c. L'ion MnO_4^- est violet en solution, Mn^{2+} , H_2O_2 sont incolores $\Rightarrow$ équivalence : passage de l'incolore au rose.

Tableau d'avancement de la réaction :

Réaction :



État	Avancement x (mol)	Quantité de MnO_4^- (mol)	Quantité de H_2O_2 (mol)
Initial	0	$7,2 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$c \times 10,0 \times 10^{-3}$
Équivalence	x_e	$7,2 \times 10^{-4} - 2x_e$	$c \times 10,0 \times 10^{-3} - 5x_e$

À l'équivalence, le réactif titrant et le réactif titré ont entièrement disparus, donc :

$$\left. \begin{array}{l} 7,5 \times 10^{-4} - 2x_e = 0 \\ c \times 10,0 \times 10^{-3} - 5x_e = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow x_e = \frac{7,5 \times 10^{-4}}{2}$$

$$\text{d'où } c \times 10,0 \times 10^{-3} - 5 \times \frac{7,5 \times 10^{-4}}{2} = 0 \Rightarrow$$

$$c = \frac{5 \times 7,5 \times 10^{-4}}{2 \times 10,0 \times 10^{-3}}$$

$c = 1,9 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la solution diluée.

• La concentration de la solution commerciale est $c_e = c \times 10 \Rightarrow c_e = 1,9 \text{ mol.L}^{-1}$.

d. On fera le raisonnement sur 1 L de solution commerciale. Réaction : $2 \text{H}_2\text{O}_2(aq) \rightarrow \text{O}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}$.

État	Avancement x (mol)	Quantité de H_2O_2 (mol)	Quantité de O_2 (mol)	Quantité de H_2O (mol)
Initial	0	1,9	0	gros excès
Final	x_{max}	$1,9 - 2x_{\text{max}}$	x_{max}	gros excès

L'eau oxygénée a entièrement disparu donc :

$$1,9 - 2x_{\text{max}} = 0 \text{ soit } x_{\text{m}} = \frac{1,9}{2} = 0,95 \text{ mol.}$$

La décomposition de l'eau oxygénée a produit 0,95 mol de dioxygène $\Rightarrow V_{\text{O}_2} = 0,95 \times 22,4 \Rightarrow V_{\text{O}_2} = 21 \text{ L}$.

L'eau oxygénée est donc à 21 volumes, valeur proche de celle annoncée sur l'étiquette.

5

→ Énoncé

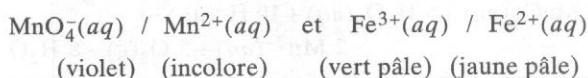
Dosage d'une solution de permanganate de potassium par une solution de sulfate de fer (II)

Une solution de permanganate de potassium (KMnO_4) utilisée en dermatologie a une concentration de un pour mille en masse de permanganate de potassium.

Pour vérifier cette concentration, on dose en milieu acide 100,0 mL de la solution de permanganate de potassium par une solution de sulfate de fer (II) de concentration $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

À l'équivalence, il a fallu ajouter 15,8 mL de la solution de sulfate de fer (II).

Les couples en présence sont :



a. Écrire l'équation de la réaction qui sert de support au dosage.

b. Dresser le tableau d'avancement de la réaction.

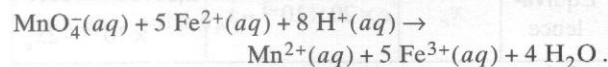
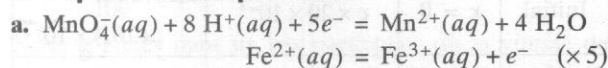
En déduire la concentration molaire de la solution de permanganate de potassium.

c. Vérifier la valeur indiquée : un pour mille en masse en supposant que la densité de la solution est égale à 1.

d. Comment détecter l'équivalence ?

e. La solution de sulfate de fer (II) est préparée à partir de sel de Mohr de formule : $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Quelle masse de sel de Mohr faut-il peser pour préparer 500 mL de la solution de sulfate de fer (II) ?

→ Réponses aux questions



b. Réaction : celle ci-dessus.

État	Avancement x (mol)	Quantité de $\text{MnO}_4^-(aq)$ (mol)	Quantité de $\text{Fe}^{2+}(aq)$ (mol)
Initial	0	$c \times 0,100$	$2,0 \times 10^{-1} \times 15,8 \times 10^{-3}$ $= 3,16 \times 10^{-3}$
Équilibre	x_e	$c \times 0,100 - x_e$	$3,16 \times 10^{-3} - 5x_e$

À l'équivalence, le réactif titrant et le réactif titré ont entièrement disparu $\Rightarrow$

$$\left. \begin{array}{l} c \times 0,100 - x_e = 0 \\ 3,16 \times 10^{-3} - 5x_e = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow x_e = c \times 0,100$$

$$3,16 \times 10^{-3} - 5 \times c \times 0,100 = 0 \Rightarrow c = \frac{3,16 \times 10^{-3}}{5 \times 0,100} :$$

$$c = 6,32 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

c. 1 L de solution de permanganate de potassium contient $6,32 \times 10^{-3} \text{ mol}$ soit une masse

$$m = 6,32 \times 10^{-3} \times 158$$

$$m = 1,00 \text{ g.}$$

1 L de solution a une masse de 1 000 g $\Rightarrow$ ‰ en masse :

$$\frac{1}{1\,000} = 1 \text{ ‰.}$$

d. L'équivalence est détectée par le changement de couleur de la solution : passage de rose à l'incolore.

e. Masse molaire de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: $M = 392 \text{ g.mol}^{-1}$. 500 mL de la solution contiennent $n = c \times V = 2,0 \times 10^{-1} \times 0,500$ soit $n = 0,10 \text{ mol}$. Il faudra donc peser :

$$m = 392 \times 0,10 : m = 39,2 \text{ g.}$$

6

→ Énoncé

Saponification de l'éthanoate d'éthyle : suivi par conductimétrie

Pour réaliser cette étude, on dispose :

– d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

– d'éthanoate d'éthyle (ester) de formule : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, liquide incolore de densité $d = 0,90$, de masse molaire $M = 88,1 \text{ g.mol}^{-1}$.

Dans un bécher, on introduit $V = 200,0 \text{ mL}$ de la solution d'hydroxyde de sodium que l'on met sous agitation

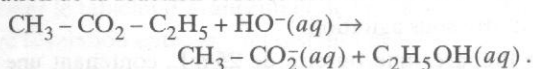
puis on place la sonde d'un conductimètre. On mesure la conductivité de la solution (valeur à $t = 0$).

À l'instant $t = 0$, on ajoute au contenu du bécher 0,10 mL d'ester mesuré par une micropipette. On mesure la conductivité de la solution à différents instants. Les valeurs sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

$t(s)$	0	178	273	531	866	1 510	1 918	2 401
σ (ms.m ⁻¹)	198	184	180	168	158	145	139	134

On laisse le bécher sous agitation et on mesure la conductivité au bout d'une durée très longue. On trouve $\sigma_{\infty} = 120 \text{ ms.m}^{-1}$. (On peut supposer que à t_{∞} , la réaction totale est terminée).

L'équation de la réaction étudiée est :



a. Calculer les quantités initiales :

- d'ions hydroxyde ($n_{\text{OH}^-}^i$) ;
- d'ester (n_{ester}^i).

b. Quelles sont les espèces contenues dans la solution qui participent à la conductivité de la solution ?

c. On appelle λ_{HO^-} la conductivité molaire ionique des ions hydroxyde et $\lambda_{\text{CH}_3 - \text{CO}_2^-}$, la conductivité molaire ionique des ions éthanoate. Exprimer :

- σ_0 , conductivité de la solution à $t = 0$ en fonction de λ_{HO^-} et $[\text{HO}^-]_0$, concentration des ions HO^- à $t = 0$.
- σ_{∞} , conductivité de la solution à t_{∞} , en fonction de λ_{HO^-} , $\lambda_{\text{CH}_3 - \text{CO}_2^-}$, $[\text{HO}^-]_{\infty}$ et $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\infty}$, concentration des espèces à t_{∞} .

• σ : conductivité de la solution à l'instant t , en fonction de λ_{HO^-} , $\lambda_{\text{CH}_3 - \text{CO}_2^-}$, $[\text{HO}^-]$ et $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$, concentration des espèces à cet instant t .

d. Dresser le tableau d'avancement de la réaction. (On fera apparaître trois lignes : $t = 0$, t et t_{∞} .)

À l'instant t_{∞} , la réaction totale est terminée.

- Calculer $[\text{HO}^-]_0$, $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\infty}$ et $[\text{HO}^-]_{\infty}$.
- Exprimer $[\text{HO}^-]$ et $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$ en fonction de V et de l'avancement x .

e. En utilisant les résultats des questions c et d, montrer

que : $x = 5 \times V \times 10^{-3} \times \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0 - \sigma_{\infty}}$ où V est exprimé en L.

f. Calculer x à chaque instant. Regrouper les résultats dans un tableau.

g. Tracer le graphe $x = f(t)$.

h. • Quel est le réactif limitant ?

• Que vaut l'avancement maximal ?

• Déterminer le temps de demi-réaction.

→ Réponses aux questions

a. $n_{\text{HO}^-(aq)}^i = 1,0 \times 10^{-2} \times 0,200 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

$n_{\text{ester}}^i = \frac{0,10 \times 0,90}{88,1} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

b. Les espèces qui participent à la conductivité de la solution, sont des espèces coniques soit $\text{Na}^+(aq)$, $\text{HO}^-(aq)$, $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(aq)$.

$\text{Na}^+(aq)$ n'intervient pas dans la variation de σ car sa concentration reste constante.

c. • $\sigma_0 = \lambda_{\text{HO}^-} \times [\text{HO}^-(aq)]_0$.

• $\sigma_{\infty} = \lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-(aq)]_{\infty} + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} [\text{CH}_3\text{CO}_2^-(aq)]_{\infty}$.

• $\sigma = \lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-(aq)] + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} [\text{CH}_3\text{CO}_2^-(aq)]$.

d. Réaction : $\text{CH}_3 - \text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}^-(aq) \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CO}_2^-(aq) + \text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}(aq)$.

Voir tableau ci-dessous.

$[\text{HO}^-(aq)]_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

• Le réactif limitant est l'ester à la fin de la réaction :

$$n_{\text{ester}}^i - x_{\infty} = 0 \Rightarrow x_{\infty} = n_{\text{ester}}^i = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

donc : $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-(aq)]_{\infty} = \frac{x_{\infty}}{V} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$[\text{HO}^-]_{\infty} = \frac{n_{\text{HO}^-}^i - x_{\infty}}{V} = \frac{2,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-3}}{0,200} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

• À l'instant t $[\text{HO}^-(aq)] = \frac{n_{\text{HO}^-}^i - x}{V} = [\text{HO}^-]_0 - \frac{x}{V}$.

$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-(aq)] = \frac{x}{V}$.

e. À l'instant t :

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

$$\sigma = \lambda_{\text{HO}^-} \left([\text{HO}^-]_0 - \frac{x}{V} \right) + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} \frac{x}{V}$$

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{x}{V} (\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} - \lambda_{\text{HO}^-})$$

État	Avancement x (mol)	Quantité d'ester (mol)	Quantité de HO^- (mol)	Quantité de $\text{CH}_3 - \text{CO}_2^-$ (mol)	Quantité de $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$ (mol)
Initial	0	n_{ester}^i	$n_{\text{HO}^-}^i$	0	0
Instant t	x	$n_{\text{ester}}^i - x$	$n_{\text{HO}^-}^i - x$	x	x
Instant	x_{∞}	$n_{\text{ester}}^i - x_{\infty}$	$n_{\text{HO}^-}^i - x_{\infty}$	x_{∞}	x_{∞}

avec $\lambda_{\text{HO}^-} = \frac{\sigma_0}{[\text{HO}^-]_0} = \frac{\sigma_0}{1,0 \times 10^{-2}}$

et $\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = \frac{\sigma_\infty}{[\text{HO}^-]_\infty} - \frac{\sigma_0}{[\text{HO}^-]_\infty}$

soit $\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = \frac{\sigma_\infty}{5,0 \times 10^{-3}} - \frac{\sigma_0}{1,0 \times 10^{-2}}$. En remplaçant

dans σ on trouve : $\sigma = \sigma_0 + \frac{x(\sigma_\infty - \sigma_0)}{5 \times 10^{-3}}$

d'où $x = 5 \times V \times 10^{-3} \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$.

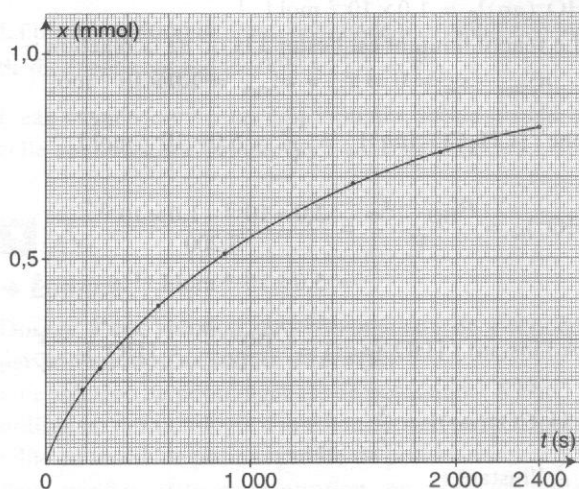
f. Calcul de x : $x = 5 \times 0,200 \times 10^{-3} \times \frac{198 - \sigma}{198 - 120}$.

$x = \frac{198 - \sigma}{78}$ en mmol (σ en ms.m⁻¹).

$t(\text{s})$	0	178	273	531	866
x (mmol)	0	0,180	0,231	0,385	0,513

$t(\text{s})$	1 510	1 918	2 401
x (mmol)	0,679	0,756	0,821

g. Graphique : $x = f(t)$.



h. Le réactif limitant est l'ester $\Rightarrow$

$$x_{\text{max}} = 10 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Quand $t = t_{1/2}$, $x = \frac{x_{\text{max}}}{2} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$

Sur le graphique, on lit : $t_{1/2} \approx 850 \text{ s.}$



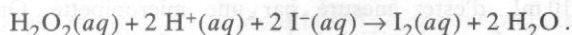
→ Énoncé

Horloge à iode

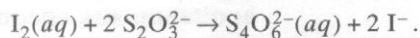
La réaction étudiée (réaction 1) est celle entre le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 sur les ions iodure I^- . Cette réaction conduit à la formation de diiode (I_2). Pour suivre l'apparition du diiode, on le dose à un

instant donné par une solution aqueuse contenant des ions thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) (réaction 2).

La réaction 1 s'écrit :



La réaction 2 s'écrit :



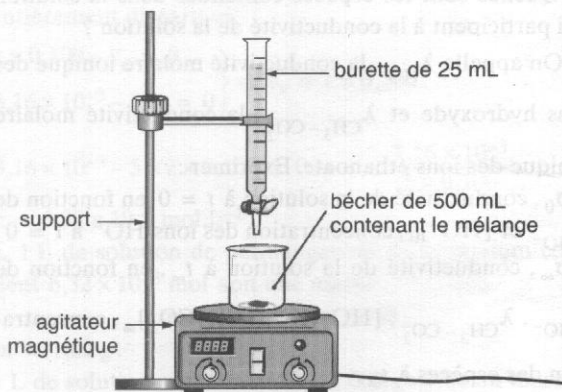
Mode opératoire :

- Dans un bécher de 500 mL, verser :
– 20,0 mL d'une solution d'iodure de potassium à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$;
– 10,0 mL d'une solution d'acide sulfurique à $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$;
– 250 mL d'eau distillée ;
– quelques gouttes d'empois d'amidon.

Mettre sous agitation.

- Préparer une burette de 25 mL, contenant une solution de thiosulfate de sodium à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

Réaliser le montage correspondant à la figure ci-dessous.



- Verser $V_1 = 1,0 \text{ mL}$ de la solution de thiosulfate de sodium contenue dans la burette. La solution contenue dans le bécher est incolore.
- À l'instant $t = 0$, ajouter au contenu du bécher 20,0 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène à $0,90 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Au bout d'une durée t_1 , une coloration bleue apparaît. Relever t_1 .
- Verser alors un volume $V_2 = 1,0 \text{ mL}$ de la solution de thiosulfate contenu dans la burette. La coloration bleue disparaît.
- Noter le temps t_2 où la coloration bleue réapparaît dans le bécher.
- Continuer de la même façon. Pour $V_i = i \text{ mL}$, on relève t_i en secondes.

Résultats

Ils sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

$V_i(\text{mL})$	1	2	3	4	5	6	7	8
$t_i(\text{s})$	35	56	81	105	131	157	187	212

$V_i(\text{mL})$	9	10	11	12	13
$t_i(\text{s})$	253	294	351	445	728

Interprétation

L'empois d'amidon est incolore en l'absence de diiode et bleu en sa présence. L'apparition de la couleur bleue à l'instant t_n s'explique de la manière suivante :

entre les instants $t = 0$ et t_i , la réaction (1) produit une quantité n_i de diiode qui au fur et à mesure de son apparition est consommée par les ions thiosulfate (réaction 2) contenus dans $V_i = i$ mL de solution versée. Quand tous les ions thiosulfate ont été consommés, le diiode continue à se former mais n'est plus consommé d'où la coloration bleue.

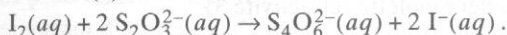
Questions

- Calculer la quantité de matière n_i d'ions thiosulfate contenus dans le volume $V_i = i$ mL de la solution de thiosulfate de sodium.
- Dresser le tableau d'avancement de la réaction 2. En déduire la relation entre n_{I_2} à l'instant t et n_i .
- Dresser le tableau d'avancement de la réaction 1. En déduire une relation entre l'avancement x de la réaction 2 et n_{I_2} puis une relation entre x et n_i .
- Calculer x à chaque instant. Regrouper les résultats sous forme d'un tableau.
- Tracer le graphique $x = f(t)$.
- Évaluer la vitesse volumique de réaction aux instants $t = 0$ et $t = 30$ s. Conclure sur l'évolution de cette vitesse.
- Quel est le réactif limitant ?
- Calculer l'avancement maximal.
- Déterminer le temps de demi-réaction.

→ Réponses aux questions

a. $n_i = 0,20 \times V_i \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-4} \times V_i$ avec V_i en mL.

b. Réaction (2) :

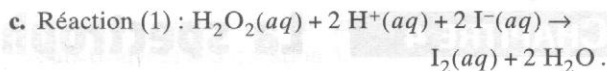


État	Avancement x (mol)	Quantité de I_2 (mol)	Quantité de $S_2O_3^{2-}$ (mol)
Initial	0	n_{I_2}	n_i
Date t	x_{eq}	$n_{I_2} - x_{eq}$	$n_i - 2x_{eq}$

Les réactifs ont entièrement disparu $\Rightarrow$

$$\left. \begin{array}{l} n_{I_2} - x_{eq} = 0 \\ n_i - 2x_{eq} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow x_{eq} = n_{I_2} = \frac{n_i}{2}$$

$$\text{soit } n_{I_2} = \frac{n_i}{2}.$$



Voir tableau en bas de page.

À la date t , $x = n_{I_2}$ comme $n_{I_2} = \frac{n_i}{2} \Rightarrow x = \frac{n_i}{2} = 1,0 \times 10^{-4} V_i$ (V_i ou mL).

t	0	35	56	81	105	131	157
x (10^{-4} mol)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0

t	187	212	253	294	351	445	728
x (10^{-4} mol)	7,0	8,0	9,0	10	11	12	13

d. Graphique ci-après.

e. Volume total : $V = 300$ mL = 0,3 L.

$$t = 0 : v = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

$$t = 200 \text{ s} : v = 9,2 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

La vitesse de réaction diminue avec le temps car la concentration des réactifs diminue.

f. Réactif limitant :

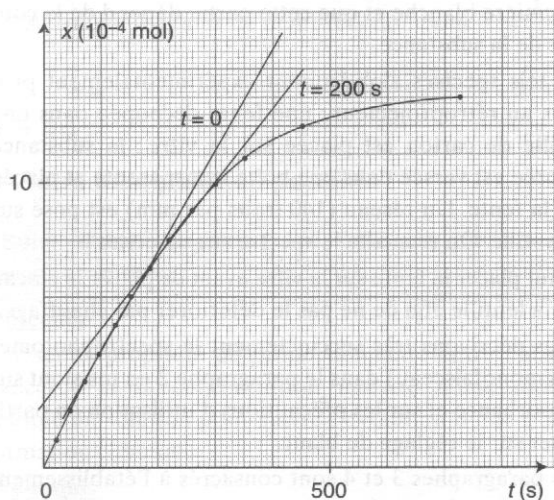
$$k_{H_2O_2} = \frac{1,8 \times 10^{-3}}{1} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol} ;$$

$$k_{I^-} = \frac{2,0 \times 10^{-2}}{2} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

$$k_{H_2O_2} < k_{I^-} : H_2O_2 \text{ est le réactif limitant.}$$

$$\text{Quand } t = t_{1/2}, x = \frac{x_{\max}}{2} = 9,0 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Sur le graphe, on lit $t_{1/2} = 255$ s.



État	Avancement x (mol)	Quantité de H_2O_2 (mol)	Quantité de I^- (mol)	Quantité de I_2 (mol)
Initial	0	$0,090 \times 20 \times 10^{-3}$ $= 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$	$1,0 \times 20 \times 10^{-3}$ $= 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$	0
Date t	x	$1,8 \times 10^{-3} - x$	$2,0 \times 10^{-2} - 2x$	x

1. Nos options pédagogiques

Ce chapitre est la description et l'utilisation en cinétique d'une nouvelle technique d'analyse : la spectrophotométrie.

L'avantage de cette technique est sa rapidité, l'utilisation de petites quantités et sa facilité d'exploitation pour accéder aux courbes d'évolution en cinétique.

La loi de Beer-Lambert permet d'établir la proportionnalité entre l'absorbance mesurée au spectrophotomètre et la concentration d'une espèce colorée en solution pour une longueur d'onde donnée et une épaisseur de solution donnée.

La spectrophotométrie est utilisable pour le suivi temporel d'une transformation chimique au cours de laquelle une espèce colorée apparaît ou disparaît.

Il nous a paru souhaitable, dans la partie *Découvrir et réfléchir*, de faire quelques expériences sur la lumière blanche (décomposition et recombinaison) afin de montrer comment obtenir une lumière colorée et réaliser le spectre d'absorption d'une substance colorée ; l'exemple proposé est celui d'une solution de permanganate de potassium. Les élèves trouveront les réponses à certaines questions posées dans le premier paragraphe du chapitre.

Dans le premier paragraphe, l'observation de spectres d'absorption de substances colorées montre qu'une substance colorée absorbe une partie des radiations de la lumière blanche et que cette partie dépend de la couleur de la substance.

De tels spectres s'obtiennent expérimentalement projetés au rétroprojecteur : une fente découpée dans une feuille de carton est placée sur la vitre ; la substance colorée est versée dans une boîte transparente et placée sur la fente. Un réseau (140 traits par mm) est posé sur la lentille. On recueille le spectre sur un écran.

Il faut placer la fente sur la vitre avant de placer le réseau sur la lentille afin de ne pas le détériorer par chauffage.

Nous décrivons très succinctement le spectrophotomètre (monofaisceau) dans le paragraphe 2 en insistant sur l'absorbance et sur les précautions d'utilisation en particulier sur le réglage du blanc.

Les paragraphes 3 et 4 sont consacrés à l'établissement expérimental de la loi de Beer-Lambert en insistant sur la proportionnalité de l'absorbance à la concentration ce qui fait de la spectrophotométrie une méthode physique de titrage et une méthode de suivi temporel de l'évolution d'un système lorsqu'il met en jeu une espèce colorée. De plus, en cinétique, la spectrophotométrie permet de ne mettre en jeu qu'une transformation : celle que l'on étudie, sans avoir recours à un titrage.

2. Découvrir et Réfléchir

Activité 1 : Décomposition de la lumière blanche

1. Rouge – Orange – Jaune – Vert – Bleu – Violet (Indigo).

2. Lumière blanche : superposition de toutes les radiations visibles dont les couleurs s'étendent du rouge au violet.

Activité 2 : Comment obtenir un spectre de la lumière blanche ?

1. Ce sont les mêmes couleurs.

2. Le prisme.

Activité 3 : Comment obtenir une lumière colorée ?

1. Couleur blanche.

2. Violet rose (magenta). Une lumière colorée ne contient pas toutes les radiations visibles.

Activité 4 : Spectre d'absorption d'une substance colorée

1. Violet.

2. La partie verte. Éclairée en lumière blanche, la solution de permanganate de potassium absorbe le vert d'où sa couleur violette (cf. activité 3).

→ Réponse à l'énigme du chapitre

La solution de fluorescéine absorbe le bleu car elle paraît jaune. Si on l'éclaire avec une lumière bleue, la solution paraîtra noire (sombre).

3. Activité expérimentale

Titration d'une solution de chlorure de nickel

Manipulation 1

Elle ne pose aucune difficulté. Il faut faire attention à la propreté des cuves. Ne pas oublier de refaire le « zéro » à chaque changement de longueur d'onde.

Manipulation 3

Il faut refaire le zéro avant de mesurer l'absorbance des solutions. On peut prendre une solution de concentration inconnue $c_s = 1,3 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

→ Réponses aux questions

1. Voir la courbe de l'exercice 8 page 79.

$$\lambda_{\max 1} = 395 \text{ nm} ; \lambda_{\max 2} = 720 \text{ nm}.$$

2. Le spectre montre que l'absorbance est minimale pour des longueurs d'onde comprises entre 500 et 550 nm, ce qui correspond à la couleur verte.

3. Cette longueur d'onde correspond au maximum d'absorption le plus haut. C'est à cette longueur d'onde que la solution absorbe le plus. Dans ces conditions, la précision sur la détermination de la concentration est la meilleure.

4.

Solution n°	1	2	3	4
$c(\text{mol.L}^{-1})$	$4,0 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-1}$

Solution n°	5	6	7
$c(\text{mol.L}^{-1})$	$1,4 \times 10^{-1}$	$1,6 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{-1}$

5. On obtient une droite passant par l'origine.

6. La représentation graphique étant une droite passant par l'origine, l'absorbance est proportionnelle à la concentration : $A = k \times c$.

7. Mesurer A_s , utiliser le graphe pour déterminer c_s .

8. Il suffit de multiplier c_s par la masse molaire M :

$$m = c_s \times M.$$

Suivi d'une cinétique par spectrophotométrie

Manipulation 1

Pas de difficulté particulière : il s'agit de diluer la solution S_0 de diiode.

Manipulation 2

Après prélèvement, on réalise une dilution au $1/20^e$. Il est important d'utiliser de l'eau glacée pour réaliser une trempe. Ceci laisse le temps d'effectuer la mesure de l'absorbance.

On travaille avec un excès d'ions iodure de façon à ce que le diiode produit par la transformation soit soluble.

→ Réponses aux questions

1.

Solution n°	1	2	3	4
$c(\text{mol.L}^{-1})$	$2,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-4}$

2. La trempe permet d'effectuer une dilution et d'abaisser la température. Ceci diminue fortement la vitesse de réaction, jusqu'à l'annuler.

3. Dans la manipulation 2, (trempe), le rapport de dilution est $\frac{1}{20}$ (5 mL dans 100 mL).

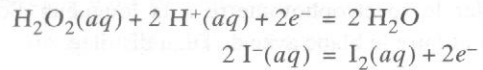
La mesure de l'absorbance à une date t permet de déterminer $[I_2]$ dans la solution diluée par la trempe. Pour retrouver la concentration de $I_2(aq)$ dans le mélange réactionnel, il suffit de multiplier par 20 la valeur trouvée précédemment.

4. Tracer la représentation graphique à partir des valeurs trouvées à la question 3.

$$\begin{aligned} n_{H_2O_2}^i &= c_1 \times V_1 = 4,0 \times 10^{-2} \times 0,100 \\ &= 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.} \end{aligned}$$

$$n_{I^-}^i = c_2 \times V_2 = 2,5 \times 10^{-1} \times 0,100 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

L'équation de la réaction :



$$k_{H_2O_2} = \frac{4,0 \times 10^{-3}}{1} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$k_{I^-} = \frac{2,5 \times 10^{-2}}{2} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$k_{H_2O_2} < k_{I^-}$, H_2O_2 est le réactif limitant.

6. Réaction :



État	Avancement x (mol)	Quantité de H_2O_2 (mol)	Quantité de I^- (mol)	Quantité de I_2 (mol)
Initial	0	$4,0 \times 10^{-3}$	excès	0
Instant t	x	$4,0 \times 10^{-3} - x$	excès	$x = n_{I_2}$

On a donc $x = n_{I_2} = [I_2] \times V_{\text{total}}$

avec $V_{\text{total}} = 0,200 \text{ L}$.

$$x = [I_2] \times 0,200.$$

7. Pour tracer la représentation graphique, il suffit de reprendre les résultats de la question 6.

8. On trouve le temps de demi-réaction pour $x = \frac{x_{\max}}{2}$

avec $x_{\max} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. On utilise le graphe $x = f(t)$.

→ Autre manipulation possible

Suivi d'une cinétique en utilisant un spectrophotomètre

Objectifs

Utiliser la propriété de proportionnalité entre l'absorbance A et la concentration molaire d'une espèce colorée en solution pour suivre l'évolution d'une transformation chimique.

Pré-requis

- Notion d'absorbance d'une solution.
- Relation $A = k \times c$.
- Écrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction.

Matériel et solutions

- Spectrophotomètre et cuves.
- Ordinateur si le spectrophotomètre dispose d'une sortie analogique.

- Pipettes de 10 mL.
- Bêchers.
- Solution de peroxodisulfate de potassium à $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Solution d'iodure de potassium à $5,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

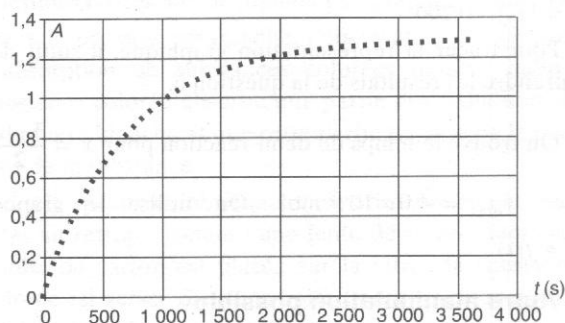
Manipulation

1. Régler le spectrophotomètre à la longueur d'onde 480 nm et faire le blanc avec de l'eau distillée.
2. Relever la température des solutions.
3. Préparer dans deux béchers 10,0 mL de chacune des solutions.
4. Si le spectrophotomètre ne dispose pas de sortie analogique, déclencher le chronomètre à l'instant du mélange des deux solutions, verser une partie du mélange dans une cuve, la placer dans le spectrophotomètre puis relever la valeur de l'absorbance toutes les minutes.

4 bis. Si le spectrophotomètre dispose d'une sortie analogique, programmer l'ordinateur pour effectuer des mesures pendant 1 heure. Après avoir effectué le mélange des deux solutions, remplir une cuve, et la placer rapidement dans le spectrophotomètre, puis déclencher la saisie.

Exploitation des mesures

Tracer ou faire tracer par l'ordinateur la courbe $A = f(t)$. Voir ci-dessous.



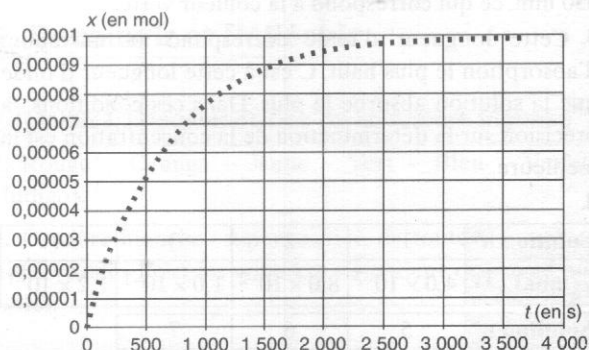
Pour passer de l'absorbance A à l'avancement x , il suffit d'utiliser le tableau descriptif de l'évolution du système (voir ci-dessous).

L'absorbance est proportionnelle à la concentration molaire du diiode : $A = k \times [I_2]$.

À l'instant t , $A = k \times [I_2] = k \times x/V$; à l'instant t_∞ ,

$$A_\infty = k \times x_{\max}/V, \text{ donc : } x = x_{\max} \frac{A}{A_\infty}.$$

D'où le graphe $x = f(t)$ ci-dessous :



Questions possibles

1. Écrire l'équation de la réaction associée à la transformation étudiée.
2. Rappeler la relation littérale entre l'absorbance A et la concentration molaire de la solution de diiode.
3. Établir le tableau descriptif de l'évolution du système.
4. Exprimer l'avancement x en fonction de l'absorbance A à un instant t quelconque, A_∞ l'absorbance à la fin de la saisie et $x_{\max}$, avancement maximal.
5. Représenter en fonction du temps l'évolution de l'avancement de la réaction pour le volume de mélange préparé ($V = 20,00 \text{ mL}$).
6. Définir la vitesse volumique de la réaction.
7. Décrire l'évolution de la vitesse de la réaction au cours du temps.
8. Déterminer le temps de demi-réaction de cette réaction d'oxydation effectuée à 20°C .

4. Réponses aux exercices

- 1** a. Radiations ; blanche. b. Complémentaire ; absorbée. c. Longueur ; onde ; longueur ; concentration. d. $A = \epsilon \times \ell \times c$. e. Zéro ; blanc. f. Proportionnelle.

- 2** a. Faux. b. Vrai. c. Vrai. d. Faux.

Équation de la réaction	$2 \text{I}^-(aq) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(aq) \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}(aq) + \text{I}_2(aq)$			
Quantité de matière dans l'état initial à $t = 0$ (mol)	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$	0	0
Quantité de matière au cours de la transformation à une date t (mol)	$5,0 \times 10^{-3} - 2x$	$1,0 \times 10^{-4} - x$	$2x$	x
Quantité de matière dans l'état final à $t = +\infty$ (mol)	$5,0 \times 10^{-3} - 2x_{\max}$	$1,0 \times 10^{-4} - x_{\max}$	$2x_{\max}$	$x_{\max}$

3 a. 0,39. b. Le bleu. c. Le rouge et le bleu.

6 a. $A = \varepsilon \times \ell \times c \Rightarrow \varepsilon = \frac{A}{\ell \times c}$.

λ (nm)	600	650	700	750	800
A	0,200	0,550	1,15	1,90	1,70
ε (cm ⁻¹ .L.mol ⁻¹)	10,0	27,5	57,5	95,0	85,0

b. Le coefficient d'extinction molaire ε dépend de la longueur d'onde.

7 a. $A = \varepsilon \times \ell \times c$. b. Si λ et ℓ sont constants, alors A est proportionnelle à c. On a donc $A = k \times c$.

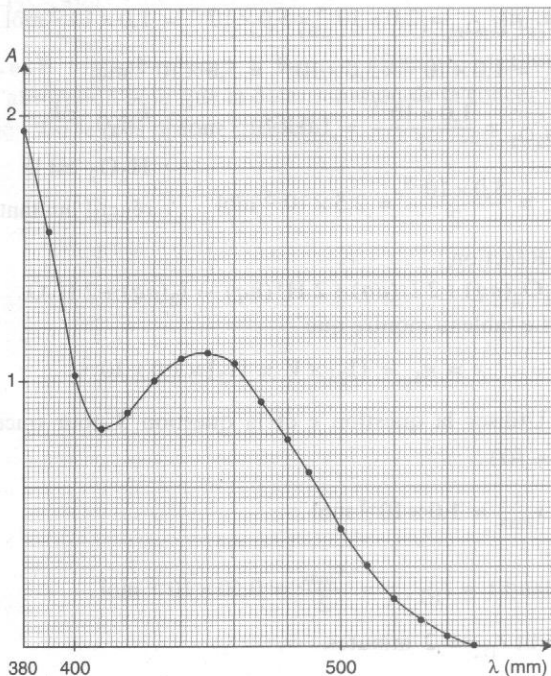
c. $A = k \times c$; $A' = k \times c' \Rightarrow A' = A \times \frac{c'}{c}$,

donc $A' = 1,49$.

8 a. L'absorbance A est quasiment nulle pour des longueurs d'onde comprises entre 550 nm et 540 nm, ce qui correspond au vert. La solution présente une couleur verte. b. La solution absorbe au voisinage de 600 nm, ce qui correspond au jaune orangé. La solution paraît bleue. Il y aura donc passage du vert au bleu.

9 a. La solution de couleur orange absorbe le vert-bleu. b. La solution paraît violette.

10 a.



b. Les longueurs d'onde absorbées sont comprises entre 420 et 500 nm. La couleur de la solution est donc jaune orangé.

c. L'absorbance est proportionnelle à la concentration. À chaque longueur d'onde, diviser l'absorbance par deux.

11 a. Au maximum d'absorption $\lambda_{\max} = 540$ nm.

b. Méthode : prélever 6,0 mL de S_0 ; placer dans la fiole jaugée de 10 mL, ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée. Agiter.

c. Il faut tracer $A = f(c)$ et utiliser cette représentation graphique pour déterminer c_d .

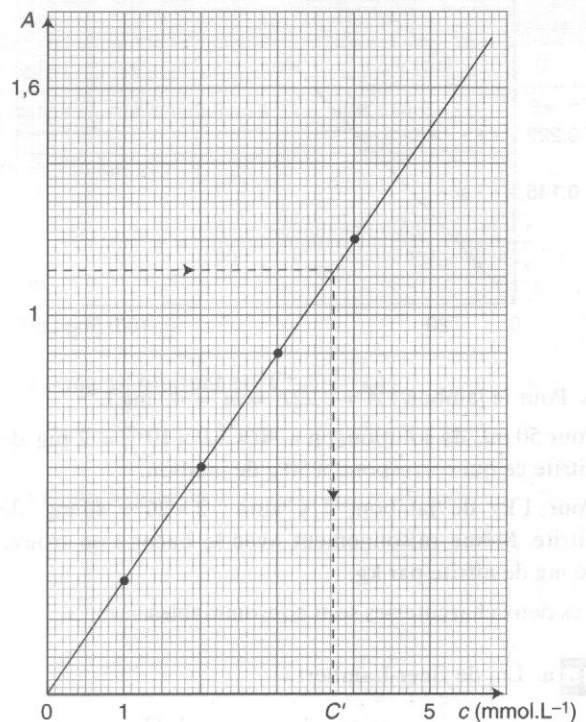
On lit $c_d = 6,8 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹.

$c_s = 50 \times c_d = 3,4 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Il faut diluer car l'absorbance de la solution à doser serait trop grande (saturation du spectrophotomètre).

12 a. $\lambda_{\max} = 400$ nm correspond au maximum d'absorption.

b.



c. $A = k \times c$ avec $k = \varepsilon \times \ell$.

$k = 304$ L.mol⁻¹ $\Rightarrow \varepsilon = \frac{k}{\ell} = 304$ L.mol⁻¹.cm⁻¹.

d. À 450 nm, la valeur de ε est supérieure à celle calculée à 400 nm. (Voir spectre d'absorption de l'exercice 17 page 82.)

e. Sur le graphique : poser $A' = 1,12$, $c' = 3,7$ mmol.L⁻¹.

13 a. $c = 1,0 \times 10^{-1} \times \frac{V_0}{50} = 2,0 \times 10^{-3} V_0$ (avec V_0 en mL).

b. $\varepsilon = 22$ L.mol⁻¹.cm⁻¹.

c. Sur le graphique, on lit $c' = 3,4 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

d. • Avec une cuve de longueur $\ell' = 2$ cm, on double l'absorbance. On arriverait alors à une absorbance

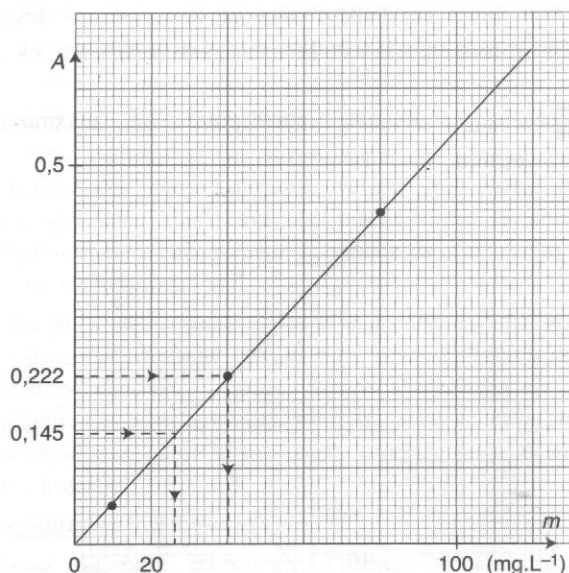
$A' = 2,2$ pour $V_0 = 25 \text{ mL}$. Le spectrophotomètre sera saturé.

• $A = k \times c$ avec $k = 22 \text{ L.mol}^{-1}$.

Donc

$$A_{\max} = k \times c_{\max} \Rightarrow c_{\max} = \frac{A_{\max}}{k} = 9,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

14 a.



b. Pour le jambon : $A = 0,222 \Rightarrow m = 40 \text{ mg.L}^{-1}$.

Pour 50 mL de solution, on a $40 \times 5,0 \times 10^{-2} = 2 \text{ mg}$ de nitrite ce qui correspond à 50 g de jambon.

Pour 1 kg de jambon, il y aura : $2 \times 20 = 40 \text{ mg}$ de nitrite. Même raisonnement avec le bacon : on trouve 26 mg de nitrite par kg.

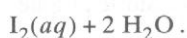
Les deux charcuteries sont consommables.

15 a. Loi de Beer-Lambert :

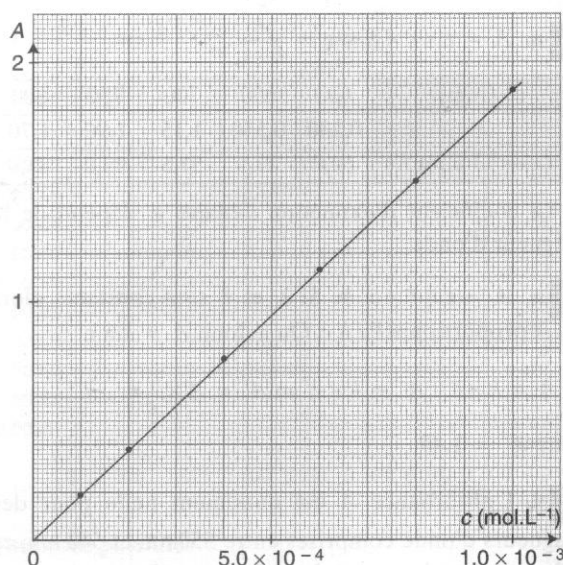
$$A = \varepsilon \times \ell \times c \text{ donc } \varepsilon = \frac{A}{\ell \times c} = \frac{1,32}{1,0 \times 1,0 \times 10^{-4}} = 1,3 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}.$$

b. $A' = \frac{A \times c'}{c} = \frac{1,32 \times 6,0 \times 10^{-5}}{1,0 \times 10^{-4}} = 0,78.$

16 1. $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow$



2. a.



b. $A = k \times c$ avec $k = 1,9 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}$.

c. La représentation graphique est une droite passant par l'origine. La loi de Beer-Lambert est vérifiée.

3. Il suffit de choisir 10 points sur la courbe $A = f(t)$, de déterminer l'absorbance A . Utiliser la courbe $A = f(c)$ pour trouver $[\text{I}_2(\text{aq})]$.

Tracer la courbe $[\text{I}_2(\text{aq})] = f(t)$.

4. a. $n_{\text{H}_2\text{O}_2}^i = 2,0 \times 10^{-3} \times 5,0 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}.$

$$n_{\text{I}^-}^i = 1,0 \times 10^{-2} \times 5,0 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

$$\left. \begin{aligned} k_{\text{H}_2\text{O}_2} &= \frac{1,0 \times 10^{-5}}{1} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \\ k_{\text{I}^-} &= \frac{5,0 \times 10^{-5}}{2} = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &k_{\text{H}_2\text{O}_2} < k_{\text{I}^-} \\ &\text{H}_2\text{O}_2 \text{ est le} \\ &\text{réactif limitant.} \end{aligned}$$

b. Réaction :



c. Le tableau montre que

$$x = n_{\text{I}_2} = [\text{I}_2] \times V = [\text{I}_2] \times 1,0 \times 10^{-2}.$$

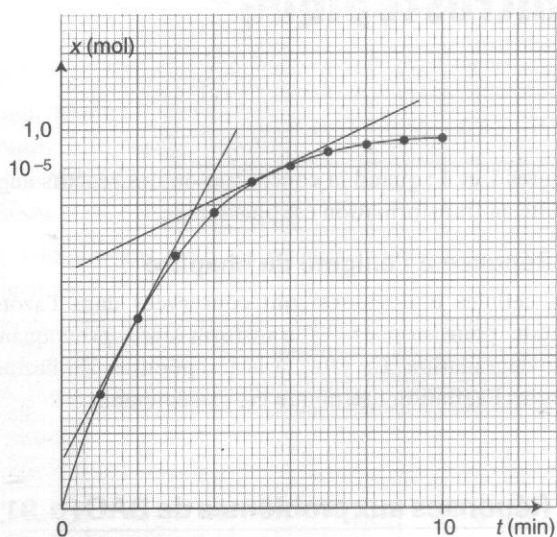
d. Utiliser la question **c** et la question **3** pour tracer $x = f(t)$.

e. $x_{\max} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}.$

Quand $t = t_{1/2}$, $x = \frac{x_{\max}}{2} = 0,50 \times 10^{-5} \text{ mol}.$

On lit $t_{1/2} = 2 \text{ minutes}.$

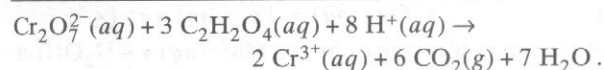
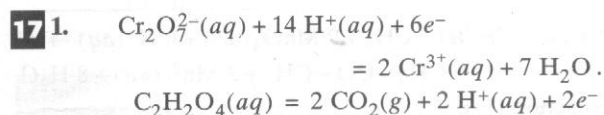
État	Avancement x (mol)	Quantité de H_2O_2 (mol)	Quantité de I^- (mol)	Quantité de I_2 (mol)
Initial	0	$1,0 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$	0
Instant t	x	$1,0 \times 10^{-5} - x$	$5,0 \times 10^{-5} - 2x$	$x = n_{\text{I}_2}$
Final	$x_{\max}$	$1,0 \times 10^{-5} - x_{\max} = 0$	$5,0 \times 10^{-5} - 2x_{\max}$	$x_{\max}$



f. $t = 2 \text{ min}$; $v = 2,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

$t = 6 \text{ min}$; $v = 4,7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

g. La vitesse de réaction diminue quand la réaction avance car la concentration des réactifs diminue.



2. a. Il faut se placer à $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$, maximum d'absorption pour que la détermination de la concentration soit la plus précise possible.

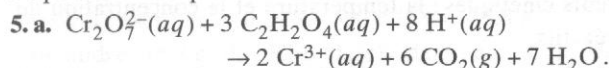
b. La solution absorbe dans le bleu-vert. La couleur complémentaire est l'orange, c'est donc la couleur de la solution.

3. a. Cette représentation permet de trouver $[\text{CrO}_7^{2-}]$ à partir de la valeur de l'absorbance.

b. La représentation graphique est une droite passant par l'origine.

$A = 120 \times [\text{CrO}_7^{2-}(\text{aq})]$ avec $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})]$ en mol.L^{-1} .

4. Il suffit, sur une dizaine de points, de repérer la valeur de A et de calculer $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})]$ à partir de l'équation de la question 3b.



État	Avance- ment x (mol)	Quantité de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ (mol)	Quantité de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (mol)	Quantité de $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ (mol)
Initial	0	$2,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-3}$	0
Instant t	x	$2,0 \times 10^{-4} - x$	$4,0 \times 10^{-3} - 3x$	$2x$

b. À l'instant t :

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{A}{120} = \frac{n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{V_{\text{total}}} = \frac{2,0 \times 10^{-4} - x}{2 \times 10^{-2}}$$

$$\text{d'où } x = \left(0,2 - \frac{A}{6}\right) \times 10^{-3}.$$

c. Le réactif limitant est $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$.

$$\text{Quant } t = t_{1/2}, x = \frac{x_{\text{max}}}{2} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

On lit sur le graphe $x = f(t)$, $t_{1/2} = 16 \text{ minutes}$.

1. Nos options pédagogiques

Dans la partie *Découvrir et Réfléchir*, nous proposons une simulation soit manuelle soit par ordinateur pour mettre en évidence, à l'échelle microscopique, deux facteurs cinétiques : la température et la concentration de réactifs.

Nous proposons un logiciel de simulation sous BASIC. Il permet d'étudier le cas d'une réaction totale (chapitre 5) et d'une réaction menant à un équilibre (chapitre 6). Il sera disponible sur le site NATHAN (<http://www.nathan.fr>) dès septembre.

Le mouvement brownien permet, de façon indirecte, de montrer l'agitation des entités chimiques constituant un fluide ; cette agitation, d'origine thermique dépend de la température : plus la température est élevée, plus l'agitation est grande.

L'aspect microscopique d'une transformation débute par l'aspect énergétique, déjà abordé en classe de Première S : une transformation chimique se fait par ruptures de liaisons dans les réactifs et créations de liaisons dans les produits. La première étape est endoénergétique, la seconde exoénergétique.

La transformation nécessite le franchissement d'un col énergétique correspondant à la rupture des liaisons dans les entités réactives.

C'est l'agitation thermique de ces entités qui va permettre ce franchissement ; elles possèdent de la vitesse donc de l'énergie cinétique. Lorsque cette énergie est suffisante, le choc est efficace. L'efficacité est liée à la température puisque la température augmente la vitesse.

Un calcul simplifié de la fréquence des chocs efficaces permet d'aborder l'aspect cinétique microscopique ; cette fréquence dépend de la vitesse des entités réactives donc de la température et du nombre d'entités réactives par unité de volume.

La vitesse d'une transformation est d'autant plus rapide que la fréquence des chocs efficaces est plus grande.

Les deux facteurs cinétiques : concentration des réactifs et température sont justifiés à l'échelle microscopique.

2. Découvrir et Réfléchir

Activité

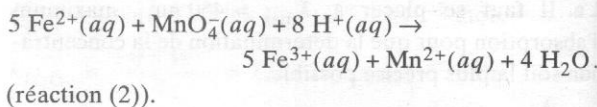
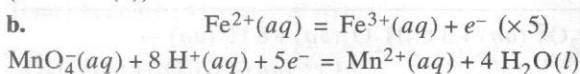
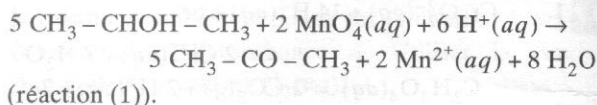
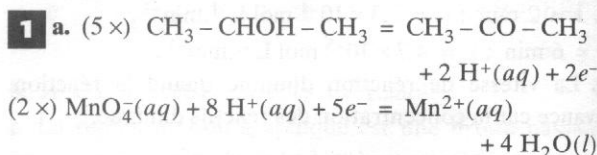
Figures 1 et 2 : quand la température diminue, la transformation est plus lente.

Figures 1 et 3 : quand la concentration des réactifs augmente, la transformation est plus rapide.

→ Réponse à l'énigme du chapitre

Les cellules biologiques sont conservées dans l'azote liquide pour stopper les transformations provoquant leur dégradation. En effet, à la température de l'azote liquide, l'agitation thermique est extrêmement faible.

3. Réponses aux problèmes de BAC (p. 91)



c. Uniquement avec les réactifs intéressants pour les calculs

État	Avancement x	Quantité de $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ (mol)	Quantité de $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ (mol)
Initial	0	$c'v'_{\text{éq}}$	$n_{\text{MnO}_4^-}$
Équivalence	$x_{\text{éq}}$	$c'v'_{\text{éq}} - 5x_{\text{éq}}$	$n_{\text{MnO}_4^-} - x_{\text{éq}}$

On a donc :

$$\left. \begin{aligned} c'v'_{\text{éq}} - 5x_{\text{éq}} &= 0 \\ n_{\text{MnO}_4^-} - x_{\text{éq}} &= 0 \end{aligned} \right\} n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{c'v'_{\text{éq}}}{5}$$

Voici le tableau des résultats :

Temps (min)	1	2	3	4
$v_{\text{éq}}$ (mL)	8,6	7,8	7,4	6,9
pour 10 mL dosés → MnO_4^- (mol)	0,86	0,78	0,74	0,69
pour 100 mL de mélange → MnO_4^- (mol)	8,6	7,8	7,4	6,9

	Temps (min)	6	10	15	20
	$v_{eq}(\text{mL})$	6,3	5,6	5,2	5,0
pour 10 mL dosés →	$\text{MnO}_4^- (\text{mol})$	0,63	0,56	0,52	0,50
pour 100 mL dosés →	$\text{MnO}_4^- (\text{mol})$	6,3	5,6	5,2	5,0

d. Uniquement avec les réactifs intéressants pour les calculs.

État	Avancement x (mol)	Quantité de MnO_4^- (mol)	Quantité de $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ (mol)
État initial	0	n_0	n'_0
Instant t	x	$n_0 - 2x = n_{\text{MnO}_4^-}$	$n'_0 - 5x$

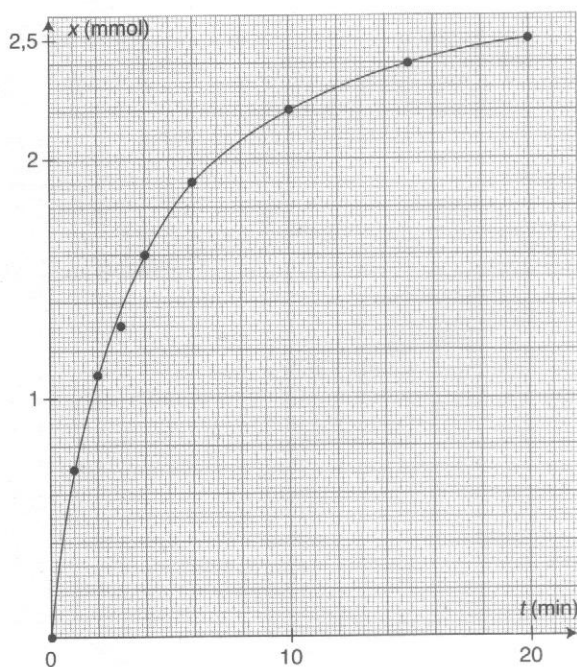
$$n_0 - 2x = n_{\text{MnO}_4^-} \Rightarrow x = \frac{n_0 - n_{\text{MnO}_4^-}}{2}$$

$$n_0 = 0,20 \times 50 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} = 10 \text{ mmol}$$

$$\text{donc } x = \frac{10 - n_{\text{MnO}_4^-}}{2} \text{ en mmol. D'où le tableau :}$$

t (min)	0	1	2	3	4	6	10	15	20
x (mol)	0	0,7	1,1	1,3	1,6	1,9	2,2	2,4	2,5

e.



f. • Quantité de matière initiale de MnO_4^- :

$$n_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$k_{\text{MnO}_4^-} = \frac{1,0 \times 10^{-2}}{2} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Quantité initiale de propan-2-ol :

$$n'_0 = \frac{1,0 \times 0,80}{64} = 1,25 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$k_{\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3} = \frac{1,25 \times 10^{-2}}{5} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Le réactif limitant est le propan-2-ol.

$$x_{\text{max}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

• Quand $t = t_{1/2}$, $x = \frac{x_{\text{max}}}{2} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol.}$

Sur le graphe, on lit : $t_{1/2} = 2,8 \text{ minutes.}$

g. • Solution de KMnO_4 :

$$\text{masse à peser : } m = 0,20 \times 0,500 \times 158 = 15,8 \text{ g.}$$

Dissoudre 15,8 g de $\text{KMnO}_4(s)$ dans une fiole de 500 mL, ajuster au trait de jauge.

• Solution de sulfate de fer (II) : masse à peser :

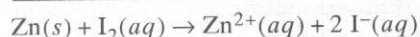
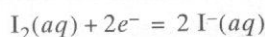
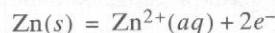
$$m' = 0,50 \times 0,500 \times 242$$

$$= 60,5 \text{ g.}$$

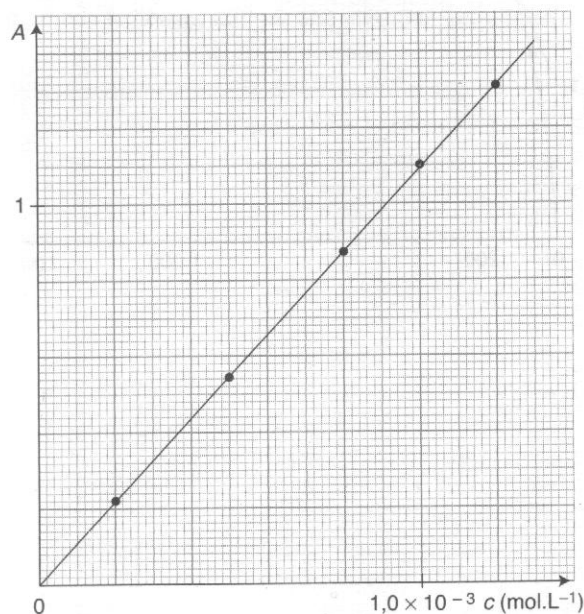
Même méthode que ci-dessus.

h. Équivalence : passage du rose à l'incolore.

2 1.



2. a.



b. La représentation graphique est une droite passant par l'origine : $A = k \times c$ soit $A = 1,1 \times 10^3 \times c$.

c. Cette représentation permet de déterminer la concentration du diiode connaissant l'absorbance A de la solution.

3. a. Utiliser la représentation de la question 2a et le tableau de la question 3.

b. Le mélange réactionnel a été dilué au $\frac{1}{20^{\text{ème}}}$, on a donc $[\text{I}_2]_{\text{mélange}} = [\text{I}_2]_{\text{diluée}} \times 20$.

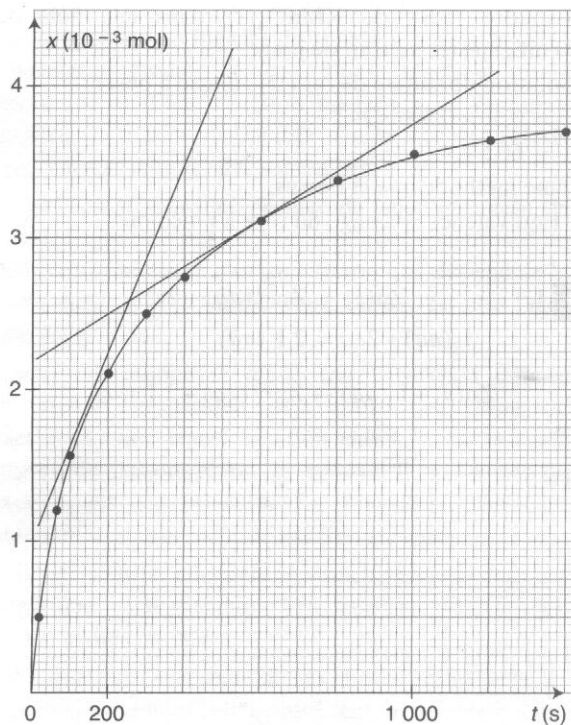
4. a. Réaction : $\text{Zn}(s) + \text{I}_2(aq) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + 2 \text{I}^-(aq)$.

État	Avancement x (mol)	Quantité de Zn (mol)	Quantité de I_2 (mol)	Quantité de Zn^{2+} (mol)	Quantité I^- (mol)
Initial	0	excès	$4,0 \times 10^{-3}$	0	0
Instant t	x	excès	$4,0 \times 10^{-3} - x$	x	$2x$

À l'instant t : $[\text{I}_2] = \frac{4,0 \times 10^{-3} - x}{0,200} = 2,0 \times 10^{-2} - 5x$

d'où $x = 4,0 \times 10^{-3} - \frac{[\text{I}_2]}{5}$.

b.



c. Quand $t = t_{1/2}$, $x = \frac{x_{\max}}{2}$. $x_{\max} = 4,0 \times 10^{-3}$ mol

donc $\frac{x_{\max}}{2} = 2,0 \times 10^{-3}$ mol.

Sur le graphe, on lit $t_{1/2} = 170$ s.

d. $t = 100$ s, $v = 5,4 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹.s⁻¹.

$t = 500$ s, $v = 2,7 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹.s⁻¹.

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

Il s'agit, dans cette partie, de faire découvrir qu'une transformation chimique n'est pas toujours totale. C'est une notion nouvelle car on a toujours considéré jusqu'à maintenant des transformations qui s'effectuent jusqu'à la disparition du réactif limitant. Cependant, des exemples de transformations limitées ont déjà été rencontrés au chapitre 1 (page 14) ainsi que des moyens permettant d'augmenter le rendement d'une transformation (page 16).

Les commentaires demandent de prendre les exemples dans le domaine des réactions acido-basiques et, puisque le pH sera l'une des grandeurs utilisées pour évaluer le taux d'avancement de la transformation, le professeur devra s'assurer que tous élèves savent manipuler la grandeur pH et la relier à la concentration molaire des ions H_3O^+ dans la solution considérée.

Une transformation n'est pas-totale parce que la réaction associée peut s'effectuer dans les deux sens. Il en résulte un formalisme nouveau consistant à placer le signe = entre les deux membres de l'équation ; de cette

manière, on ne présume en rien le sens dans lequel la transformation s'effectue lorsque l'état initial est connu. La notion d'équilibre chimique et son interprétation en termes cinétiques devront être acquises à la fin du chapitre 6.

La grande nouveauté du programme est le **quotient de réaction** ; le professeur devra bien faire comprendre que celui-ci prend une valeur déterminée dans des conditions déterminées : dans l'état initial, dans un état intermédiaire, dans l'état final qui est l'état d'équilibre. Et cette valeur dans l'état d'équilibre s'identifie à la **constante d'équilibre** associée à l'équation de la réaction. Le calcul de la valeur du quotient de réaction dans un état initial donné constituera un apprentissage fondamental pour la suite du *Cours*.

On traite enfin, dans cette partie, les titrages acido-basiques en notant qu'ils sont abordés dans un état d'esprit particulier : l'élève doit savoir comment repérer le point d'équivalence d'une courbe de titrage soit par une méthode logique soit par une méthode graphique.

Réactions s'effectuant dans les deux sens

1. Nos options pédagogiques

La rubrique *Découvrir et réfléchir* est centrée sur une première expérience spectaculaire et démonstrative qui devra être mise en marche au début de la leçon car elle nécessite environ 30 minutes.

Le *Cours* commence par des rappels sur les acides et les bases en théorie de Brønsted ainsi que sur les réactions acido-basiques. Toutes ces notions ont été vues en classe de Première S.

On aborde ensuite la notion de pH, celui-ci est défini, comme le demande le programme, par la formule :

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

dans laquelle $[\text{H}_3\text{O}^+]$ représente un nombre : le nombre qui mesure la concentration molaire des ions H_3O^+ dans la solution exprimée en mol.L^{-1} . Il ne semble pas utile à ce stade de mettre un indice à $[\text{H}_3\text{O}^+]$ car, d'une part, on n'envisage pas d'évolution de la solution et, d'autre part, la notion de système en équilibre n'a pas encore été envisagée.

Le fonctionnement du pH-mètre n'a pas à être décrit, cette année ; on le considère comme une « boîte noire » qui affiche le pH de la solution considérée. On trouvera des explications dans les savoir-faire expérimentaux (page 333). Les valeurs du pH affichées aux figures 2 et 3 sont difficilement lisibles ; elles sont très voisines de 2,0 et 3,4.

Il s'agit ensuite de montrer, par lecture du pH, que certaines transformations sont totales et d'autres limitées. La transformation associée à la réaction du chlorure d'hydrogène avec l'eau est totale. Le professeur pourra noter, pour lui-même, que la réaction d'autoprotolyse de l'eau n'entre pas en ligne de compte (elle apparaîtra au chapitre 8) et nous appliquons, sans le dire, la méthode de la réaction prépondérante. Corrélativement, les ions H_3O^+ résultant de cette réaction d'autoprotolyse de l'eau sont négligés devant ceux qui proviennent de la réaction des acides avec l'eau et cela est tout-à-fait licite dans ces solutions nettement acides.

La mesure du pH permet ensuite d'affirmer que la transformation associée à la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau n'est pas totale (avec les mêmes approximations que précédemment). Le taux d'avancement final (4 %) permet d'associer un nombre à l'avancement de la réaction.

Nous avons pris le parti d'utiliser (avec modération) les expressions *acide fort* et *acide faible* qui ne figurent ni dans le programme ni dans les commentaires et d'indiquer les formules suivantes.

- $\text{pH} = -\log_{10}c$ pour une solution d'acide fort ;
- $\text{pH} > -\log_{10}c$ pour une solution d'acide faible.

C'est encore la mesure du pH qui nous permet d'affirmer qu'une réaction peut s'effectuer dans les deux sens. La réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau est « déplacée » :

– dans le sens direct (c'est-à-dire de gauche à droite) quand on ajoute de l'acide éthanoïque (de l'acide éthanoïque pur – glacial – pour que le volume reste sensiblement inchangé) ;

– dans le sens inverse (c'est-à-dire de droite à gauche) quand on ajoute de l'éthanoate de sodium solide.

Nous donnons à une telle réaction le nom de *réaction réversible* bien que l'expression ne figure pas dans le programme.

Pour représenter une telle réaction, on choisit d'utiliser, entre les deux membres, le signe = ; celui-ci indique que l'équation permet de faire un bilan de matière et de charge (équation « équilibrée » selon l'ancien langage) et que la réaction ainsi modélisée peut s'effectuer dans un sens ou dans l'autre selon les conditions initiales.

Le chapitre se termine par une question importante : qu'est-ce qu'un système chimique en équilibre ? Nous le définissons comme un état du système où les concentrations des constituants demeurent constantes au cours du temps. En conséquence, le taux d'avancement final d'une transformation non totale apparaît comme étant le quotient de l'avancement final x_f (obtenu dans l'état d'équilibre) par l'avancement maximal x_m . Enfin, comme le demande le programme, nous donnons une interprétation cinétique de l'état d'équilibre : existence de deux réactions s'effectuant dans des sens inverses et avec la même vitesse.

L'étude de documents porte sur une réaction réversible de la chimie industrielle : la synthèse de l'ammoniac. Le professeur pourra insister sur le fait qu'il s'agit d'une réaction en phase gazeuse alors que tous les exemples étudiés se situent en solution aqueuse. Le but est essentiellement de montrer l'existence d'un état d'équilibre et de calculer le taux d'avancement final théorique : 60 % (si on laisse la réaction aller à son terme). On précise les conditions industrielles pour mettre en évidence le taux d'avancement final dans les conditions de fonctionnement du réacteur : 22 % et la nécessité du recyclage des réactifs non transformés. Le professeur pourra ajouter, s'il le désire, que l'usine AZF de Toulouse qui a explosé en 2001 effectuait les opérations suivantes :

- production d'ammoniac selon les méthodes exposées ;
- transformation d'une partie de cet ammoniac en acide nitrique HNO_3 ;

– production de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 par réaction acido-basique entre l'acide nitrique et l'ammoniac. Le nitrate d'ammonium est l'engrais le plus utilisé en France ; il est commercialisé sous le nom d'ammonitrate.

Ce composé, si la température dépasse une certaine limite, devient explosif. On connaissait déjà les explosions de bateaux chargés d'engrais à Brest et au Texas. La catastrophe de Toulouse est due à l'explosion d'environ 300 tonnes de nitrate d'ammonium dont la cause ne semble pas avoir été découverte.

2. Découvrir et Réfléchir

Activité 1 : Réactions possibles dans les deux sens

• Première expérience

1.2.3. Dans l'état initial

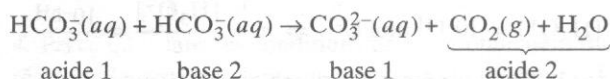
– Le ballon contient une solution d'hydrogénocarbonate de sodium $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ dont le pH est voisin de 8,3 ; le domaine de virage de la phénolphthaléine étant 8,2-10,0, celle-ci est très légèrement rose ;

– le verre contient une solution de carbonate de sodium $2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ dont le pH est environ 11-12 ; la phénolphthaléine est donc rouge violacé.

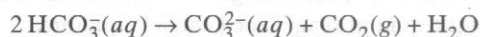
Par chauffage à l'ébullition, les couleurs s'inversent dans le ballon et le verre.

Interprétation

– Dans le ballon, il s'effectue une réaction acido-basique entre les ions hydrogénocarbonate agissant comme un acide et les ions hydrogénocarbonate agissant comme une base.

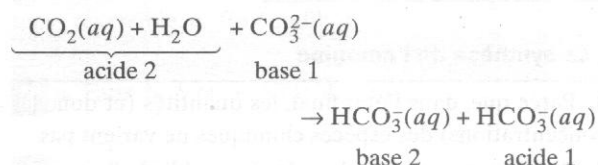


ou



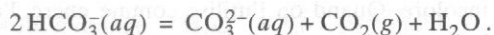
Il se dégage du dioxyde de carbone (acide en solution) qui va barboter dans la solution d'ions carbonate (base contenue dans le verre).

– Dans le verre, il se produit encore une réaction acido-basique d'équation :



La réaction modélisée par cette équation est la réaction inverse de celle qui s'effectue dans le ballon.

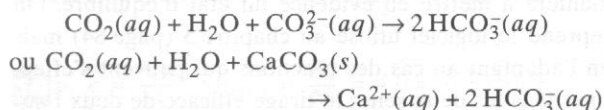
– On met donc en évidence la réaction réversible d'équation :



qui, selon les conditions s'effectue dans un sens ou dans l'autre.

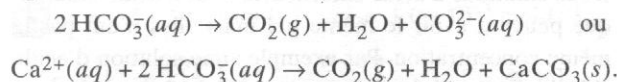
4. Pour vérifier la nature du gaz dégagé, on pourrait le faire barboter dans un verre contenant de l'eau de chaux et constater son trouble (puis la disparition de ce trouble en poursuivant le dégagement, par formation d'hydrogénocarbonate de calcium soluble).

5. La réaction d'équation :



explique la mise en solution du calcaire (carbonate de calcium insoluble) sous forme d'hydrogénocarbonate de calcium (soluble). Cela justifie la formation des fissures, des grottes, des cavernes en pays calcaire et la progression dans le sol d'une eau contenant de l'hydrogénocarbonate de calcium en solution.

Lors d'un suintement de cette eau (au plafond d'une grotte) ou de la chute de gouttes d'eau (sur le sol d'une grotte), c'est la réaction inverse qui s'effectue ; son équation s'écrit :



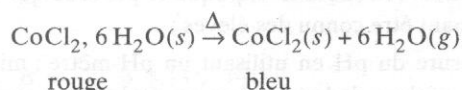
Cette réaction est déplacée de gauche à droite parce que le dioxyde de carbone sort du milieu réactionnel ; pour une goutte restant au plafond d'une grotte, les courants d'air font sortir le dioxyde de carbone de la solution et pour une goutte tombant sur le sol, c'est le choc qui entraîne le départ du dioxyde de carbone. Le résultat est un dépôt de carbonate de calcium (insoluble) qui permet la croissance des stalactites (au plafond des grottes) et des stalagmites (sur le plancher des grottes).

Cette croissance est très lente : de 1 à 10 mm par siècle selon la localisation des grottes.

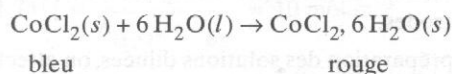
• Deuxième expérience

Le chlorure de cobalt (II) hydraté $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est rouge ; le chlorure de cobalt (II) anhydre CoCl_2 est bleu.

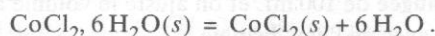
1. Déshydratation du chlorure de cobalt (II) hydraté :



Hydratation du chlorure de cobalt (II) anhydre :



On peut écrire l'équation de la réaction réversible :



2. La solution diluée de chlorure de cobalt est d'une couleur rouge extrêmement pâle c'est-à-dire pratiquement incolore. Quand on l'utilise comme encre, l'écriture n'apparaît pratiquement pas.

Le chauffage du papier (sur une plaque chauffante par exemple) produit la déshydratation du chlorure de cobalt et fait apparaître des traces bleues ; l'écriture devient alors lisible.

Activité 2 : Réaliser des simulations

L'activité 2 propose d'effectuer des simulations de manière à mettre en évidence un état d'équilibre. On reprend le logiciel utilisé au chapitre 5 (page 84) mais en l'adaptant au cas des réactions qui peuvent s'effectuer dans les deux sens : le tirage efficace de deux boules jaunes correspond à une réaction s'effectuant en sens inverses et, donc, s'accompagne de l'introduction d'une boule rouge et d'une boule bleue. Selon les conditions imposées, l'état d'équilibre apparaît de différentes manières, parfois de manière étonnante.

Le logiciel peut être téléchargé sur le site :

<http://www.nathan.fr>

→ Réponse à l'énigme du chapitre

Deux solutions d'acide chlorhydrique et d'acide éthanóïque peuvent avoir le même pH mais elles n'ont pas la même concentration. Par exemple : une solution d'acide chlorhydrique de concentration $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution d'acide éthanóïque de concentration $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ont le même pH : 3,9.

3. Activité expérimentale

Avancement final de réactions acido-basiques

Le but de ce TP est de faire la différence entre un acide fort (acide chlorhydrique) et un acide faible (acide éthanóïque) et d'apprendre à calculer le taux d'avancement final de la réaction d'un acide faible avec l'eau.

De plus, on trouvera ici l'occasion de familiariser les élèves avec deux opérations usuelles de la chimie :

– la dilution d'une solution pour obtenir un volume déterminé d'une solution de concentration donnée ; la RÉFLEXION PRÉALABLE explique le procédé qui devra maintenant être connu des élèves ;

– la mesure du pH en utilisant un pH-mètre : mise en marche, réglage de la température, étalonnage avec une (ou deux) solution(s) de pH connu, prise du pH, rinçage des électrodes...

Pour la préparation des solutions diluées, on effectue un prélèvement à la pipette jaugée que l'on introduit dans la fiole jaugée de 100 mL et on ajuste le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Les volumes à prélever sont :

- pour la solution S_1 : 10 mL de la solution S_0 ;
- pour la solution S_2 : 5,0 mL de la solution S_0 ;
- pour la solution S_3 : 10 mL de la solution S_1 ;
- pour la solution S_4 : 5,0 mL de la solution S_1 ;
- pour la solution S_5 : 10 mL de la solution S_3 .

On retrouve exactement les mêmes opérations pour la préparation des solutions $S'_1, S'_2 \dots$

Les tableaux demandés sont, approximativement, les suivants.

• Acide chlorhydrique

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Concentration $c \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
pH	2,0	2,3	3,0	3,3	4,0
$-\log_{10} c$	2,0	2,3	3,0	3,3	4,0

• Acide éthanóïque

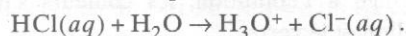
Solution	S'_1	S'_2	S'_3	S'_4	S'_5
Concentration $c \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
pH	3,4	3,5	3,9	4,0	4,4
$-\log_{10} c$	2,0	2,3	3,0	3,3	4,0

→ Réponses aux questions

1. Pour l'acide chlorhydrique (acide fort) :

$$\text{pH} = -\log_{10} c \quad \text{ou} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = c.$$

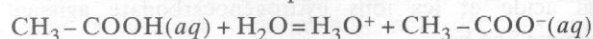
La transformation correspondant à la réaction de HCl avec l'eau est totale. L'équation s'écrit :



2. Cette même relation n'existe pas avec l'acide éthanóïque :

$$\text{pH} > -\log_{10} c \quad \text{ou} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] < c.$$

3. La transformation n'est pas totale. On écrit :



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c}.$$

Valeurs de τ : 4,0 % ; 6,3 % ; 13 % ; 20 % ; 40 %.

τ représente le pourcentage des molécules d'acide éthanóïque qui ont réagi avec l'eau à l'équilibre.

4. Le taux d'avancement final τ augmente avec la dilution de la solution.

4. Étude de documents

La synthèse de l'ammoniac

1. Parce que, dans l'état final, les quantités (et donc les concentrations) des espèces chimiques ne varient pas.

2. Pendant une durée donnée, la quantité de matière d'ammoniac formé par la réaction dans le sens direct est égale à la quantité de matière d'ammoniac détruit par la réaction dans le sens inverse.

3.

$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$			
État initial (mol)	100	300	0
État... (mol)	$100 - x$	$300 - 3x$	$2x$
État final	40	120	120

Si x_f est l'avancement dans l'état final :

$$100 - x_f = 40 \Rightarrow x_f = 60 \text{ mol.}$$

$$x_m = 100 \text{ mol} \Rightarrow \tau = \frac{x_f}{x_m} = \frac{60}{100} = 60 \text{ \%}.$$

Ce taux d'avancement final peut aussi être calculé par :

$$\bullet \tau = \frac{\text{quantité d'ammoniac obtenue}}{\text{quantité d'ammoniac qui serait obtenue si la transformation était totale}}$$

$$\tau = \frac{120}{200} = 60 \text{ \%};$$

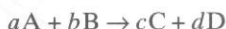
$$\bullet \tau = \frac{\text{quantité de diazote qui a réagi}}{\text{quantité de diazote qui aurait réagi si la transformation était totale}}$$

$$\tau = \frac{100 - 40}{100} = 60 \text{ \%};$$

$$\bullet \tau = \frac{\text{quantité de dihydrogène qui a réagi}}{\text{quantité de dihydrogène qui aurait réagi si la transformation était totale}}$$

$$\tau = \frac{300 - 120}{300} = 60 \text{ \%}.$$

Les calculs sont en relation avec la formule donnant l'avancement x pour la réaction d'équation :



$$x = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d} = \frac{n_A^i - n_A}{a} = \frac{n_B^i - n_B}{b}.$$

4. Parce que, dans les conditions de fonctionnement du réacteur, le système chimique traversant le réacteur n'a pas le temps d'atteindre l'état d'équilibre.

5. Réponses aux exercices

1 a. Fournir ; proton ; capter ; proton. b. Petit ; grande. c. Fort ; totale ; faible ; totale. d. Les deux sens ; réversible. e. En équilibre.

2 a. Faux. b. Vrai. c. Vrai. d. Faux.

3 a. n. b. Faible. c. 10 %.

6 $[H_3O^+] = 10^{-2,8} \approx 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

7 $pH = -\log_{10} 1,2 \times 10^{-3} \approx 2,9$.

8 • Jus d'orange : $[H_3O^+] \approx 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

• Jus de citron : $[H_3O^+] \approx 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le jus de citron est la solution la plus acide.

9 Solution A : $pH = 3,8$;

Solution B : $[H_3O^+] = 5,0 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$;

Solution C : $[H_3O^+] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;

Solution D : $pH = 7,8$.

Solutions acides : A et C ; solutions basiques : B et D.

10 a. $c = \frac{n_{HCl}}{V}$; $n_{HCl} = \frac{1,0}{25} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$;

$$c = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

b. $pH = -\log_{10} c = 1,4$ (acide fort).

c. Solution diluée : $c' = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$cV = c'V' \Rightarrow V = \frac{c'}{c} V' = \frac{2,0 \times 10^{-3}}{4,0 \times 10^{-2}} \times 200 = 10 \text{ mL}.$$

10 mL de la solution initiale dans une fiole jaugée de 200 mL et ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée.

11 $c = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $c' = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$cV = c'V' \Rightarrow V = \frac{c'}{c} V' = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{2,5 \times 10^{-3}} \times 100 = 40 \text{ mL}.$$

40 mL de la solution initiale (mesurés avec la pipette jaugée de 20 mL ; deux prélèvements) dans une fiole jaugée de 100 mL et ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée.

12 a. $c = \frac{c_0 V_0}{V_0 + V}$; $S_1 : 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;

$S_2 : 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $S_3 : 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

b. 2,0 ; 2,3 ; 2,6 ; 2,9. Le pH augmente (dilution).

c. $HCl(aq) + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-(aq)$. 100 %.

13 a. $c = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. b. $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ soit 0,25 L. c. $\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \times c = 8,5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

14 $\sigma = 4,3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

15 a. $\sigma = \frac{G\ell}{S} = 0,43 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

$$b. [H_3O^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Br^-}} = 10 \text{ mol.m}^{-3} \\ = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

c. $[H_3O^+] = c$; $\tau = 100 \text{ \%}$; acide fort.

d. $HBr(aq) + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Br^-(aq)$.

16 a. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = c$,
acide fort ; $\text{HA}(aq) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-(aq)$; 100 %.

b. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] < c$, acide
faible ; $\text{HA}'(aq) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}'^-(aq)$; 10 %.

17 a. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < c_1$. La transfor-
mation associée à la réaction n'est pas totale.

b. $\text{HF}(aq) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-(aq)$. **c.** $\tau = 26 \%$.

18 a. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} < c$; acide faible.

b. $\text{CH}_3 - \text{COOH}(aq) + \text{H}_2\text{O} =$
 $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3 - \text{COO}^-(aq)$.

c. 6,3 %.

19 a. $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3 - \text{COO}^-}} = 0,18 \text{ mol.m}^{-3}$
 $= 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

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

c. $\text{CH}_3 - \text{COOH}(aq) + \text{H}_2\text{O} =$
 $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3 - \text{COO}^-(aq)$.

d. $\tau = 9,0 \%$.

20 a. $3,2 \times 10^{-4}$; $1,3 \times 10^{-4}$; $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

b. Acide faible car $[\text{H}_3\text{O}^+] < c$.

c. $\text{CH}_3 - \text{COOH}(aq) + \text{H}_2\text{O} =$
 $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3 - \text{COO}^-(aq)$.

d. 6,4 % ; 13 % ; 40 % . **e.** Il augmente. **f.** Concentra-
tion tendant vers zéro ou dilution infinie.

21 • Le pH d'une solution d'acide faible a une valeur
plus élevée que le pH d'une solution d'acide fort de
même concentration.

• $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} < c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

• $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = 12,6 \%$.

• Un acide est faible si la transformation associée à sa
réaction avec l'eau n'est pas totale.

• $\text{HA}(aq) + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+$.

22 a. $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;

$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

b. $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = c$; acide fort ;
 $\text{HCl}(aq) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-(aq)$.

c. $\text{CH}_3 - \text{COOH}(aq) + \text{H}_2\text{O} =$
 $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3 - \text{COO}^-(aq)$.

$\tau = 5,0 \%$; acide faible.

23 a. NH_4^+ (ion ammonium) / NH_3 (ammoniac).

b. $\text{NH}_4^+(aq) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3(aq)$.

c. Transformation limitée (NH_4^+ est un acide faible).

d. $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = \frac{7,9 \times 10^{-6}}{1,0 \times 10^{-1}} = 7,9 \times 10^{-5} \approx 0,008 \%$.

e. $\text{NH}_4^+(aq) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3(aq)$.

24 a. $\text{CH}_3 - \text{COOH}(aq) + \text{H}_2\text{O} =$
 $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3 - \text{COO}^-(aq)$.

b. $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3 - \text{COO}^-}} = \frac{\sigma}{3,9 \times 10^{-2}}$

et $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c}$.

• Valeurs de H_3O^+ : $1,2 \times 10^{-3}$; $4,0 \times 10^{-4}$;
 $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (attention ; la formule donne
 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en mol.m^{-3}).

• Valeurs du taux d'avancement final : 1,2 % ; 4,0 % ; 12 %.

c. τ augmente quand la concentration de la solution
diminue.

25 a. $n = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ soit 0,61 g ($M = 122 \text{ g.mol}^{-1}$).

b. Définitions ; $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-$.

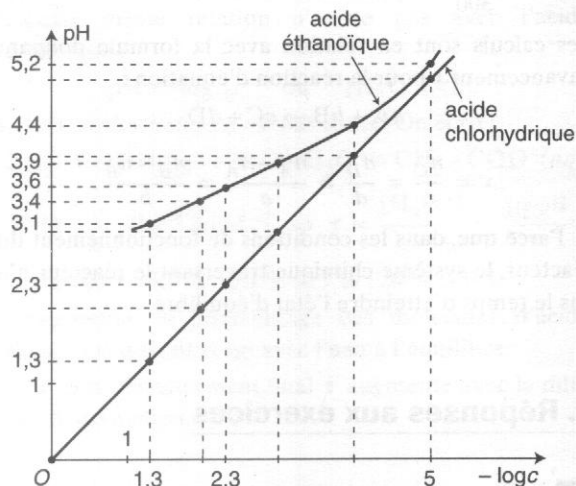
c. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} < c$. Donc : transfor-
mation limitée. $\tau = 7,9 \%$.

26 1. $c' = \frac{c}{2}$; dilution au demi. Introduire 25 mL de

la solution initiale dans la fiole jaugée de 50 mL et ajus-
ter au trait de jauge avec de l'eau distillée.

2. a. Valeurs de $-\log c$: 1,3 ; 2,0 ; 2,3 ; 3,0 ; 4,0 ; 5,0.

b.



c. Courbe de l'acide chlorhydrique : elle coïncide avec
la première bissectrice ; donc : $\text{pH} = -\log c$ ou
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = c$. Acide fort. $\text{pH} = -\log 5,0 \times 10^{-4} = 3,3$.

d. Courbe de l'acide éthanoïque : $\text{pH} > -\log c$ ou
 $[\text{H}_3\text{O}^+] < c$.

3. • $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

$\text{pH} = 3,4 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3 - \text{COO}^-]$
 $= 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

et $[\text{CH}_3 - \text{COOH}] = c - [\text{CH}_3 - \text{COO}^-]$
 $= 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

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

$$\text{pH} = 4,4 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3 - \text{COO}^-] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{et } [\text{CH}_3 - \text{COOH}] = c - [\text{CH}_3 - \text{COO}^-] = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

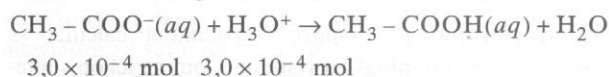
$$4. \tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} ; \tau = 4,0 \% \text{ et } 60 \%.$$

5. Sa transformation par réaction avec l'eau est de plus en plus avancée.

$$27 \text{ 1. } c_1 = 10^{-1,7} \approx 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

2. a. Pas de réaction (Cl^- et Na^+ n'ont aucun caractère acido-basique). Le pH varie à cause de la dilution ; la concentration des ions H_3O^+ est divisée par 2 et devient égale à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; d'où $\text{pH} = 2,0$.

b. La solution introduite contient la base $\text{CH}_3 - \text{COO}^-(aq)$ qui réagit avec les ions H_3O^+ ; d'où diminution de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et augmentation du pH.



La réaction est quasi-totale et les réactifs sont mis en présence mole à mole. On obtient donc une solution d'acide éthanoïque de concentration :

$$c = \frac{3,0 \times 10^{-4}}{30 \times 10^{-3}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

L'exercice 26 nous donne le pH d'une telle solution : 3,4. Il n'est pas possible dans l'avancement actuel du programme de calculer cette valeur.

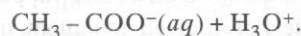


$$\text{b. } n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-2,9} \approx 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

$$\text{c. } n_{\text{HCl}} = \frac{V}{V_m} \Rightarrow V \approx 30 \text{ mL}.$$

$$2. \text{ a. } n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol} < 0,10 \text{ mol}. \text{ L'acide étha-}$$

noïque est un acide faible. $\tau = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c} = 1,3 \%.$



3. a. Introduire 10 mL de la solution de concentration c_1 (ou 25 mL) prélevés avec la pipette jaugée dans la fiole jaugée de 100 mL (ou de 250 mL) et ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée.

$$\text{b. } [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} ; \tau = 4,0 \%.$$

$$n_2 = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

$$n_1 = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 10^{-2,9} \times 0,01 = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol (on a prélevé 10 mL)}.$$

$n_2 > n_1$: la dilution augmente l'ionisation de l'acide éthanoïque.

c. Acide chlorhydrique :

$$\text{pH}_2 = -\log \frac{c_1}{10} = -\log c_1 + \log 10$$

$$= \text{pH}_1 + 1 = 1,9 + 1 = 2,9$$

1. Nos options pédagogiques

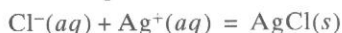
Ce chapitre est consacré à l'état d'équilibre d'un système chimique et à sa caractérisation par la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction mise en jeu.

La photo d'ouverture rappelle le caractère inaltérable de l'or tout en indiquant que cette qualité peut être mise en défaut si l'oxydation de l'or est couplée avec une réaction présentant une constante d'équilibre très élevée. Il est ainsi fait allusion aux réactions de complexation par les ions $\text{Cl}^-(aq)$ ou $\text{CN}^-(aq)$ qui en abaissant le potentiel d'oxydoréduction des couples $\text{Au}^{3+}(aq)/\text{Au}(s)$ ou $\text{Au}^+(aq)/\text{Au}(s)$ rendent possible son oxydation. Ce thème sera repris dans la rubrique *Étude de documents*.

La rubrique *Découvrir et réfléchir* se propose, à partir d'expériences de rétrogradation de solubilité par effet d'ion commun, de suggérer l'existence d'une relation entre les concentrations des ions participant à la formation d'un précipité, ici le chlorure de plomb. On notera qu'il s'agit d'un équilibre hétérogène et que la relation (celle du produit de solubilité) cesse d'être valable si le solide disparaît entièrement.

Le premier paragraphe concerne une notion nouvelle importante : le quotient de réaction. On le définit ici uniquement pour des solutions aqueuses supposées diluées (pour que l'activité du solvant puisse être considérée comme égale à 1) ; cela nécessitera une adaptation lorsqu'on le généralisera à un mélange homogène de liquides au chapitre 15 à propos de l'estérification. La notion d'activité n'étant pas au programme, les termes figurant dans l'expression du quotient de réaction sont présentés comme étant les valeurs numériques des concentrations (celles-ci étant exprimées en mol.L^{-1}). Pour pouvoir étendre cette notion au cas des solutions hétérogènes, on traduit l'activité égale à l'unité d'un corps solide pur en affirmant que seules les espèces dissoutes interviennent dans l'expression de Q_r .

Nous avons tenu à signaler d'emblée que si l'on inverse les deux membres de l'équation de la réaction, le quotient de réaction est remplacé par son inverse. Ceci permet alors de définir éventuellement un quotient de réaction associé à une réaction de précipitation. Sinon l'élève ne comprendrait pas pourquoi le quotient de réaction associé à l'équation :



s'écrit :

$$Q_r = \frac{1}{[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]}$$

alors qu'il n'éprouve aucune difficulté à exprimer le quotient de réaction associé à l'équation de la mise en solution d'un composé ionique. C'est ainsi que pour la mise en solution du chlorure d'argent :



il écrit tout naturellement $Q_r = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$.

On retiendra de tout ceci que l'expression « ne pas figurer dans le quotient de réaction » s'applique aux espèces dont l'activité est considérée comme égale à 1.

Il convient de bien insister sur le fait que le quotient de réaction est attaché à une équation de réaction donnée pour un état déterminé du système chimique considéré.

- Nous verrons au chapitre 10 comment calculer sa valeur dans l'état initial du système. Comme ici on s'intéresse à l'état d'équilibre, on étudie au paragraphe 2 comment on peut déterminer expérimentalement un quotient de réaction dans l'état d'équilibre à partir d'une mesure conductimétrique réalisée sur une solution d'acide éthanique de concentration donnée.

Nous avons jugé utile de faire précéder cette étude expérimentale de quelques rappels des notions de conductimétrie déjà présentées en Première. Ces rappels permettent d'exploiter le résultat de la mesure expérimentale en reliant la conductivité mesurée à la concentration des ions produits par la réaction de l'acide éthanique avec l'eau (réaction vue au chapitre précédent et connue pour conduire à un état d'équilibre). Le calcul du quotient de réaction dans l'état d'équilibre en découle immédiatement.

- Le paragraphe 3 est consacré à la constante d'équilibre. Il s'agit de montrer expérimentalement que le quotient de réaction prend, dans l'état d'équilibre d'un système, une valeur déterminée, indépendante de la composition initiale. Pour ce faire il suffit de généraliser l'étude expérimentale précédente à des solutions d'acide éthanique de diverses concentrations. On constate effectivement que le quotient de réaction demeure sensiblement constant.

Cette invariance du quotient de réaction est généralisée à toute réaction en précisant bien que la constante d'équilibre ne dépend que de la température. Elle ne dépend pas de la composition initiale du système, laquelle influe, en revanche, sur le taux d'avancement à l'équilibre. Nous démontrons ceci en déterminant le taux d'avancement final (donc à l'équilibre) relatif aux solutions d'acide éthanique de diverses concentrations étudiées précédemment. On constate alors que ce taux d'avancement croît avec la dilution (résultat bien connu

pour les acides faibles, mais que les élèves découvrent ici).

Nous concluons le chapitre en montrant l'influence de la valeur de la constante d'équilibre sur le taux d'avancement. L'étude porte sur une réaction d'équation simple (où tous les nombres stœchiométriques sont égaux à 1, comme dans les réactions acido-basiques du programme, et pour laquelle les réactifs sont pris dans les proportions stœchiométriques). On établit alors aisément que le taux d'avancement est donné par

$$\tau = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}. \text{ Nous donnons les résultats sous forme}$$

d'un tableau indiquant les valeurs du taux d'avancement pour des constantes K correspondant à des puissances de 10 successives. On retiendra que pour $K > 10^4$, on peut considérer la transformation associée comme quasi totale ($\tau > 99\%$). Mais on n'oubliera pas de signaler que l'on peut très bien avoir une transformation quasi totale avec une constante K nettement inférieure ; il suffit de prendre un large excès de l'un des réactifs (cf. chapitre 10 : Exercices n°s 14 et 15).

2. Découvrir et Réfléchir

→ Réponse à l'énigme du chapitre

C'est l'iodure d'argent AgI qui précipite le premier. Le

$$\text{précipité AgI apparaît dès que } [\text{Ag}^+]_2 \geq \frac{K_2}{[\text{Cl}^-]} = \frac{10^{-16}}{[\text{Cl}^-]}$$

alors que le précipité AgCl apparaît pour

$$[\text{Ag}^+]_1 \geq \frac{K_1}{[\text{Cl}^-]} = \frac{10^{-10}}{[\text{Cl}^-]}.$$

On a bien $[\text{Ag}^+]_2 < [\text{Ag}^+]_1$.

3. Activité expérimentale

Détermination conductimétrique d'une constante d'équilibre

→ Protocole expérimental

La manipulation proposée reprend l'étude conductimétrique vue en Cours en la généralisant à des solutions de divers acides de même concentration.

L'objectif est de déterminer la constante d'équilibre associée à la réaction de ces acides avec l'eau ainsi que le taux d'avancement à l'équilibre.

Cette étude peut ainsi servir de préambule au chapitre suivant où sera définie la constante d'acidité d'un couple acide/base. Elle permet également à l'élève de renouer avec la pratique de la conductimétrie déjà vue

en classe de Première. Dans cette optique, la détermination de la constante de la cellule constitue un exercice profitable.

→ Réponses aux questions

1. Tableau d'évolution du système (en quantité de matière)

Équation	$\text{RCOOH}(aq) + \text{H}_2\text{O} = \text{RCOO}^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+$			
État initial	n	–	0	0
État final	$n - x_f$	–	x_f	x_f

2. Le bilan en concentration s'obtient en divisant par le volume V de la solution et en tenant compte des relations $n = c \times V$ et $x_f = \tau n$. Le tableau d'évolution en concentrations s'écrit donc :

Équation	$\text{RCOOH}(aq) + \text{H}_2\text{O} = \text{RCOO}^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+$			
État initial	c	–	0	0
État final	$c(1 - \tau)$	–	$c\tau$	$c\tau$

$$\text{On a donc } \tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c}.$$

3. Pour chacune des réactions étudiées, on calcule les concentrations des espèces ioniques produites dans l'état final (donc l'état d'équilibre) :

$$[\text{R} - \text{COO}^-(aq)]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{R} - \text{COO}^-}}$$

(résultat en mol.m^{-3}).

Les concentrations en mol.L^{-1} sont donc :

$$[\text{CH}_3 - \text{COO}^-(aq)]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{39,09} \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H} - \text{COO}^-(aq)]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{40,46} \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-(aq)]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{38,23} \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

4. Le taux d'avancement final s'obtient en multipliant les valeurs précédentes par 100 puisque

$$\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c} = \frac{[\text{R} - \text{COO}^-(aq)]_{\text{éq}}}{c}$$

(avec $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

5. La constante d'équilibre K se calcule à l'aide de la relation

$$K = \frac{c\tau \times c\tau}{c(1 - \tau)} = \frac{c\tau^2}{1 - \tau}.$$

On obtient des valeurs proches respectivement de $1,7 \times 10^{-5}$, $6,3 \times 10^{-5}$ et $1,7 \times 10^{-4}$ pour les acides éthanoïque, benzoïque et méthanoïque.

La réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau est la plus avancée ; celle de l'acide éthanoïque avec l'eau est la moins avancée.

4. Étude de document

L'or peut-il être oxydé ?

Les deux documents présentés sont relatifs à l'oxydation de l'or, soit par l'acide nitrique à l'état d'ion $\text{Au}^{3+}(\text{aq})$, soit par le dioxygène de l'air à l'état d'ion $\text{Au}^+(\text{aq})$. Dans l'un comme dans l'autre cas, les constantes d'équilibre associées aux équations des réactions correspondantes sont extrêmement petites, de sorte que l'évolution du système dans le sens direct n'est pas perceptible. En revanche, en opérant en présence d'ions $\text{Cl}^-(\text{aq})$ dans le premier cas, ou d'ions $\text{CN}^-(\text{aq})$ dans le second cas, on couple les réactions précédentes avec des réactions de complexation dont les constantes d'équilibre sont très grandes. On réalise ainsi un déplacement de l'état d'équilibre dans le sens direct pour que la transformation se produise effectivement avec l'eau régale (que l'on prend en excès pour déplacer davantage l'équilibre) et devienne même quasi totale en présence d'ions cyanure.

→ Réponses aux questions

Doc 1 : Attaque de l'or par l'eau régale

- $\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$.
- $\text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{Au}(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) = \text{NO}(\text{g}) + \text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$.
- $K_1 = \frac{[\text{Au}^{3+}]_{\text{eq}}}{[\text{NO}_3^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}^+]_{\text{eq}}^4}$.
- $\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AuCl}_4^-(\text{aq})$.
 $K_2 = \frac{[\text{AuCl}_4^-]_{\text{eq}}}{[\text{Au}^{3+}]_{\text{eq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}^4}$.
- $\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Au}(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) = \text{NO}(\text{g}) + \text{AuCl}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$.
- $K_3 = \frac{[\text{AuCl}_4^-]_{\text{eq}}}{[\text{NO}_3^-]_{\text{eq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}^4 \times [\text{H}^+]_{\text{eq}}^4}$
 $K_3 = K_1 \times K_2$.

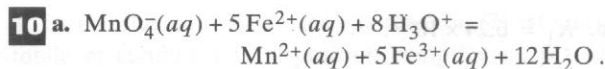
Doc 2 : Comment extraire l'or d'un minerai pauvre ?

- $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{HO}^-(\text{aq})$
 $\text{Au}(\text{s}) = \text{Au}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \quad (\times 4)$
 $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{Au}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Au}^+(\text{aq}) + 4\text{HO}^-(\text{aq})$.
- $K_1 = [\text{Au}^+]^4 \times [\text{HO}^-]^4$.
- $\text{Au}^+(\text{aq}) + 2\text{CN}^-(\text{aq}) = \text{Au}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$.

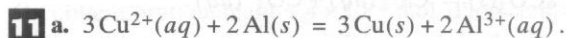
- $K_2 = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]_{\text{eq}}}{[\text{Au}^+]_{\text{eq}} \times [\text{CN}^-]_{\text{eq}}^2}$.
- $\text{Au}(\text{CN})_2^-(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Au}(\text{s}) + 2\text{CN}^-(\text{aq}) \quad (\times 2)$
 $\text{Zn}(\text{s}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$
 $2\text{Au}(\text{CN})_2^-(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) = 2\text{Au}(\text{s}) + 4\text{CN}^-(\text{aq}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
- $K_3 = \frac{[\text{CN}^-]_{\text{eq}}^4 \times [\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]_{\text{eq}}^2}$.

5. Réponses aux exercices

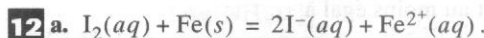
- a. Hétérogène. b. Précipité. c. Quotient de réaction ; initial. d. Conductance.
- a. Faux. b. Faux. c. Vrai. d. Faux.
- a. $Q_{ri} = \frac{[\text{C}]_i^c \times [\text{D}]_i^d}{[\text{A}]_i^a \times [\text{B}]_i^b}$. b. $K = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}$.
c. $Q_{ri} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i}$. d. $K = [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{eq}}^2 \times [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}^3$.
- Voir paragraphes 2.2.B. et 3.1 du Cours.
- a. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$.
b. $Q_{ri} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-]_i \times [\text{H}_3\text{O}^+]_i}{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}]_i}$.
- a. $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3 - \text{COO}^-(\text{aq}) = \text{CH}_3 - \text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$.
b. $Q_{rf} = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]_f}{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}$.
- a. $\text{HO}^-(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq}) = \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$.
b. $Q_{ri} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_i}{[\text{HO}^-]_i \times [\text{HCO}_3^-]_i}$.
- a. Une réaction acido-basique.
b. $\text{HF}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq})$.
c. $Q_r = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{F}^-]}{[\text{HF}] \times [\text{NH}_3]}$.
- a. $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq})$.
b. $Q_r = \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] \times [\text{I}^-]^2}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 \times [\text{I}_2]}$.



b. $Q_{rf} = \frac{[\text{Mn}^{2+}]_f \times [\text{Fe}^{3+}]_f^5}{[\text{MnO}_4^-]_f \times [\text{Fe}^{2+}]_f^5 \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f^8}$.



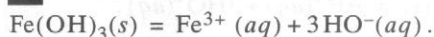
b. $Q_{req} = \frac{[\text{Al}^{3+}]_{eq}^2}{[\text{Cu}^{2+}]_{eq}^3}$.



b. $Q_{rf} = \frac{[\text{I}^-]_f^2 \times [\text{Fe}^{2+}]_f}{[\text{I}_2]_f}$.



b. $Q_{ri} = [\text{Ba}^{2+}]_i \times [\text{F}^-]_i^2$.

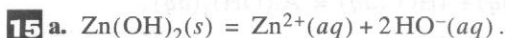


b. $Q_{ri} = [\text{Fe}^{2+}]_i \times [\text{HO}^-]_i^2$.

$Q'_{ri} = [\text{Fe}^{3+}]_i \times [\text{HO}^-]_i^3$.

REMARQUE

Si l'on écrit les équations en inversant les deux membres, les quotients de réaction associés sont les inverses des expressions précédentes.

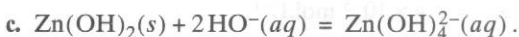


b. $Q_{req} = [\text{Zn}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2$.

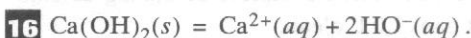
REMARQUE

Si l'équation est écrite en sens inverse pour modéliser la précipitation, le quotient de réaction devient

$$Q'_{req} = \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2}$$



d. $Q_{rf} = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{HO}^-]^2}$.



$K = [\text{Ca}^{2+}]_{eq} \times [\text{HO}^-]_{eq}^2$.



b. $K = [\text{Ba}^{2+}]_{eq} \times [\text{SO}_4^{2-}]_{eq}$.

c. $K = s^2 = 1,0 \times 10^{-10}$.



b. $K = [\text{Ag}^+]_{eq} \times [\text{Cl}^-]_{eq}$.

c. $K = s^2 = 1,7 \times 10^{-10}$.

d. $[\text{Cl}^-]$ devient supérieur à $[\text{Cl}^-]_{eq}$ donc $[\text{Ag}^+]$ doit diminuer pour que le produit de ces concentrations

demeure constant : on observe la précipitation de chlorure d'argent.

e. $[\text{Ag}^+]_{eq} = s'$; $[\text{Cl}^-]_{eq} = s' + 0,10 \approx 0,10$ car $s' < s$.
 $K \approx 0,10 s' \rightarrow s' = 1,7 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$.



b. $K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_{eq}}{[\text{Fe}^{3+}]_{eq} \times [\text{SCN}^-]_{eq}}$.

c.

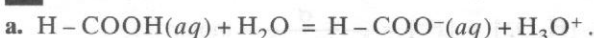
Équation	$\text{Fe}^{3+}(aq) + \text{SCN}^-(aq) \rightarrow \text{FeSCN}^{2+}(aq)$		
État initial (mol)	10^{-3}	10^{-3}	0
État final (quantité de matière)	$10^{-3} - x_f$	$10^{-3} - x_f$	x_f
État final (concentration)	$10^{-2} - 10x_f$	$10^{-2} - 10x_f$	$10x_f$

La relation $K = \frac{10x_f}{(10^{-2} - 10x_f)^2} = 160$ conduit à l'équa-

tion $1,6 \times 10^3 x_f^2 - 4,2x_f + 1,6 \times 10^{-3} = 0$ dont la racine positive et inférieure à 10^{-3} est $x_f = 4,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

On en déduit : $n_{\text{Fe}^{3+}(aq)} = 10^{-3} - x_f = 5,4 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

20

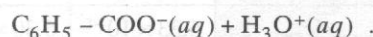


b. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] < c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

c. $Q_{req} = \frac{[\text{H} - \text{COO}^-]_{eq} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{H} - \text{COOH}]_{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}$
 $= 1,8 \times 10^{-4}$.

d. $K = 1,8 \times 10^{-4}$.



b. $\sigma = G \times \frac{\ell}{S} = 2,03 \times 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$.

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = [\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-]_{eq} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-}}$
 $= 0,53 \text{ mol.m}^{-3} = 5,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

c. $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{c} = 0,106$ soit 10,6 %.

d. $K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-]_{eq} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}]_{eq}}$
 $= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}} = 6,28 \times 10^{-5}$.



b. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClCH}_2 - \text{COO}^-]$

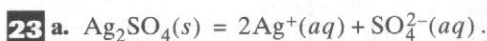
$$= \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{ClCH}_2 - \text{COO}^-}} = 7,33 \text{ mol.m}^{-3}$$

$$= 7,33 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

c. $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = 0,147 \text{ soit } 14,7 \%$

d. $K = \frac{[\text{ClCH}_2 - \text{COO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{ClCH}_2 - \text{COOH}]_{\text{eq}}}$

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} = 1,26 \times 10^{-3}.$$



b. $[\text{Ag}^+] = 2s \text{ mol.L}^{-1} = 2 \times 10^3 s \text{ mol.m}^{-3};$

$[\text{SO}_4^{2-}] = s \text{ mol.L}^{-1} = 10^3 \times s \text{ mol.m}^{-3}.$

$\sigma = 2 \times 10^3 s \times \lambda_{\text{Ag}^+} + 10^3 \times s \times \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}.$

c. $s = \frac{\sigma}{2 \times 10^3 \lambda_{\text{Ag}^+} + 10^3 \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}} = 1,58 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$

d. $K = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}^2 \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = (2s)^2 \times s = 4s^3.$

e. $K = 1,58 \times 10^{-5}.$



b. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{F}^-] = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{F}^-}} \text{ mol.m}^{-3}.$

c	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (en mol.L⁻¹)	$2,22 \times 10^{-3}$	$5,39 \times 10^{-4}$	$8,8 \times 10^{-5}$

c. $Q_{r\text{eq}} = \frac{[\text{F}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HF}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}.$

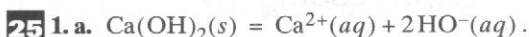
c	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$Q_{r\text{eq}}$	$6,33 \times 10^{-4}$	$6,30 \times 10^{-4}$	$6,45 \times 10^{-4}$

On vérifie que $Q_{r, \text{eq}}$ est sensiblement constant.

d. $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c}.$

c	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$
τ	0,22	0,54	0,88

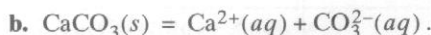
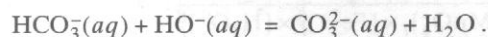
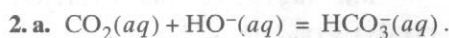
e. Le taux d'avancement augmente avec la dilution de la solution.



b. $K_1 = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2.$

c. $K_1 = s \times (2s)^2 = 4s^3.$

d. $K_1 = 6,24 \times 10^{-6}.$



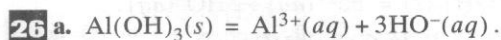
$K_2 = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}].$

c. $[\text{Ca}^{2+}] = s = 1,16 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$

Pour observer un début de précipitation il faut que $[\text{CO}_3^{2-}]$ soit au moins égal à

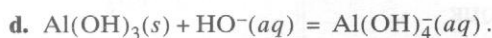
$$\frac{K_2}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{4,0 \times 10^{-9}}{1,16 \times 10^{-2}} = 3,45 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.$$

En admettant que les transformations de $\text{CO}_2(aq)$ en $\text{HCO}_3^-(aq)$ puis en $\text{CO}_3^{2-}(aq)$ sont quasi totales, il faut dissoudre $3,45 \times 10^{-7} \text{ mol}$ de dioxyde de carbone dans 1,0 L d'eau de chaux pour observer un début de précipitation. Ce test est donc très sensible.

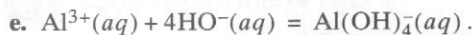


b. $K_1 = [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}^3.$

c. $K_1 = s \times (3s)^3 = 27s^4 = 1,05 \times 10^{-33}.$

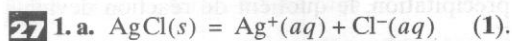


$$K_2 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{eq}}}{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}.$$



$$K_3 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{eq}}}{[\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}^4} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{40}{1,05 \times 10^{-33}}.$$

$$K_3 = 3,8 \times 10^{34}.$$



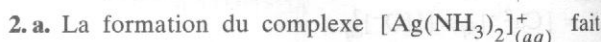
b. $K_1 = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = s^2.$

c. $s = \sqrt{K_1} = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$

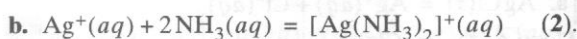
d. $M_{\text{AgCl}} = 108 + 35,5 = 143,5 \text{ g.mol}^{-1}.$

$m_{\text{AgCl dissout}} = s \times M = 2,0 \times 10^{-3} \text{ g}.$

On observe la dissolution complète de 2,0 mg de chlorure d'argent dans 1,0 L d'eau.



diminuer la concentration des ions $\text{Ag}^+(aq)$ dans la solution. Pour que le produit $[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$ demeure égal à K_1 , du chlorure d'argent solide passe en solution de façon à s'opposer à la diminution de $[\text{Ag}^+].$



c. $K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{eq}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \times [\text{NH}_3]_{\text{eq}}^2}.$

d. La transformation associée à la réaction (2) est quasi totale et conduit à la disparition complète du réactif limitant : l'ion $\text{Ag}^+(\text{aq})$.

$$\text{e. } n_{\text{Ag}^+} = \frac{m_{\text{AgCl}}}{M_{\text{AgCl}}} = \frac{2,0}{143,5} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

On obtient pratiquement $1,4 \times 10^{-2}$ mol d'ion complexe à l'équilibre et il reste $(1,0 - 2 \times 1,4 \times 10^{-2})$ soit : $9,72 \times 10^{-1}$ mol d'ammoniac non consommé par la réaction (2).

On en déduit :

$$[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{eq}}}{K_2 \times [\text{NH}_3]_{\text{eq}}^2} = 5,9 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$\text{f. } Q_{r,f} = [\text{Ag}^+]_f \times [\text{Cl}^-]_f.$$

$$Q_{r,f} = (5,9 \times 10^{-10}) \times (1,4 \times 10^{-2}) = 8,3 \times 10^{-12} < K_1.$$

L'état d'équilibre de la réaction (1) ne peut être réalisé : il n'y a donc plus de chlorure d'argent solide.

Le chlorure d'argent est soluble dans une solution d'ammoniac.

REMARQUE

Il convient d'ajouter à l'énoncé de cet exercice les données des masses molaires atomiques (en g.mol^{-1}) : $M_{\text{Ag}} = 108$; $M_{\text{Cl}} = 35,5$.

1. Nos options pédagogiques

Le contenu de ce chapitre est vaste puisqu'il englobe, à l'exception des titrages, l'ensemble de l'acido-basité figurant au programme.

La photo d'ouverture montre les dégâts occasionnés par les pluies acides aux monuments qui mettent en jeu précisément des réactions acido-basiques.

La rubrique *Découvrir et réfléchir* propose deux activités : la première consiste à prendre le pH de quelques produits de la vie courante (boissons, produits d'entretien) et permet d'attirer l'attention sur les consignes de sécurité relatives à leur manipulation. La seconde compare la force relative de deux acides en examinant leur action sur une même base, l'ion benzoate ; l'avancement plus ou moins grand des réactions étant visualisé par la précipitation plus ou moins prononcée de l'acide benzoïque formé.

Le premier paragraphe du *Cours* est consacré à l'autoprotolyse de l'eau et au pH des solutions aqueuses.

On notera que si la notion d'acidité et sa détermination à l'aide d'un papier indicateur de pH a été introduite en Seconde et si la notion de couple acide/base et de réaction acido-basique a été vue en Première, ces notions sont restées purement qualitatives. En Terminale, ces notions sont revues en les abordant sur le plan quantitatif.

L'introduction de la constante d'équilibre au chapitre précédent facilite ainsi la présentation du produit ionique de l'eau qui apparaît naturellement comme la constante d'équilibre associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau. C'est là une différence notable avec le programme précédent où le produit ionique de l'eau résultait de l'étude expérimentale du pH de solutions d'hydroxyde de sodium de diverses concentrations.

Concernant l'étalonnage de l'échelle de pH, nous avons jugé bon d'utiliser la relation $\text{pH} = -\log_{10} c$ et $\text{pH} = 14 + \log_{10} c$ qui relient le pH respectivement à la concentration d'une solution d'acide chlorhydrique et à celle d'une solution d'hydroxyde de sodium. Bien entendu ces relations ne sont valables que dans le domaine des concentrations « usuelles » ($5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} < c < 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

La première de ces relations est du reste intervenue au chapitre 6 lors de la comparaison du pH de solutions d'acide éthanoïque et d'acide chlorhydrique. Bien que le nouveau programme mette moins l'accent sur la différence entre acides (ou bases) forts et acides (ou bases) faibles, nous l'avons maintenu dans un souci de continuité avec le programme de Première où l'obtention de

solutions ioniques à partir de HCl(g) ou de NaOH(s) fait intervenir la transformation totale de ces espèces en ions hydratés. Cette notion d'acide fort ou de base forte permet également lors des titrages d'utiliser directement une solution d'ions H_3O^+ ou d'ions $\text{HO}^-(\text{aq})$ de concentration c donnée.

Le paragraphe 2 est consacré à la définition de la constante d'acidité K_A (et au $\text{p}K_A$) ainsi qu'à la comparaison du comportement en solution des acides entre eux et des bases entre elles. Dans ce domaine il y a peu de différence avec l'ancien programme (si ce n'est que l'on ne parle plus de constante réduite pour définir K_A) à l'exception de l'échelle de $\text{p}K_A$ que l'on ne limite plus aux valeurs 0 et 14. Mais cette extension de l'échelle de $\text{p}K_A$ demeure toute théorique puisque, lorsqu'intervient une solution d'acide chlorhydrique, on considère qu'il s'agit quasiment d'une solution d'ions H_3O^+ de même concentration ce qui revient à attribuer au couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ un $\text{p}K_A$ égal à 0.

Pour comparer la force relative de deux acides (ou de deux bases), on est amené à comparer le taux d'avancement de leur réaction avec l'eau. Pour dresser le tableau d'évolution du système correspondant, nous avons choisi d'établir les bilans non plus en quantité de matière mais en concentration ce qui permet d'appliquer plus facilement la relation de définition de la constante d'équilibre. En exprimant les concentrations à l'équilibre en fonction du taux d'avancement et de la concentration de la solution, on établit une équation du second degré reliant K à τ .

Le paragraphe se termine par un tableau donnant les constantes d'acidité (et les $\text{p}K_A$) de quelques couples acide/base usuels où figurent deux exemples de $\text{p}K_A$ négatif et un exemple de $\text{p}K_A > 14$ pour illustrer la non limitation de l'échelle des $\text{p}K_A$.

Dans le paragraphe 3, après avoir rappelé les réactions acido-basiques mettant en jeu les couples de l'eau et qui ont été vues aux deux chapitres précédents, nous présentons la réaction acido-basique dans le cas général. Nous écrivons son équation générale en faisant intervenir des couples notés $\text{HA}(\text{aq})/\text{A}^-(\text{aq})$, mais on peut également l'écrire avec des couples de type $\text{BH}^+(\text{aq})/\text{B}(\text{aq})$. Si les élèves retiendront facilement que la constante d'équilibre associée à cette équation a pour valeur $K = 10^{\Delta \text{p}K_A}$, ils risquent fort de faire une erreur de signe pour $\Delta \text{p}K_A$. Il est donc important de bien faire comprendre que la réaction favorisée pour des réactifs en proportions stœchiométriques, celle pour

laquelle ΔpK_A est positif, est celle où l'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte.

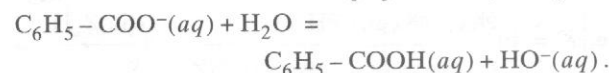
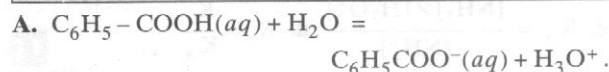
Bien entendu, ceci est valable pour des réactifs en proportions stœchiométriques puisque le sens d'évolution du système peut être inversé en choisissant des conditions initiales fortement dissymétriques comme nous le verrons au chapitre 10.

Le dernier paragraphe est relatif au diagramme de prédominance et à la distribution des espèces acido-basiques en fonction du pH. Nous avons jugé bon d'inclure ces notions dans ce même chapitre de manière à en faire l'application aux indicateurs colorés. On pourra ainsi disposer des définitions nécessaires pour déterminer le pK_A d'un indicateur coloré par spectrophotométrie en travaux pratiques. On pourra ainsi aborder le chapitre suivant sur les titrages acido-basiques avec les prérequis relatifs aux indicateurs colorés déjà vus.

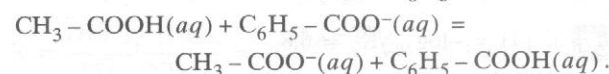
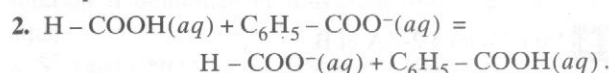
Le Professeur notera qu'une espèce est dite prédominante devant une autre dès lors que la concentration de la première est supérieure à celle de la seconde. En outre, il accordera une importance particulière aux courbes de distribution des deux espèces conjuguées. Celles-ci s'obtiennent à l'aide de logiciels de simulation ou de calcul comme Excel. L'élève retiendra que leur point de concours a pour abscisse le pK_A du couple et que la somme des ordonnées à un pH donné est égale à 100 % (cf exercice n°12 ; à ce sujet la figure 16 erronée sera corrigée).

2. Découvrir et Réfléchir

Activité 2 : Quel est le meilleur donneur de protons ?



B. 1. On observe l'apparition d'un précipité d'acide benzoïque dans le premier erlenmeyer et il ne s'en forme pas dans le second.



3. $\tau_2 < \tau_1.$

4. L'acide méthanoïque transfère plus facilement un proton à l'ion benzoate que l'acide éthanoïque.

→ Réponse à l'énigme du chapitre

On doit ajouter un acide à l'eau des piscines désinfectées à l'eau de Javel pour éviter que le milieu ne devienne trop basique ($ClO^-(aq)$ est une base) et donc

caustique pour la peau et les muqueuses (le pH d'une eau de piscine doit être maintenu entre 7,2 et 7,8).

3. Activité expérimentale

Étude spectrophotométrique d'un indicateur coloré

La manipulation proposée a pour objet la détermination spectrophotométrique du pK_A d'un indicateur coloré à partir du tracé des courbes de distribution de ses deux espèces conjuguées.

C'est l'occasion pour l'élève de réinvestir les connaissances acquises au chapitre 4 concernant notamment la loi de Beer-Lambert et l'additivité des absorbances.

→ Protocole expérimental

La manipulation consiste à mesurer l'absorbance de solutions de bleu de bromothymol à différents pH. Pour éviter d'avoir à effectuer en plus des mesures de pH, on opère avec des solutions tampon de pH entier (nous y avons ajouté le tampon phosphate de pH 7,4 car il est voisin du pK_A de l'indicateur). On peut utiliser des solutions commerciales ou les confectionner à l'aide des données suivantes tirées du « Handbook of Chemistry ».

pH	Solution départ	Solution ajoutée			
		Acide chlorhydrique		Soude	
		V(mL)	[H ₃ O ⁺]	V(mL)	[OH ⁻]
2,5 3 3,5 4	50 mL d'hydrogénophthalate de potassium 0,1 mol L ⁻¹	38,8 22,3 8,2 0,1	0,1		
4,5 5 5,5				8,7 22,6 36,6	0,1
6 6,5 7 7,5				5,6 13,9 29,1 41,1	
8 8,5 9 9,5 10 10,5		20,5 15,2 4,6			
				8,8 18,3 22,7	
11 11,5 12	50 mL d'hydrogénophosphate disodique 0,1 mol L ⁻¹			4,1 11,1 26,9	0,1

Nous avons restreint la gamme de pH de 4 à 10, mais il est préférable de l'étendre à pH 11, pour avoir une

meilleure référence de l'absorption de la forme basique (courbe B).

→ Réponses aux questions

1. Valeurs des rapports b/a .

pH	4	5	6	7	7,4
b/a	5×10^{-4}	5×10^{-3}	5×10^{-2}	5×10^{-1}	1,26

pH	8	9	10	11
b/a	5	5×10^1	5×10^2	5×10^3

2.

pH	4	5	6	7	7,4
a/c %	100	99,5	95	67	0,44
b/c %	0	0,50	5,0	33	0,56

pH	8	9	10	11
a/c %	17	2,0	0,20	0
b/c %	83	98	99,8	100

L'intersection des deux courbes donne $pK_A = 7,3$.

3. $pK_A = pH - \log_{10}(b/a)$, par exemple : $pH = 6,0$:
 $pK_A = 6,0 - \log_{10}(5/95) = 7,28$.

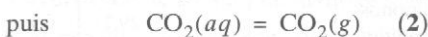
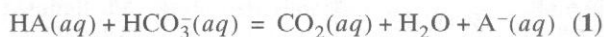
4. Étude de documents

L'aspirine tamponnée effervescente

L'étude de l'aspirine effervescente constitue une bonne illustration des réactions acido-basiques et des domaines de prédominance des deux espèces conjuguées d'un couple acide/base. On notera que l'effet tampon ne figure plus au programme, aussi l'accent n'est pas porté sur cet aspect hormis au niveau d'une question destinée à justifier le terme « tamponnée ».

→ Réponses aux questions

1. La réaction responsable du dégagement de dioxyde de carbone a pour équation :



REMARQUE

HA peut éventuellement désigner l'acide citrique.

2. La constante d'équilibre associée à l'équation (1) a pour expression :

$$K = \frac{[A^-]_{\text{eq}} \times [CO_2]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}} \times [HCO_3^-]_{\text{eq}}}$$

3. $K = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}} = 10^{6,4 - 3,5} = 7,9 \times 10^2$.

La réaction présente un taux d'avancement important ;

on calcule $\tau = 96,6\%$ à partir de $K = \frac{\tau^2}{(1-\tau)^2}$.

4. La solution obtenue est homogène car à $pH = 6$, l'aspirine est essentiellement sous forme d'ions acétylsalicylate solubles.

5. À $pH = 1,5$, on détermine :

$$\log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]} = 1,5 - 3,5 = -2 \text{ d'où } \frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{1}{100}.$$

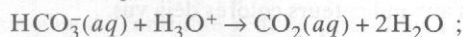
6. À $pH = 6,1$ on détermine :

$$\log_{10} \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2, H_2O]} = 6,1 - 6,4 = -0,3$$

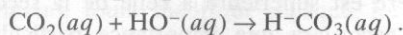
d'où $\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2, H_2O]} = \frac{1}{2}$.

Le pH varie peu lors de l'addition modérée :

– d'un acide fort : car les ions H_3O^+ sont consommés par la base $HCO_3^-(aq)$ selon :



– d'une base forte : car les ions $HO^-(aq)$ sont consommés par l'acide CO_2, H_2O selon :



5. Réponses aux exercices

1 a. Produit ionique ; autoprotolyse.

b. Constante d'acidité ; de l'acide.

c. Petit ; constante d'acidité ; grande.

d. Faible.

2 a. Vrai. b. Vrai. c. Faux. d. Faux. e. Faux. f. Vrai.

3 a. $pK_A = -\log_{10} K_A$. b. $pH = 14 + \log_{10} c$.

c. $K_A = \frac{[NH_3] \times [H_3O^+]}{[NH_4^+]}$. d. $K = \frac{K_e}{K_A}$.

e. $K = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}}$.

4 a. Voir Cours § 1-3, 2-1, 2-2-B et 3-2-B.

b. Voir Cours § 4-1-E.

5 Voir Cours § 2-2 A et B.

6 a. $pH = -\log_{10} \sqrt{K_e} = 6,8$.

b. La salive est basique.

7 a. $pK_e = -\log_{10} K_e = 14,96$.

b. $pH = \frac{1}{2} pK_e = 7,48$.

c. $[HO^-(aq)] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{K_e}{10^{-pH}} = 2,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$8 \text{ a. } [\text{HO}^-(aq)] = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} = 3,16 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$b. m_{\text{NaOH}} = n \times M = 1,265 \text{ g}.$$

$$c. [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,58 \times 10^{-2}} = 6,3 \times 10^{-13}$$

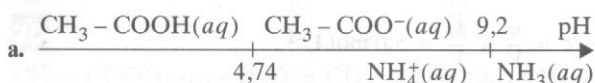
$$\text{d'où } \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = 12,2.$$

$$9 \text{ a. } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} < c.$$

L'acide HA est un acide faible.

b. Une solution de base forte de concentration $c = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a un $\text{pH} = 14 + \log_{10}c = 11,7$. La base B est une base forte.

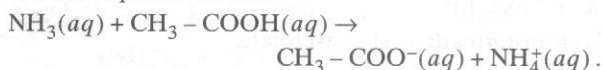
10



La forme acide prédomine à $\text{pH} < \text{pK}_A$ et la forme basique prédomine à $\text{pH} > \text{pK}_A$.

b. Les espèces NH_3 et $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ ne peuvent être les espèces majoritaires de la même solution.

c. Les espèces $\text{CH}_3 - \text{COO}^-(aq)$ et $\text{NH}_4^+(aq)$ peuvent être les espèces majoritaires de la même solution ($4,74 < \text{pH} < 9,2$). La transformation qui se produit est modélisée par la réaction :

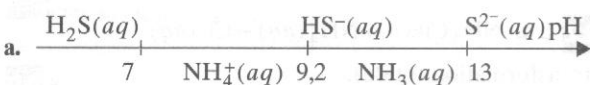


d. La constante d'équilibre s'écrit :

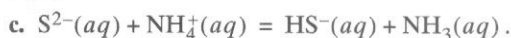
$$K = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}} \times [\text{CH}_3 - \text{COOH}]_{\text{eq}}}$$

$$K = 10^{\text{pK}_{A_2} - \text{pK}_{A_1}} = 10^{9,2 - 4,74} = 2,9 \times 10^4.$$

11



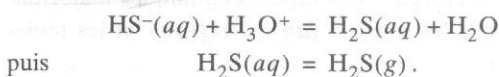
b. À $\text{pH} = 9,2$ les espèces majoritaires sont $\text{HS}^-(aq)$ ainsi que $\text{NH}_4^+(aq)$ et $\text{NH}_3(aq)$. La solution est une solution d'ammoniac et d'hydrogénosulfure d'ammonium.



$$K = \frac{[\text{HS}^-] \times [\text{NH}_3]}{[\text{S}^{2-}][\text{NH}_4^+]} = 10^{\text{pK}_{A_2} - \text{pK}_{A_3}} = 6,3 \times 10^3.$$

La réaction est très avancée ; on peut la considérer comme quasi totale. On a alors $[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}$ en accord avec $\text{pH} = \text{pK}_{A_3} = 9,2$.

d. Un dégagement de sulfure d'hydrogène $\text{H}_2\text{S}(g)$ résultant de la réaction :



12 a. La courbe croissante (bleue) est relative à l'espèce basique $\text{CH}_3 - \text{COO}^-(aq)$; la courbe décroissante (rouge) est relative à l'espèce acide $\text{CH}_3 - \text{COOH}(aq)$. Justification : à pH nettement acide, c'est la forme acide qui prédomine (100 % de l'espèce $\text{CH}_3 - \text{COOH}(aq)$ à $\text{pH} < 2$).

b. Lorsque $[\text{CH}_3 - \text{COOH}] = [\text{CH}_3 - \text{COO}^-]$, on a $\text{pH} = \text{pK}_A$ donc à l'intersection des deux courbes ; on lit $\text{pH} = \text{pK}_A = 4,8$.

c. Pour $\text{pH} = 5,0$, on relève $[\text{CH}_3 - \text{COOH}] = 0,39c$ (39 %) et $[\text{CH}_3 - \text{COO}^-] = 0,61c$ (61 %). On calcule

$$\text{pK}_A = \text{pH} - \log_{10} \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = 5 - \log_{10} \frac{0,61}{0,39} = 4,81.$$

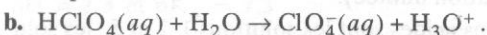
d. Pour $\text{pH} = 4,0$, on relève $[\text{CH}_3 - \text{COOH}] = 0,86c$ (86 %) et $[\text{CH}_3 - \text{COO}^-(aq)] = 0,14c$ (14 %). On calcule

$$\text{pK}_A = 4 - \log_{10} \frac{0,14}{0,86} \text{ soit } \text{pK}_A = 4,79.$$

e. Pour $[\text{CH}_3 - \text{COOH}] = 0,909c$ et $[\text{CH}_3 - \text{COO}^-] = 0,0909c$ on lit sur la représentation graphique : $\text{pH} = 3,8$.

$$13 \text{ 1. a. } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = c.$$

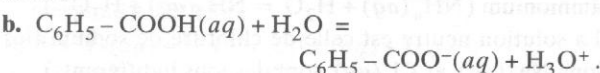
HClO_4 est un acide fort car sa réaction avec l'eau correspond à une transformation totale.



c. Réaliser une dilution au 1/25^e en prélevant $2 \times 2 \text{ mL}$ de la solution S (avec la pipette jaugée de 2 mL) que l'on place dans la fiole jaugée de 100 mL ; compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

$$2. \text{ a. } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} < c.$$

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$ est un acide faible puisque sa réaction avec l'eau ne correspond pas à une transformation totale.



$$14 \text{ a. } 4,4 < \text{pH}_A < 4,8 ; \text{pH}_B = 6,8 ; 10 < \text{pH}_C < 11,6.$$

b. Faire un test avec le jaune d'alizarine : si cet indicateur est jaune, on peut conclure $\text{pH} = 10,0$.



b. Le milieu est acide puisque la réaction conduit à l'accroissement de la concentration en ions H_3O^+ .

16 a. Non car on obtiendrait $\text{pH} = 7$ alors que le milieu est acide. La relation n'est plus valable pour $c < 5,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

b. $[\text{H}_3\text{O}^+] = c + x$; $[\text{HO}^-] = x$ d'où $K_e = (c + x) \times x$ soit $(10^{-7} + x) \times x = 10^{-14}$.

c. On résout l'équation $x^2 + 10^{-7}x - 10^{-14} = 0$ dont la racine positive est $x = 10^{-7} \times \frac{\sqrt{5}-1}{2} = 6,18 \times 10^{-8}$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,62 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

d'où $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,8$.

17 $\text{B} < \text{A} < \text{E} < \text{F} < \text{D} < \text{C} < \text{G}$.

Justification : un acide est d'autant plus fort que le pK_A du couple auquel il appartient est plus petit.

À concentration égale, le taux d'avancement de la réaction d'un acide avec l'eau est d'autant plus grand (et le pH d'autant plus faible) que l'acide est plus fort.

18 a. $\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$
(transformation totale).

• $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
(transformation totale)

puis $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$
(transformation totale).

• $\text{CH}_3 - \text{COONa}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3 - \text{COO}^-(\text{aq}) + \text{Na}^+(\text{aq})$
(transformation totale)

puis $\text{CH}_3 - \text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 - \text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$
(transformation limitée).

• $\text{NaOH}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$
(transformation totale).

• $\text{CH}_3 - \text{COOH}(\text{aq}) = \text{CH}_3 - \text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$
(transformation limitée).

Les solutions acides sont les solutions 1, 2 et 5 ; les solutions 3 et 4 sont basiques.

b. $\text{pH}_1 < \text{pH}_5 < \text{pH}_2 < \text{pH}_3 < \text{pH}_4$.

Justification : voir exercice 17.

19 a. 1 : NH_4Cl ; 2 : NaCl ; 3 : NH_3 ; 4 : $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$; 5 : NaOH .

Justification : une seule solution est acide, celle d'ion ammonium ($\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$).

La solution neutre est celle de chlorure de sodium (les ions $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$ sont des ions indifférents).

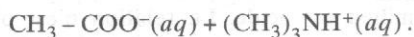
La solution 5 de $\text{pH} = 14 + \log_{10}c = 12$ est celle d'une base forte (NaOH).

La solution 4 est plus basique que la solution 3, elle correspond à la base dont le couple présente la constante d'acidité la plus petite.

b. $\text{pH} = \text{pK}_\text{A} + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$ $\text{pH} = \text{pK}_\text{A}$ pour $[\text{B}] = [\text{A}]$

$$\text{d'où } K_\text{A} = 10^{-\text{pH}} = 6,3 \times 10^{-10}.$$

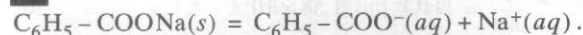
20 a. $\text{CH}_3 - \text{COOH}(\text{aq}) + (\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{aq}) =$



$$K = 10^{\text{pK}_\text{A}_2 - \text{pK}_\text{A}_1} = 1,26 \times 10^5. \text{ La transformation est quasi totale.}$$

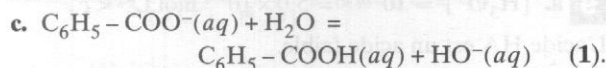
b. Éviter l'odeur désagréable de la triméthylamine qui est totalement transformée en son acide conjugué non volatil.

21 1. a.



La transformation associée est totale.

b. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-(\text{aq})$ est une base ; l'ion $\text{Na}^+(\text{aq})$ est indifférent.



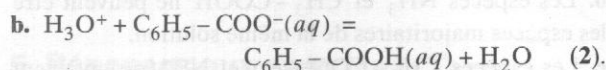
$$\text{d. } K_1 = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-]_{\text{eq}}} = \frac{K_\text{e}}{K_\text{A}}$$

$$K_1 = 1,58 \times 10^{-10}.$$

$$\text{e. } c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M} = 5,0 \text{ mol.L}^{-1}.$$

2.a. Espèces introduites : H_3O^+ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$ avec

$$n_{\text{Cl}^-(\text{aq})} = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = c'V'.$$



$$K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-]_{\text{eq}}} = 10^{\text{pK}_\text{A}_2 - \text{pK}_\text{A}_1}$$

$$K = 1,58 \times 10^4.$$

La transformation est quasi totale.

c. $n_{\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-(\text{aq})}^i = 0,5 \text{ mol}.$

Pour obtenir $n_{\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-(\text{aq})}^f = 0,25 \text{ mol}$, il faut ajouter

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = c'V' = 0,25 \text{ mol d'où } V' = \frac{0,25}{c'} = 2,5 \text{ L}.$$

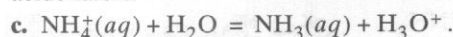
d. La solution S est telle que $[\text{B}] = [\text{A}]$ d'où $\text{pH} = \text{pK}_\text{A} = 4,2$.

22 1. a. $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

(transformation totale).

$$\text{b. } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 6,3 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$c = \frac{m}{V} = 6,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$: l'ion ammonium est un acide faible.



$$K = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{c}$$

$$K = 6,6 \times 10^{-10}.$$

On en déduit $\text{pK}_\text{A} = -\log_{10}K_\text{A} = 9,18$.

À $\text{pH} = 5,2 < \text{pK}_\text{A}$, l'espèce prédominante du couple est l'acide $\text{NH}_4^+(\text{aq})$. Les espèces chimiques majoritaires sont donc les ions $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ et les molécules H_2O .

2. a. $\text{HO}^-(aq) + \text{NH}_4^+(aq) = \text{NH}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}$.
C'est la réaction de la base la plus forte ($\text{pK}_A = 14$) avec l'acide le plus fort ($\text{pK}_A \approx 9,2$).

$$K = 10^{\text{pK}_{A_2} - \text{pK}_{A_1}} = 6,3 \times 10^4.$$

La transformation associée est quasi totale.

b. Une solution de $\text{pH} = \text{pK}_A = 9,2$ correspond à $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$.

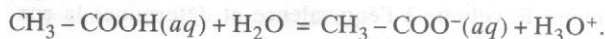
Comme $n_{\text{NH}_4^+}^i(aq) = c \times V = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, on a

$$n_{\text{NH}_4^+}^f(aq) = n_{\text{NH}_3}^f(aq) = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Il a fallu ajouter $n_{\text{OH}^-}(aq) = c_b V_b = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$,

$$\text{d'où } V_b = \frac{n_{\text{OH}^-}(aq)}{c_b} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ L soit } 15 \text{ mL}.$$

23 1. a.

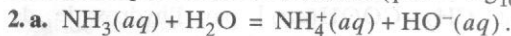


$$\text{b. } K = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]_{\text{éq}}} = 10^{-\text{pK}_{A_1}} = 2,0 \times 10^{-5}.$$

L'acide éthanoïque est un acide faible dans l'eau car sa réaction avec l'eau est peu avancée.

$$\text{c. } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} < c_1.$$

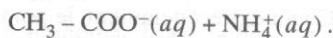
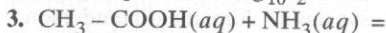
Le résultat précédent est confirmé ($\text{pH} > -\log_{10} c_1$).



$$\text{b. } K = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}} = \frac{K_e}{K_{A_2}} = 1,6 \times 10^{-5}.$$

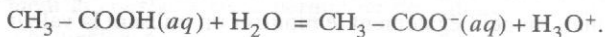
L'ammoniac est une base faible car sa réaction avec l'eau est peu avancée.

$$\text{c. Oui car } \text{pH} < 14 + \log_{10} c_2 = 12.$$

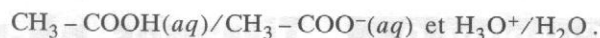


$$K = 10^{\text{pK}_{A_2} - \text{pK}_{A_1}} = 3,2 \times 10^4. \text{ La transformation associée est quasi totale.}$$

24 a.



Les couples mis en jeu sont :



$$\text{b. } K_A = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]_{\text{éq}}}.$$

c. L'espèce prédominante est l'ion éthanoate car à $\text{pH} > \text{pK}_A$, c'est la forme basique qui prédomine

$$\left(\log_{10} \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = \text{pH} - \text{pK}_A > 0 \right).$$

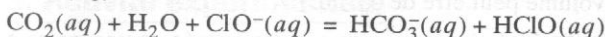
25 1. a. Couple $\text{HClO}(aq) / \text{ClO}^-(aq)$.

On veut que $\log_{10} \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = \text{pH} - \text{pK}_A \geq 2$ soit $\text{pH} \geq 9,3$.

b. Pour $\text{pH} = 7,5$:

$$\log_{10} \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = 0,2 ; \frac{[\text{ClO}^-(aq)]}{[\text{HClO}(aq)]} = 1,58.$$

c. $\text{CO}_2(aq)$ est un acide qui réagit avec la base $\text{ClO}^-(aq)$ selon :



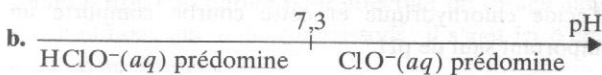
$$K = 10^{\text{pK}_{A_1} - \text{pK}_{A_2}} = 10^{0,9} = 7,9.$$

La formation de $\text{HClO}(aq)$ est favorisée puisque $K > 1$.



b. Pour ne pas provoquer de dégagement de dichlore, gaz toxique.

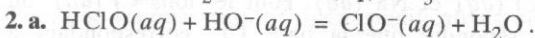
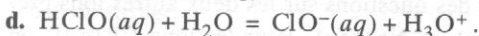
26 1. a. Au point de concours des deux courbes où $\text{pH} = 7,3$ et $\text{pK}_A = 7,3$.



$$\text{Justification : } \log_{10} \frac{[\text{ClO}^-(aq)]}{[\text{HClO}(aq)]} = \text{pH} - \text{pK}_A.$$

Si $[\text{ClO}^-(aq)] > [\text{HClO}(aq)] \rightarrow \text{pH} - \text{pK}_A > 0$.

c. La courbe descendante I correspond à l'espèce majoritaire en milieu acide soit $\text{HClO}(aq)$. La courbe II correspond à $\text{ClO}^-(aq)$.



$$K = 10^{\text{pK}_e - \text{pK}_A} = 5,0 \times 10^6.$$

La transformation correspondante est quasi totale.

1. Nos options pédagogiques

Après un aperçu historique sur la théorie d'Arrhénius des acides et des bases, la rubrique *Découvrir et réfléchir* propose une prise de contact expérimentale avec la verrerie utilisée dans les opérations de titrage et la mesure du pH :

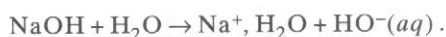
- manipulation avec une burette graduée : observation du ménisque, mesures de volume (dans le cas de la burette photographiée, le volume correspondant à une petite division est 0,1 mL ; pour d'autres burettes, ce volume peut être de 0,2 mL) ;

- manipulation avec une pipette jaugée et une poire à pipeter ;

- mesure du pH avec un papier-pH : un petit morceau de papier-pH est placé sur une soucoupe propre ; on y dépose une goutte de la solution à tester avec un agitateur de verre et on compare la couleur obtenue à l'échelle de teintes ;

- tracé d'une courbe d'évolution du pH au cours d'un titrage. On obtient ici une courbe croissante puisque l'on verse une solution de soude dans une solution d'acide chlorhydrique et cette courbe comporte un important saut de pH.

Dans le *Cours*, nous commençons par présenter l'opération titrage pH-métrique. Le professeur devra bien faire comprendre que dans la réaction acide chlorhydrique/hydroxyde de sodium, les espèces chimiques à prendre en compte sont les ions H_3O^+ de la solution d'acide et les ions $\text{HO}^-(aq)$ de la solution de soude. On doit s'attendre à des questions sur les deux autres ions présents $\text{Cl}^-(aq)$ et $\text{Na}^+(aq)$. Pour les ions $\text{Cl}^-(aq)$, on pourra répondre que la base Cl^- correspondant à l'acide « fort » HCl ($pK_A = -7$) est une base extrêmement faible et qui, donc, ne réagit pratiquement pas avec l'eau. La question est plus délicate pour l'ion $\text{Na}^+(aq)$; on peut écrire l'équation de réaction :



NaOH apparaît comme une base forte car la transformation est totale et l'ion sodium solvaté Na^+ , H_2O peut être considéré comme son acide conjugué, acide extrêmement faible et qui, donc, ne réagit pratiquement pas avec l'eau. De toutes manières, les élèves devront admettre qu'en solution aqueuse, **les ions $\text{Cl}^-(aq)$ et $\text{Na}^+(aq)$ n'ont aucun caractère acido-basique.**

Le *Cours* est ensuite développé selon les instructions présentées dans les commentaires du programme :

- présentation de la courbe de titrage et existence d'un point singulier E qui peut être déterminé avec précision grâce à la courbe dérivée ;

- établissement du tableau d'évolution, étude de l'équivalence et mise en évidence du fait que le point d'équivalence est le point singulier E de la courbe de titrage (les concentrations des solutions titrée et titrante sont ici connues) ;

- étude du pH à l'équivalence et conduite d'un titrage.

Ainsi l'élève saura, au cours d'un titrage, repérer le point d'équivalence (méthode logicielle ou méthode graphique : méthode des tangentes parallèles), déterminer le volume à l'équivalence et déterminer la concentration du réactif titré.

On montre ensuite comment on effectue un titrage colorimétrique avec le bleu de bromothymol : pour le volume à l'équivalence $v_{bE} = 20$ mL, on observe le virage du jaune au bleu de l'indicateur. On explique ensuite, selon les procédés classiques, comment on doit choisir l'indicateur coloré à utiliser.

Le titrage de l'acide éthanóïque [où l'espèce prédominante est $\text{CH}_3\text{-COOH}(aq)$] par l'hydroxyde de sodium est ensuite traité selon la même méthode que pour l'acide chlorhydrique. De nouveau, la courbe de titrage présente un saut de pH et un point singulier E sur ce saut de pH. Le professeur pourra faire remarquer qu'il existe un second point d'inflexion sur cette courbe (à la demi-équivalence) mais, dans ce nouveau programme, on ne s'intéresse pas au domaine d'Henderson.

Comme précédemment, le point d'équivalence est identifié au point singulier de la courbe de titrage mais son pH a maintenant un caractère basique.

Le programme demande de montrer que la transformation associée à la réaction de titrage est quasi totale. Cela a été établi en calculant la constante d'équilibre mais on peut également le montrer en utilisant la valeur du pH (5,4) pour un certain volume de soude versée ($v_b = 16$ mL). Malheureusement, une confusion a été faite dans le calcul entre la concentration des ions $\text{HO}^-(aq)$ dans la solution et leur quantité de matière. En haut de la page 156, il faut lire le texte suivant :

Calculons alors :

- la quantité d'ions $\text{HO}^-(aq)$ versés :

$$\begin{aligned} n_{\text{HO}^-(aq) \text{ versés}} &= c_b v_b \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-2} \times 16 \times 10^{-3} \\ &= 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol} = x_{\text{max}} ; \end{aligned}$$

- la quantité d'ions HO^- présents :

$$\begin{aligned} [\text{HO}^-(aq)] &= \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5,4}} = 10^{-8,6} \\ &\approx 2,5 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

$$n_{\text{HO}^-(aq) \text{ présents}} = [\text{HO}^-(aq)] \times (v_a + v_b) \\ = 2,5 \times 10^{-9} \times 36 \times 10^{-3} = 9,0 \times 10^{-11} \text{ mol ;}$$

• la quantité d'ions $\text{HO}^-(aq)$ qui ont réagi avec les molécules $\text{CH}_3\text{-COOH}$ (on considère la quantité d'ions $\text{HO}^-(aq)$ initialement présents, à un $\text{pH} = 3,4$, comme négligeable) :

$$x_f = 1,6 \times 10^{-4} - 9,0 \times 10^{-11} \text{ mol ;}$$

• le taux d'avancement final : le taux d'avancement maximum est $1,6 \times 10^{-4}$; d'où :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{1,6 \times 10^{-4} - 9,0 \times 10^{-11}}{1,6 \times 10^{-4}} = 1 - 5,6 \times 10^{-7}$$

$$\tau = 0,999\,999\,4 \approx 1.$$

REMARQUES

- On pourra faire un calcul semblable pour $v_b = 10 \text{ mL}$ et $\text{pH} = \text{pK}_A = 4,8$ (exercice 10).
- Le texte sera corrigé dans l'édition dont les élèves disposeront à la rentrée 2002.

On envisage ensuite, comme pour l'acide chlorhydrique, le titrage colorimétrique de l'acide éthanóïque ; il faudra faire retenir que le pH basique à l'équivalence conduit à l'utilisation obligatoire de la phénolphthaleine ou du bleu de bromothymol. On pourra insister sur le fait que l'utilisation de l'hélianthine conduirait à un résultat complètement faux.

Enfin, ce long chapitre se termine par le titrage d'une solution basique.

On envisage rapidement la courbe de titrage, l'équation du titrage et la relation à l'équivalence dans les deux cas suivants :

– titrage d'une solution d'hydroxyde de sodium (dans le bécher) par une solution d'acide chlorhydrique (dans la burette) pour montrer que le pH peut être décroissant au cours d'un titrage ;

– titrage d'une solution d'ammoniac (base faible ; dans le bécher) par une solution d'acide chlorhydrique (dans la burette) pour montrer que le saut de pH est moins important que dans le cas de la base forte.

Les documents reproduits montrent clairement comment la courbe dérivée permet de déterminer le point d'équivalence.

REMARQUE

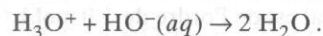
Le titrage d'une solution d'ammoniac (base faible ; dans le bécher) par une solution d'acide éthanóïque (acide faible ; dans la burette) n'a pas d'intérêt pratique et n'a pas été envisagé.

2. Découvrir et Réfléchir

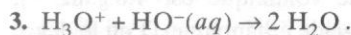
Variations du pH lors d'une réaction acide/base

1. Solution d'acide chlorhydrique : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-(aq)$.

Solution d'hydroxyde de sodium : $\text{Na}^+(aq) + \text{HO}^-(aq)$.



$$2. n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HO}^-(aq)} = 1,0 \times 10^{-2} \times 20 \times 10^{-3} \\ = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$



4. Tous les ions H_3O^+ ont été consommés et il n'y a pas de réaction chimique possible ; on verse une solution d'hydroxyde de sodium dans une solution de chlorure de sodium. Le pH continue d'augmenter du fait de l'ajout d'ions $\text{HO}^-(aq)$.

5. Par un important saut de pH.

→ Réponse à l'énigme du chapitre

Non, car le vinaigre de vin est coloré. Faire un titrage pH-métrique.

3. Activité expérimentale

Nous présentons deux travaux pratiques qui ont l'avantage de faire manipuler des produits que l'on rencontre dans la vie courante.

Titrage pH-métrique de l'acide éthanóïque contenu dans un vinaigre

Le vinaigre titré doit être un vinaigre « blanc ».

Le titrage nécessite une dilution car le vinaigre est une solution trop concentrée pour effectuer un titrage dans les conditions que nous connaissons ; il s'agit ici d'une dilution au dixième.

Nous demandons d'effectuer un titrage pH-métrique en présence des deux indicateurs colorés : hélianthine et phénolphthaleine et de reporter sur le graphique les valeurs du pH correspondant au virage des indicateurs. De la sorte, on montrera clairement qu'un indicateur coloré ne vire pas nécessairement au point d'équivalence du titrage.

Pour que les observations soient significatives, on introduira, dans la solution titrée, une goutte (et une seule) d'hélianthine et trois gouttes de phénolphthaleine ; de la sorte, on voit clairement le virage de la phénolphthaleine après celui de l'hélianthine.

On utilisera les moyens informatiques disponibles pour tracer la courbe de titrage et la courbe dérivée.

→ Réponses aux questions

1. Introduire 10 mL de vinaigre (prélevés avec la pipette jaugée de 10 mL) dans la fiole jaugée de 100 mL. Ajuster le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée.

2. v_{bE} est de l'ordre de 20 mL.

3. La concentration de l'acide éthanóïque dans la solution diluée est voisine de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

4. La concentration de l'acide éthanóïque dans le vinaigre commercial est de l'ordre de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Notons c la concentration de l'acide éthanóïque dans le vinaigre commercial ; 100 mL de vinaigre, c'est-à-dire 100 g (puisque la masse volumique est $1,0 \text{ g.mL}^{-1}$), contiennent $0,1 c \text{ mol}$ d'acide éthanóïque. D'où le degré d'acidité :

$$d^{\circ} = 0,1c \times M = 0,1c \times 60 = 6,0c$$

car la masse molaire de l'acide éthanóïque est égale à 60 g.mol^{-1} .

On trouve, comme attendu, un degré d'acidité voisin de 6° .

5. Le volume de solution de soude versé au virage de l'hélianthine (voisin de 6 mL) est nettement inférieur au volume à l'équivalence (voisin de 20 mL). L'indicateur coloré à utiliser est donc la phénolphthaléine.

Titration colorimétrique de l'acide ascorbique contenu dans un comprimé de médicament

Ce titrage d'un principe actif dans un produit de la vie courante est maintenant classique. Il nécessite d'abord de broyer le comprimé et de recueillir la totalité de la poudre obtenue ; un rinçage du mortier et du pilon sont donc nécessaires.

On fera remarquer que l'on titre la totalité de l'acide HA contenu dans la solution obtenue et qu'en conséquence, il n'est pas utile de connaître le volume de cette solution.

Cette manipulation est l'occasion d'effectuer un **titrage à la goutte** :

- On commence par déterminer un ordre de grandeur du volume équivalent en considérant que le comprimé contient bien 500 mg d'acide ascorbique :

- la quantité d'acide ascorbique est alors :

$$n_{\text{HA}} = \frac{m}{M} = \frac{0,500}{176} = 2,84 \times 10^{-3} \text{ mol ;}$$

- la quantité d'ions HO^- nécessaires :

$$n_{\text{HO}^-} = n_{\text{HA}} ;$$

- le volume théorique v_t de sodium de soude à verser :

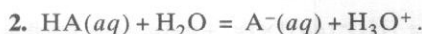
$$c = \frac{n_{\text{HO}^-}}{v_t} \Rightarrow v_t = \frac{n_{\text{HO}^-}}{c} = \frac{2,84 \times 10^{-3}}{0,20} = 1,42 \times 10^{-2} \text{ L} \\ = 14,2 \text{ mL .}$$

On peut également effectuer un dosage rapide pour déterminer cette valeur du volume.

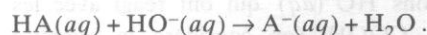
- On effectue ensuite le titrage colorimétrique à la goutte en versant d'abord $(v_t - 1) \text{ mL}$ de solution titrante d'un seul coup puis en continuant l'ajout goutte à goutte. Une goutte ajoutée provoque le changement de couleur de l'indicateur. Le volume versé est le volume à l'équivalence v_{b_E} .

→ Réponses aux questions

1. $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$ (ou A^-).



La transformation associée est peu avancée dans le sens direct.



Transformation quasi totale.

3. Le pH à l'équivalence est basique (~ 8). Le rouge de crésol est l'indicateur dont le domaine de virage « encadre » le mieux le pH à l'équivalence. Le bleu de bromothymol ($6,0 - 7,6$) fournit également un résultat convenable.

4. $n_{\text{HO}^-} = c_b v_{b_E}$ (avec v_{b_E} en litres).

5. $n_{\text{HA}} = n_{\text{HO}^-}$; $m_{\text{HA}} = n_{\text{HA}} \times M = c_b v_{b_E} M$.

$$M = 176 \text{ g.mol}^{-1} \Rightarrow m_{\text{HA}} = 176 \times 0,2 \times v_{b_E} \approx 35 v_{b_E}.$$

On obtient m_{HA} en grammes en exprimant v_{b_E} en litres.

→ Autres TP possibles

Il est possible de faire deux titrages de solutions d'acide fort :

- titrage d'un détartrant à cafetière.

Le détartrant est constitué d'acide sulfamilique, acide fort de formule $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$. On effectue un dosage pH-métrique pour déterminer la teneur du produit commercial.

- titrage d'un produit pour déboucher les canalisations.

Ces produits sont souvent des solutions concentrées d'hydroxyde de sodium de titre massique voisin de 30 %. On effectue une dilution de la solution puis un titrage colorimétrique afin de déterminer la teneur en hydroxyde de sodium du produit commercial.

On trouvera les protocoles détaillés de ces manipulations dans l'ancien manuel : Chimie, Terminale S, édition 1995, pages 105 et 106.

4. Réponses aux exercices

1 a. pH ; réactif titrant. b. saut de pH ; point ; inflexion ; concavité ; d'équivalence ; courbe dérivée. c. phénolphthaléine ; bleu de bromothymol.

2 a. Faux. b. Faux. c. Faux. d. Faux.

3 a. Égal à 7,0. b. Supérieur à 7,0. c. La phénolphthaléine. d. Quasi totale.

6 a. $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-(aq) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.

b. $c_b = 7,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $c_a = 6,75 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

c. 7,0. d. Le bleu de bromothymol.

7 a. Solution d'ions $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$. Dissoudre du chlorure de sodium dans l'eau.

b. $c_a = 3,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. **c.** 0,77 L.

8

1. $\text{H} - \text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H} - \text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$.

2. a. $\text{H} - \text{COOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H} - \text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$.

b. 8,0 mL. **c.** Solution de la base $\text{H} - \text{COO}^-(\text{aq})$.

d. Quand v_b tend vers l'infini, on a pratiquement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_f = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 14 + \log c_f = 13,4$.

e. $v_b = 0$: $\text{pH} = 2,4$; $v_b = 4,0 \text{ mL}$: $\text{pH} = 3,8$; $v_b = 8,0 \text{ mL}$: $\text{pH} = 8,3$; $v_b \rightarrow \infty$: $\text{pH} \rightarrow 13,4$.

9 a. $\text{HA}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$.

b. Totale. **c.** 20,0 mL. **d.** 8,3. **e.** La quantité de molécules HA contenues dans la solution initiale. **f.** La phénolphtaléine.

10 a. $\text{CH}_3 - \text{COOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow$



b. $n_{\text{HO}^- \text{ versés}} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$;

$n_{\text{HO}^- \text{ restant}} = 6,3 \times 10^{-10}$; $6,3 \times 10^{-6}$

donc $n_{\text{HO}^- \text{ restant}} \ll n_{\text{HO}^- \text{ versés}}$ et réaction quasi totale.

Quantité d'ions HO^- versés :

$n_{\text{HO}^- \text{ versés}} = 1,0 \times 10^{-2} \times 10,0 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

Quantité d'ions HO^- présents :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,8} = 1,6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,8}} = 10^{-9,2}$$

$$= 6,3 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$n_{\text{HO}^- \text{ présents}} = [\text{HO}^-] \times V = 6,3 \times 10^{-10} \times 30 \times 10^{-3}$

$$= 1,9 \times 10^{-11} \text{ mol} \quad (V = 30 \text{ mL}).$$

Quantité d'ions HO^- ayant réagi :

$$1,0 \times 10^{-4} - 1,9 \times 10^{-11}.$$

Taux d'avancement final :

$$\frac{1,0 \times 10^{-4} - 1,9 \times 10^{-11}}{1,0 \times 10^{-4}} = 1,0 - 1,9 \times 10^{-7} \approx 1,0.$$

11 a. En A, $\text{pH} = 2,0$;

$[\text{H}_3\text{O}^+] = c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. $v_{b_E} = 20,0 \text{ mL}$; à

l'équivalence : $c_1 v_1 = c_2 v_{b_E} \Rightarrow v_1 = 20 \text{ mL}$.

b. $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{Na}^+(\text{aq})$, H_2O . **c.** Un solide ionique : le chlorure de sodium.

12 a. L'acide nitrique est un acide fort ($\text{pH} = 7,0$ à l'équivalence). $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.

b. La courbe de titrage est la courbe rouge ; la courbe dérivée est la courbe bleue.

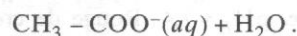
c. $v_{b_E} = 15 \text{ mL}$; $c_b = 6,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

13 a. Courbe 1 : acide fort. Courbe 2 : acide faible. Amplitude du saut de pH et pH à l'équivalence.

b. HA_1 : $v_{b_E} = 8,0 \text{ mL}$; $c_1 = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

HA_2 : $v_{b_E} = 10 \text{ mL}$; $c_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

14 a. $\text{CH}_3 - \text{COOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow$



$$K = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}][\text{HO}^-]}$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]} \times \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}$$

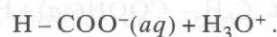
$$K = \frac{K_A}{K_e} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 10^{9,2} = 1,6 \times 10^9.$$

K est très grand ; donc, transformation quasi totale.

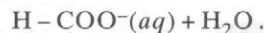
b. $v_b = 0$: $\text{pH} = 2,9$; $v_b = v_{b_E} = 20 \text{ mL}$: saut de pH et $\text{pH}_E > 7,0$; $v_b \rightarrow \infty$: $\text{pH} \rightarrow 13$ (et $\text{pH} = 4,8$ pour $v_b = 10 \text{ mL}$). Tracer la courbe C_1 .

c. $v_{b_E} = 40 \text{ mL}$. Tracer de même la courbe C_2 .

15 1. $\text{H} - \text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} =$



2. a. $\text{H} - \text{COOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow$



$$K = \frac{[\text{H} - \text{COO}^-]}{[\text{H} - \text{COOH}][\text{HO}^-]} = \frac{K_A}{K_e} = \frac{10^{-3,8}}{10^{-14}} = 10^{10,2}$$

$K = 1,6 \times 10^{10}$: transformation quasi totale.

REMARQUE

Donnée manquante : pK_A du couple acide méthanoïque/ion méthanoate : 3,8.

b. $v_{b_E} = 8,0 \text{ mL}$; solution de méthanoate de sodium c'est-à-dire solution de la base faible $\text{H} - \text{COO}^-(\text{aq})$ et d'ions $\text{Na}^+(\text{aq})$ qui n'ont aucun caractère acido-basique.

c. C'est la demi-équivalence et, puisque la transformation est totale, la moitié des molécules $\text{H} - \text{COOH}(\text{aq})$ ont été transformées en ions $\text{H} - \text{COO}^-(\text{aq})$. Donc : $[\text{H} - \text{COOH}(\text{aq})] = [\text{H} - \text{COO}^-(\text{aq})]$.

$$K_A = \frac{[H - COO^-][H_3O^+]}{[H - COOH]} \Rightarrow K_A = [H_3O^+]_{1/2} \Rightarrow pH_{1/2} = pK_A.$$

d. Si v_b tend vers l'infini, la solution contenue dans le bécher devient une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. Donc,

$$pH \rightarrow 14 + \log c_b = 13,4.$$

e. $v_b = 0$: $pH = 2,4$; $v_b = 4,0 \text{ mL}$: $pH = 3,8$; $v_b = v_{b_E} = 8,0 \text{ mL}$: $pH = 8,3$; $v_b \rightarrow \infty$: $pH \rightarrow 13,4$.

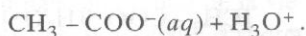
16 a. La constante K de la réaction de titrage vaut :

$$K = \frac{6,3 \times 10^{-5}}{10^{-14}} = 6,3 \times 10^9 \Rightarrow \text{transformation quasi totale.}$$

b. $v_{b_E} = 11 \text{ mL}$; $c_a = 2,75 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

c. $pH_E \approx 7,4$. Rouge de crésol (zone de virage contenant pH_E).

17 $CH_3 - COOH(aq) + HO^-(aq) \rightarrow$



$$c_a = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

18 a. Dilution au dixième. On introduit 20 mL de la solution donnée (mesurés avec la pipette jaugée de 20 mL) dans la fiole jaugée de 200 mL et on ajuste au trait de jauge avec de l'eau distillée.

b. Solution acide dans un bécher, solution basique dans une burette graduée et mesure du pH.

c. Tracé de la courbe.

d. $v_{b_E} = 10,0 \text{ mL}$; $pH_E = 8,5$.

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

e. Acide faible (saut de pH et $pH_E > 7,0$).

f. $C_6H_5 - COOH(aq) + HO^-(aq) \rightarrow$



19 1. a. Solution acide dans le bécher, solution basique dans une burette graduée et mesure du pH. Prélèvement avec une pipette jaugée.

b. Réglage de la température puis étalonnage avec une ou deux solutions de pH donné (standardisation).

c. $v_{b_E} = 8,4 \text{ mL}$; $pH_E = 8,6$.

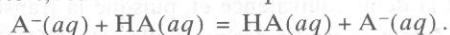
d. $c_a = 8,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

e. Acide faible : $pH_{\text{initial}} > -\log c_a = 1,1$; saut de pH peu important et $pH_E > 7,0$.

2. a. Phénolphthaléine. b. $c'_a = 8,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

c. Perturbation du titrage : le virage de l'indicateur consomme des ions HO^- . Risque de ne pas voir le virage de l'indicateur.

d. A priori, réaction acido-basique :



$$K = \frac{[HA][A^-]}{[A^-][HA]} = 1.$$

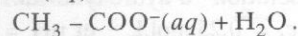
La réaction ne change pas la concentration des espèces introduites ; globalement, il ne se passe rien et $[HA] = [A^-]$.

$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \Rightarrow K_A = [H_3O^+] \text{ ou } pH = pK_A$$

(du couple HA/A^-).

20 A. a. $v = 1,0 \text{ mL}$. b. Prélèvement à la pipette jaugée de 1,0 mL à placer dans la fiole jaugée de 100 mL et ajustage au trait de jauge.

B. a. $CH_3 - COOH(aq) + HO^-(aq) \rightarrow$

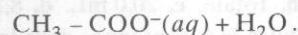


b. Dispositif classique. Phénolphthaléine car $pH_E > 7,0$.

c. $c_1 = 1,08 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $c = 1,08 \text{ mol.L}^{-1}$.

C. $6,5^\circ$; oui : accord convenable.

21 1. a. $CH_3 - COOH(aq) + HO^-(aq) \rightarrow$



b. État où les deux réactifs sont entièrement consommés. $v_{b_E} = 20 \text{ mL}$; $pH_E \approx 8,0$.

c. $c_a = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2. a. Courbe 2 : pourcentage d'acide éthanóïque ; courbe 3 : pourcentage d'ions éthanóate.

b. $[CH_3 - COOH] = [CH_3 - COO^-]$; 50 % de chacune des deux espèces.

$$pH = pK_A + \log_{10} \frac{[CH_3 - COO^-]}{[CH_3 - COOH]}. \quad pH_{1/2} = pK_A.$$

Pour $v_b = 10 \text{ mL}$, on lit sur la courbe 1 :

$$pH \approx 4,8 = pK_A.$$

5. Réponses aux problèmes de Bac

1 I. 1. $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ soit 0,61 g ($M = 122 \text{ g.mol}^{-1}$).

2. Acide : fournit un H^+ ; base : capte un H^+ . $C_6H_5 - COO^-$.

3. Acide faible car $pH = 3,1 > -\log_{10} 1,0 \times 10^{-2} = 2,0$.

4. a. $C_6H_5 - COOH(aq) + H_2O =$



b. $K_1 = 10^{-pK_A} = 10^{-4,2} = 6,3 \times 10^{-5}$; K_1 est petit $\Rightarrow$ la transformation est peu avancée dans le sens direct.

c. Acide benzoïque ($pH < pK_A$).

II. 1. $C_6H_5 - COOH(aq) + HO^-(aq) \rightarrow$



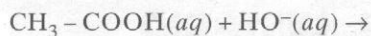
$$2. K_2 = \frac{[C_6H_5 - COO^-]}{[C_6H_5 - COOH][HO^-]} = \frac{K_A}{K_e} = \frac{10^{-4,2}}{10^{-14}}$$

$$= 10^{9,8} = 6,3 \times 10^9 ;$$

K_2 est très grand $\Rightarrow$ la transformation est quasi totale.

2 1. a. Montage classique (voir page 160).

b. $\text{CH}_3 - \text{COOH}(aq) / \text{CH}_3 - \text{COO}^-(aq)$.



c. $v_E \approx 23,5 \text{ mL}$; $\text{pH}_E \approx 8,3$. $c_1 = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$.

d. Le vinaigre est trop concentré ; la dilution permet d'obtenir une solution que l'on peut titrer. Le maximum de la courbe dérivée fournit la valeur de v_E .

2. a. $c_0 = 10c_1 = 1,2 \text{ mol.L}^{-1}$. b. 1,0 L de vinaigre (soit 1 020 g) contient 1,2 mol d'acide éthanoïque soit 71 g ($M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$) ; 100 g en contiennent donc : $\frac{71 \times 100}{1\,020} \approx 6,9 \text{ g} \Rightarrow d^\circ = 6,9$. c. Valeur voisine de celle figurant dans les données (7°).

3 a. Fiole jaugée et pipette jaugée. b. Dispositif classique. c. Indicateur coloré dont la zone de virage contient pH_E ; $7,2 < \text{pH}_E < 8,8$.

d. $n_{\text{HO}^-} = 1,5 \times 10^{-2} \times 9,5 \times 10^{-3} = 1,43 \times 10^{-4} \text{ mol}$

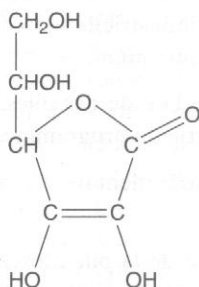
$$n_{\text{HO}^-} = n_{\text{HA}} \cdot m = 1,43 \times 10^{-4} \times 194 \times 20$$

$$n_{\text{HO}^-} = 0,55 \text{ g} = 555 \text{ mg} \quad (M = 194 \text{ g.mol}^{-1}).$$

e. $c_1 = 20 \times 1,43 \times 10^{-2} \approx 0,29 \text{ mol.L}^{-1}$.

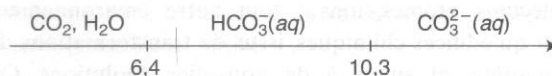
REMARQUE

La formule « habituelle » de l'acide ascorbique est $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$; ce qui correspond à sa forme lactone :



L'énoncé présenté ici est issu d'un sujet de baccalauréat qui donne une formule enrichie d'une molécule d'eau ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, H_2O ou $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$) correspondant à l'« ouverture » de la forme lactone et à l'apparition de deux groupes hydroxyle.

4 1. a.



b. $\text{HCO}_3^-(aq)$.

2. a. $\text{HCO}_3^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CO}_2(aq) + 2 \text{H}_2\text{O}$.

b. $\text{pH}_E \approx 4,5 \Rightarrow$ vert de bromocrésol.

c. $v_E \approx 13 \text{ mL}$;

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ versés}} = 0,010 \times 13 \times 10^{-3} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ versés}} = n_{\text{HCO}_3^-}$$

$$c = \frac{n_{\text{HCO}_3^-}}{V} = \frac{1,3 \times 10^{-4}}{20 \times 10^{-3}} = 6,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Concentration massique :

$$6,5 \times 10^{-3} \times 61 = 0,397 \text{ g.L}^{-1} \approx 400 \text{ mg.L}^{-1}.$$

Le résultat est quelque peu différent de la valeur figurant sur l'étiquette (433 mg.L^{-1}).

2. a. La concentration des ions hydrogénocarbonate diminue au cours du titrage jusqu'à l'annulation. b. Le dioxyde de carbone en solution. c. À l'intersection des courbes 2 et 3, les concentrations de $\text{HCO}_3^-(aq)$ et

$\text{CO}_2(aq)$ sont égales (demi-équivalence) et

$\text{pH} = \text{pK}_{A_1}$. À l'abscisse de ce point d'intersection, on

lit sur la courbe 1 : $\text{pH} \approx 6,3$. D'où : $\text{pK}_{A_1} = 6,3$.

d. Minimum de la courbe 2 ou maximum de la courbe 3 ou méthode des tangentes parallèles pour la courbe 1.

$v_E \approx 13 \text{ mL}$.

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

Molécules, atomes, ions... tout notre environnement n'est qu'édifices chimiques, issus de transformations de la matière, et sujets à de nouvelles évolutions. On conçoit facilement en regardant le monde qui nous entoure que certains systèmes sont chimiquement stables (à l'équilibre) mais que beaucoup sont soumis à des conditions qui conduisent à leur évolution : vieillissement des systèmes vivants, des systèmes minéraux comme les peintures, et les métaux dans des conditions corrosives, de certains plastiques...

Ces transformations sont spontanées ; elles se poursuivent jusqu'à ce que le système chimique atteigne l'état d'équilibre caractérisé par la constante d'équilibre. Pendant une transformation spontanée, le quotient de réaction Q_r tend vers la constante d'équilibre K . Ainsi, le chimiste dispose d'un critère simple permettant de prévoir dans quel sens va évoluer un système chimique. Il suffit de comparer le quotient de réaction dans l'état initial $Q_{r,i}$ et la constante de réaction K . Ce critère est par exemple utilisé pour prévoir le sens d'évolution d'un système chimique ou pour montrer que l'évolution d'un système dont on connaît le sens spontané est impossible. En revanche, le critère d'évolution spontané ne permet en aucun cas de prévoir le caractère total ou non de la transformation. Seul le taux d'avancement vu à la partie 2 permet de conclure.

Le chimiste peut facilement mettre à profit l'évolution spontanée d'un système pour récupérer l'énergie correspondante car la matière en elle-même est source d'énergie chimique, que l'on peut convertir, selon la nature des édifices chimiques dont on provoque la transformation, en énergie thermique, électrique, lumi-

neuse. Et, par apport d'énergie lumineuse, électrique, ou thermique, on peut aussi provoquer des réactions, et construire ainsi de nouveaux édifices chimiques. Par exemple, la photosynthèse opérée par les végétaux chlorophylliens constitue une transformation forcée, possible par un transfert d'énergie lumineuse. À l'instar des systèmes biologiques, le chimiste met très souvent à profit le caractère inversable de certaines réactions.

Ainsi, spontanément, les espèces chimiques contenues dans la batterie d'un téléphone portable vont réagir entre elles pour donner produits et énergie électrique permettant de faire fonctionner le téléphone. Au contraire, si l'on fournit de l'énergie électrique à ces produits, on provoque la réaction inverse de la précédente et l'on recharge ainsi la batterie.

En conclusion : si pour tout système chimique, il existe un sens spontané de l'évolution, il est possible, dans certains cas seulement, d'imposer à un système un sens d'évolution non spontané par apport d'énergie. Le transfert d'énergie électrique permet la recharge d'une batterie d'accumulateurs mais aussi les électrolyses, dont l'importance industrielle est considérable (industrie chlore-soude, aluminium...).

En ce qui concerne l'étude des piles, nous avons choisi d'aborder cette partie du programme en deux temps :

- la découverte expérimentale du principe de la pile (chapitre 11) ;
- le fonctionnement de la pile : force électromotrice et évolution vers un état d'équilibre, suivi d'une présentation de quelques piles usuelles (chapitre 12).

Évolution spontanée vers l'état d'équilibre

1. Nos options pédagogiques

L'objectif de ce chapitre est de faire émerger un critère permettant de prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système chimique et de l'appliquer ensuite à des transformations mettant en jeu des réactions acido-basiques ou des réactions d'oxydoréduction.

La photo d'ouverture fait allusion à la transformation spontanée qui résulte de l'oxydation du cuivre et de ses alliages comme le bronze par le dioxygène de l'air. On remarquera qu'il s'agit d'une transformation très lente ce qui permet d'attirer l'attention sur la distinction qu'il convient d'opérer entre « spontanée » et « instantanée ».

La rubrique *Découvrir et réfléchir* propose une activité portant sur le sens spontané d'évolution de systèmes mettant en jeu les couples $I_2(aq)/I^-(aq)$ et $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$.

• Le 1^{er} paragraphe du chapitre a pour objet de faire émerger le critère d'évolution spontanée d'un système chimique. Il débute donc sur le rappel de l'expression du quotient de réaction défini au chapitre 7, et sur le calcul de sa valeur dans l'état initial du système puisque c'est elle qui interviendra dans le critère d'évolution. Il importe de bien faire comprendre ce que l'on entend par état initial : c'est l'état fictif qui résulte du mélange des réactifs avant que ceux-ci ne réagissent entre eux. Peut-on dire pour autant qu'il s'agit de l'état du système avant toute réaction chimique ? La réponse est nuancée en fonction de l'état moléculaire ou ionique des corps introduits et du caractère total ou partiel de la transformation qu'ils subissent lors de la mise en solution.

Pour les composés moléculaires comme $CH_3-COOH(l)$ ou $NH_3(g)$, on considère qu'ils sont, dans l'état initial, sous la forme moléculaire $CH_3-COOH(aq)$ ou $NH_3(aq)$.

En revanche le composé $HCl(g)$ introduit en solution est considéré comme totalement transformé en ions $Cl^-(aq)$ et H_3O^+ . Il en est de même pour tout composé ionique qu'il s'agisse de $NH_4Cl(s)$ transformé en $NH_4^+(aq)$ et $Cl^-(aq)$ ou de $C_2H_5ONa(s)$ transformé en $C_2H_5O^-(aq)$ et $Na^+(aq)$. Mais dans ce dernier cas, on doit tenir compte en outre de la transformation considérée comme totale de $C_2H_5O^-(aq)$ en $C_2H_5OH(aq)$ et $HO^-(aq)$.

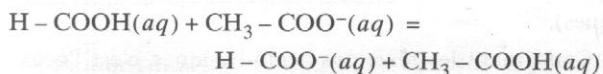
En d'autres termes, l'état initial est constitué par les espèces apportées en solution après prise en compte des transformations qu'elles subissent par action de l'eau si celles-ci sont totales.

Nous avons traduit ces résultats par le tableau de la figure 1 et traité d'exemples concrets pour que l'élève se familiarise avec le calcul de la valeur d'un quotient de réaction dans l'état initial.

Dans l'état final d'équilibre, les valeurs à prendre en considération sont celles des concentrations à l'équilibre des espèces effectivement présentes dans la solution, donc après réaction. Ce sont notamment celles que l'on pourra calculer à partir de la valeur du pH de la solution.

L'un des exemples traités est relatif à une transformation acido-basique, l'autre à une transformation d'oxydoréduction. Ce dernier exemple permet de rappeler que seules les espèces dissoutes, donc affectées de l'indice (aq) dans l'écriture de l'équation de la réaction, sont à considérer.

Le sous-paragraphe 1-2 est consacré à l'émergence du critère général d'évolution spontanée à partir d'une étude expérimentale portant sur divers mélanges constitués par les espèces conjuguées de deux couples acide/base : acide méthanoïque/ion méthanoate et acide éthanoinique/ion éthanoate. La réaction étudiée a pour équation :



La constante d'équilibre associée a pour valeur

$$K = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}} = 10^{4,8 - 3,8} = 10.$$

L'étude expérimentale consiste à réaliser trois mélanges S' , S'' , S''' (pour lesquels le quotient de réaction dans l'état initial est respectivement inférieur, supérieur et égal à K) et à mesurer leur pH. La valeur du pH conduit

alors à la valeur du rapport $\frac{[Base]}{[Acide]}$ pour chacun des deux couples dans l'état d'équilibre. La comparaison avec les valeurs de ces rapports dans l'état initial permet d'en déduire dans quel sens le système a évolué.

On vérifie alors que le système a bien évolué dans le sens que l'on prévoit en considérant que le quotient de réaction Q_r tend vers la constante d'équilibre K .

REMARQUE

On notera que même si les valeurs du pH relevé diffèrent quelque peu de celles données au tableau de la page 178, elles conduisent nécessairement à un quotient de réaction dans l'état final égal à 10 puisque les

$$\text{relations } \frac{[B_1]_{\text{éq}}}{[A_1]_{\text{éq}}} = 10^{pH - pK_{A_1}}$$

$$\text{et } \frac{[B_2]_{\text{eq}}}{[A_2]_{\text{eq}}} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_{A_2}} \text{ entraînent :}$$

$$\frac{[B_1]_{\text{eq}}}{[A_1]_{\text{eq}}} \bigg/ \frac{[B_2]_{\text{eq}}}{[A_2]_{\text{eq}}} = 10^{\text{pK}_{A_2} - \text{pK}_{A_1}}.$$

La conclusion de cette étude expérimentale concernant une réaction acido-basique est ensuite généralisée à toute transformation chimique. Le critère d'évolution peut être présenté indifféremment par la comparaison

directe de Q_{ri} à K ou du rapport $\frac{Q_{ri}}{K}$ à 1. Nous avons privilégié cette seconde présentation mais les élèves devront se familiariser avec les deux.

- Le second paragraphe du chapitre a pour objet d'illustrer l'application du critère d'évolution spontanée aux transformations mettant en jeu soit des réactions acido-basiques, soit des réactions d'oxydoréduction. Ici nous ne considérons plus uniquement des mélanges comportant réactifs et produits et susceptibles d'évoluer dans un sens ou dans l'autre, mais nous nous plaçons aussi dans les conditions usuelles où les transformations chimiques sont réalisées par mélange des seuls réactifs. Au-delà de la détermination du sens d'évolution qui est alors évident (c'est le sens dans lequel les réactifs sont consommés), nous cherchons à avoir une idée du taux d'avancement de la réaction (ce qui implique un choix pour les conditions initiales qui doivent être précisées : on considérera que les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques).

- Concernant les réactions acido-basiques, c'est l'occasion de revenir sur les conditions d'une transformation quasi totale : réaction de l'acide le plus fort avec la base la plus forte avec une différence de pK_A d'au moins 4 unités si les proportions sont stœchiométriques (mais on peut observer une transformation quasi totale avec $\Delta \text{pK}_A < 4$ avec des proportions différentes comme le montrent les exercices n°s 14 et 15). Il nous a paru important de souligner, qu'à l'inverse, la réaction de l'acide le plus faible avec la base la plus faible est alors très peu avancée. Ainsi on fait prendre conscience à l'élève que la détermination du sens d'évolution spontanée ne présume en rien de la valeur du taux d'avancement.

- Dans le domaine de l'acido-basicité on peut trouver de nombreux couples dont les constantes d'acidité sont suffisamment voisines pour qu'il soit possible d'observer assez facilement l'un ou l'autre des deux sens d'évolution lors du mélange des espèces conjuguées des deux

couples (puisqu'alors la constante $K = 10^{\text{pK}_{A_2} - \text{pK}_{A_1}}$ n'est ni trop grande ni trop petite). En revanche peu de couples oxydant/réducteur usuels ont des potentiels redox suffisamment proches pour permettre une telle étude. À ce sujet rappelons que la constante d'équilibre associée à l'équation d'une réaction d'oxydoréduction

mettant en jeu deux couples de potentiels standard E_1°

et E_2° a pour valeur à 25°C : $K = 10^{\frac{n\Delta E^\circ}{0,059}}$ (n étant le nombre d'électrons échangés). Les potentiels redox n'étant plus au programme, on pourra toujours calculer les constantes d'équilibre K par cette formule si l'on souhaite varier les exercices.

De plus si une mesure de pH permet de déterminer le sens d'évolution d'un système acido-basique, on ne peut déterminer commodément, notamment par une observation visuelle, le sens d'évolution d'un système d'oxydoréduction dont les espèces conjuguées des 2 couples mis en jeu sont déjà présentes dans l'état initial. Aussi ce n'est qu'au niveau d'un exercice d'application que nous traitons d'un exemple de détermination du sens d'évolution pour une transformation d'oxydoréduction. Il s'agit d'une transformation mettant en jeu les couples I_2/I^- ($E^\circ = 0,62 \text{ V}$) et Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E^\circ = 0,77 \text{ V}$) que nous avons déjà présenté dans la rubrique *découvrir et réfléchir*.

Nous avons jugé bon d'insister sur le caractère quasi total de la plupart des transformations d'oxydoréduction de sorte que généralement on observe la transformation dans un sens déterminé : c'est le cas des transformations mettant en jeu les couples cation métallique/métal les plus courants. Nous traitons l'exemple de l'oxydation du fer par l'ion $Cu^{2+}(aq)$ qui se prête bien à une expérience démonstrative. L'interprétation du sens d'évolution spontanée par comparaison de Q_{ri} à K montre bien que, du fait de la valeur extrêmement grande de K ($K = 2,8 \times 10^{26}$), la réaction inverse ne peut être mise en évidence. Ce thème sera repris en travaux pratiques : il permet de déboucher sur un classement des 3 couples Cu^{2+}/Cu , Fe^{2+}/Fe et Zn^{2+}/Zn que les élèves retrouveront lors de l'étude des piles.

2. Découvrir et Réfléchir

Transformations mettant en jeu les couples oxydant/réducteur :

$I_2(aq)/I^-(aq)$ et $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$

Les expériences réalisées mettent l'accent sur deux aspects propres aux réactions d'oxydoréduction :

- les transformations correspondantes sont généralement quasi totales (pour peu que la différence des potentiels d'oxydoréduction des couples mis en jeu soit supérieure à quelques dixièmes de volt) ; de ce fait la réaction inverse ne peut être facilement mise en évidence par une observation visuelle (expérience 1).
- la dépendance du sens d'évolution avec le pH (expérience 3). C'est là un aspect bien connu des réactions d'oxydoréduction dont l'équation fait intervenir

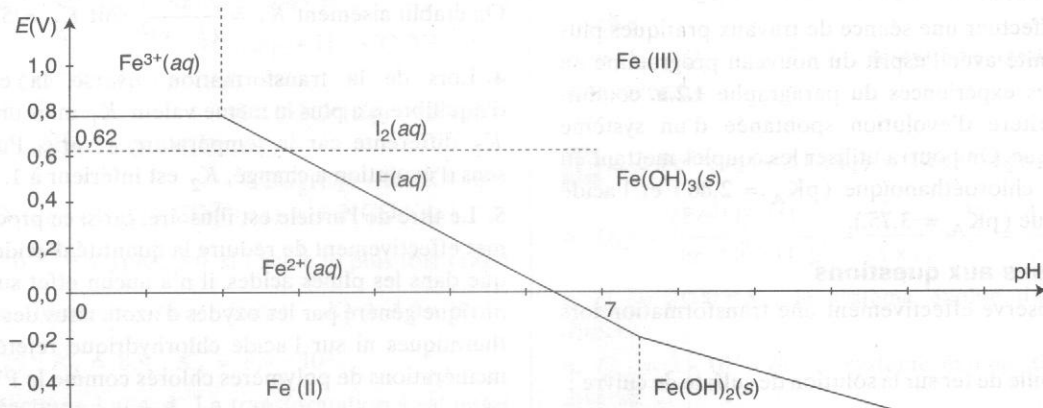


Diagramme potentiel-pH limité aux espèces Fe(II) et Fe(III) pour $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ainsi qu'aux espèces $\text{I}(\text{O})$ et $\text{I}(-\text{I})$ pour $\text{pH} < 7$.

des ions $\text{H}^+(\text{aq})$ et pour lesquelles il convient de recourir au diagramme potentiel-pH.

Dans le cas présent et comme le montre le diagramme de la figure ci-dessus, pour $\text{pH} < 3$ on a $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} > E_{\text{I}_2/\text{I}^-}$; la transformation favorisée est l'oxydation des ions iodure par les ions fer (III). Il est alors aisé de l'observer par l'apparition de la coloration brune du diode en solution aqueuse en fait l'ion $\text{I}_3^-(\text{aq})$.

C'est ce que montre l'expérience 2 réalisée à $\text{pH} < 2$ comme le confirme la détermination préalable du pH de la solution de chlorure de fer (III). (On notera qu'à $\text{pH} > 2$ une solution de concentration $c = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ conduit à un précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.)

En revanche lorsque le pH se rapproche de la neutralité le potentiel du couple $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ s'abaisse de plus en plus pour devenir nettement inférieur à celui du couple I_2/I^- . Dans ces conditions c'est la réduction du diode en ions iodure qui se produit d'où la décoloration observée accompagnée de la formation d'un précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de couleur rouille (expérience 3).

Ces considérations sur le sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction en fonction du pH n'ont pas à être développées au niveau de la classe de Terminale mais les expériences réalisées, outre le fait qu'elles familiarisent l'élève avec ces deux couples classiques, peuvent servir d'illustration du contrôle de l'évolution d'un système par le choix des conditions expérimentales (ici le choix du pH) et être réinvesties au niveau du chapitre 17. Un prolongement de cette activité apparaît dans l'exercice n° 24 de la rubrique « Pour aller plus loin ».

→ Réponse à l'énigme du chapitre

Pour obtenir la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ à partir d'une solution d'ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ de concentration

$c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ il suffit que $[\text{HO}^-(\text{aq})]$ soit supérieur à $\sqrt[3]{\frac{K}{c}} = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ ce qui correspond à une solution de $\text{pH} \geq 2$. On doit acidifier les solutions d'ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ pour éviter la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$.

3. Activité expérimentale

Réactions mettant en jeu deux couples oxydant/réducteur du type cation métallique/métal $\text{M}^{n+}(\text{aq})/\text{M}(\text{s})$

L'objectif de cette activité expérimentale est de montrer aux élèves, que si en théorie une transformation d'oxydoréduction conduit à un état d'équilibre, celui-ci est généralement fortement déplacé dans un sens donné, de sorte que suivant le mélange de réactifs réalisés, soit on observe une transformation quasi totale, soit on n'observe pas de transformation décelable.

L'exploitation des observations expérimentales réalisées permettent aux élèves (en l'absence de toute référence aux potentiels d'oxydoréduction hors programme) de classer les couples cation métallique/métal suivant la force relative de leur oxydant. Cette notion pourra s'avérer utile lors de l'étude des piles puisqu'elle permet alors de prévoir leur polarité. S'il le juge utile, le Professeur pourra communiquer aux élèves les valeurs des constantes d'équilibre associées aux équations des réactions mises en jeu. Celles-ci se calculent par la formule indiquée précédemment à partir des potentiels standard et ont pour valeur :

$K_1 = 2,8 \times 10^{26}$ (pour $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}$), $K_2 = 1,9 \times 10^{37}$ (pour $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$) et $K_3 = 7,0 \times 10^{10}$ (pour $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn}$).

→ Alternative

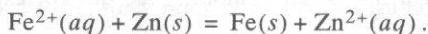
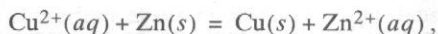
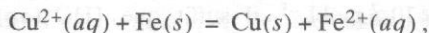
On peut effectuer une séance de travaux pratiques plus en conformité avec l'esprit du nouveau programme en réalisant les expériences du paragraphe 1.2.a. conduisant au critère d'évolution spontanée d'un système acido-basique. On pourra utiliser les couples mettant en jeu l'acide chloroéthanoïque ($pK_A = 2,86$) et l'acide méthanoïque ($pK_A = 3,75$).

→ Réponses aux questions

1. a. On observe effectivement une transformation lors de l'action :

- de la limaille de fer sur la solution de sulfate de cuivre ;
- de la poudre de zinc sur la solution de sulfate de cuivre ;
- de la poudre de zinc sur la solution de sulfate de fer(II).

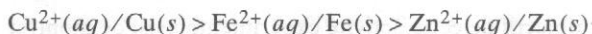
b. Les équations des réactions associées à ces transformations sont :



Le sens spontané d'évolution des systèmes correspondant aux transformations effectivement observées est le sens direct et les transformations sont quasi totales (les constantes d'équilibre K sont extrêmement élevées).

Pour les transformations inverses réalisées en plongeant une lame métallique de cuivre dans une solution d'ions $\text{Fe}^{2+}(aq)$ ou d'ions $\text{Zn}^{2+}(aq)$, ou une lame métallique de fer dans une solution d'ions $\text{Zn}^{2+}(aq)$, le sens spontané d'évolution est le sens inverse mais on n'observe pas de transformation décelable.

2. Le classement par pouvoir oxydant décroissant du cation est le suivant



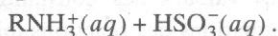
4. Étude de documents

Le procédé qui mettra fin aux pluies acides

Le document présente un nouveau procédé de désulfuration par lavage des gaz de combustion des centrales thermiques au moyen d'une solution aqueuse d'amine. Le sens d'évolution du système chimique peut être inversé en fonction de la température ce qui permet la récupération du dioxyde de soufre.

→ Réponses aux questions

1. $\text{R}-\text{NH}_2(aq) + \text{SO}_2(aq) + \text{H}_2\text{O} =$



2. Le terme « solvant » désigne en fait l'amine $\text{R}-\text{NH}_2$.

3. Le taux d'avancement de la réaction est de 96 % ; on a donc $K_1 \gg 1$.

On établit aisément $K_1 = \frac{x^2}{(1-x)^2}$ soit $K_1 = 576$.

4. Lors de la transformation inverse, la constante d'équilibre n'a plus la même valeur K_1 mais une valeur K_2 différente car la température a varié. Puisque le sens d'évolution a changé, K_2 est inférieur à 1.

5. Le titre de l'article est illusoire, car si ce procédé permet effectivement de réduire la quantité d'acide sulfurique dans les pluies acides, il n'a aucun effet sur l'acide nitrique généré par les oxydes d'azote issus des moteurs thermiques ni sur l'acide chlorhydrique rejeté par les incinérations de polymères chlorés comme le PVC.

5. Exercice résolu

Deux particularités de l'exercice résolu présenté méritent d'être soulignées.

- Lorsqu'on réalise le mélange d'un acide et de sa base conjuguée, le rapport de leur concentration est le même dans l'état initial et dans l'état d'équilibre : tout se passe comme si les espèces conjuguées n'avaient pas réagi avec l'eau ($Q_{r\text{éq}} = Q_{r,i}$).

- Lorsqu'une transformation se produit dans le sens inverse, il est préférable de renverser le sens de l'équation de manière à ce que son avancement soit positif. On insistera alors auprès des élèves en leur signalant que la constante d'équilibre associée à la nouvelle équation est l'inverse de la constante associée à l'équation primitive.

6. Réponses aux exercices

1 a. Dissoutes.

b. Solides.

c. Quotient de réaction (dans l'état initial) ; constante d'équilibre.

d. Quasi totales ; très grande.

2 a. Faux. b. Vrai. c. Faux. d. Faux.

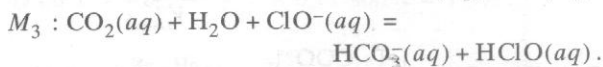
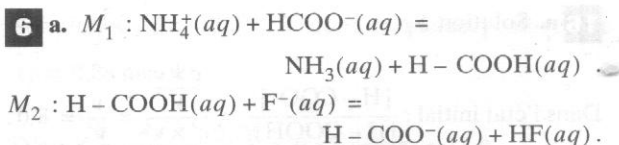
3 a. Système S_1 : sens direct ; système S_2 : sens inverse.

b. Extrêmement rapides.

c. $\text{HF}(aq) + \text{NH}_3(aq)$; quasi totale.

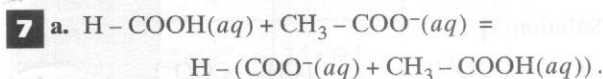
4 Voir Cours § 1-2-B.

5 Voir Cours § 2-2.



b. $K = 10^{\Delta \text{pK}_A}$ ($\Delta \text{pK}_A > 0$ si l'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte). $K_1 = 4,0 \times 10^{-6}$;
 $K_2 = 0,25$; $K_3 = 8,9$; $K_4 = 8,9 \times 10^3$.

c. Les réactions 3 et 4. **d.** La transformation 4 est quasi totale et la transformation 1 est quasi inexistante.



b. $K = 10^{\text{pK}_{A_2} - \text{pK}_{A_1}} = 10$.

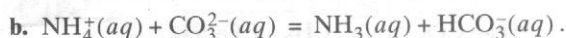
c. $M_1 : Q_{ri} = 1 < K \rightarrow$ sens direct.

$M_2 : Q_{ri} = 10 = K \rightarrow$ pas d'évolution (état d'équilibre).

$M_3 : Q_{ri} = 25 > K \rightarrow$ sens inverse.

$M_4 : Q_{ri} = 0 < K \rightarrow$ sens direct.

8 a. $\text{CO}_3^{2-}(aq)$: base ; $\text{HCO}_3^-(aq)$: acide conjugué de $\text{CO}_3^{2-}(aq)$; $\text{NH}_4^+(aq)$: acide. $\text{NH}_3(aq)$: base.



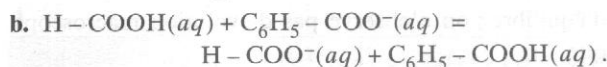
c. $K = 10^{\text{pK}_{A_2} - \text{pK}_{A_1}} = 12,6$.

d. $M_1 : Q_{ri} = 12,6 = K$: pas d'évolution (état d'équilibre).

$M_2 : Q_{ri} = 125 > K$: sens inverse.

$M_3 : Q_{ri} = 1 < K$: sens direct.

9 a. L'acide le plus fort est l'acide méthanoïque (il appartient au couple ayant le pK_A le plus petit) et la base la plus forte est l'ion benzoate (il appartient au couple ayant le pK_A le plus grand).



$K = 10^{\text{pK}_{A_1} - \text{pK}_{A_2}} = 2,5$.

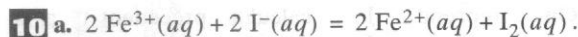
c. et d. $Q_{ri} = \frac{[\text{H} - \text{COO}^-]_i \times [\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}]_i}{[\text{H} - \text{COOH}]_i \times [\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-]_i}$

$$= \frac{\frac{c' \times V_1}{V_t} \times \frac{c' V_2}{V_t}}{\frac{c \times V_3}{V_t} \times \frac{c \times V_4}{V_t}}$$

Pour $S_1 : Q_{ri} = \frac{c'(V_1 + V_2)}{c(V_3 + V_4)} = \frac{c'}{c} = 0,5 < K$; le système évolue dans le sens direct.

Pour $S_2 : Q_{ri} = 8 > K$; le système évolue en sens inverse.

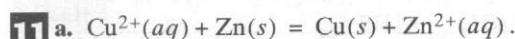
Pour $S_3 : Q_{ri} = 40,5 > K$; le système évolue dans le sens inverse.



b. $Q_{ri} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_i^2 \times [\text{I}_2]_i}{[\text{Fe}^{3+}]_i^2 \times [\text{I}^-]_i^2} = \frac{c_4^2 \times c_3}{c_2^2 \times c_1^2} \times \frac{V_t}{V} = \frac{4c_3 \times c_4^2}{c_1^2 \times c_2^2}$

c. $Q_{ri} = 2000 < K$; le système évolue dans le sens direct.

d. $Q_{ri} = 2 \times 10^7 > K$; le système évolue dans le sens inverse.



b. $Q_{ri} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = \frac{c_2}{c_1} = 10$

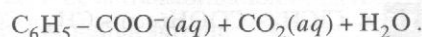
c. $Q_{ri} < K$: le système évolue dans le sens direct.

d. La transformation est quasi totale vu la valeur très grande de K .

e.

Équation	$\text{Cu}^{2+}(aq) + \text{Zn}(s) = \text{Cu}(s) + \text{Zn}^{2+}(aq)$			
État initial (mol)	0,01	0,05	0,05	0,1
État final (mol)	~ 0	0,04	0,06	0,11

$[\text{Cu}^{2+}]_f = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_f}{K} = \frac{n_{\text{Zn}^{2+}}/V}{K} = 1,25 \times 10^{-19} \text{ mol.L}^{-1}$



b. $Q_{ri} = 0 < K$: le système évolue dans le sens direct (de manière évidente puisqu'il ne peut évoluer en sens inverse).

13 1. a. $Q_{r \text{ éq}} = K_A$

b. Avant dilution, $Q_{r \text{ éq}} = \frac{[\text{F}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HF}]_{\text{éq}}}$

Lorsqu'on ajoute un égal volume d'eau, on divise toutes les concentrations par 2. Le nouveau $Q_{r \text{ éq}}$ est divisé par 2.

c. Après dilution $Q_{ri} < K_A$ (puisque égal à $\frac{K_A}{2}$) ; le système évolue dans le sens direct.

2. a.

Équation de la réaction	$\text{HF}(aq) + \text{H}_2\text{O} = \text{F}^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+$			
État initial (mol.L ⁻¹)	c	—	0	0
État final (mol.L ⁻¹)	$c(1 - \tau)$	—	$c\tau$	$c\tau$

$$K_A = \frac{c\tau^2}{1-\tau} = 6,3 \times 10^{-4} \text{ ce qui conduit à l'équation}$$

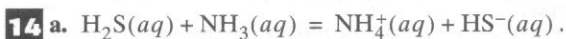
$\tau^2 + 6,3 \times 10^{-2}\tau - 6,3 \times 10^{-2} = 0$ dont la racine positive est $\tau = 0,22$ soit $\tau = 22\%$.

b. On reprend le calcul précédent avec $c = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\tau^2 + 0,126\tau - 0,126 = 0.$$

$$\tau = 0,30 \text{ soit } \tau = 30\%.$$

On vérifie que le système a bien évolué dans le sens direct après la dilution.



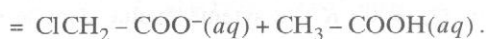
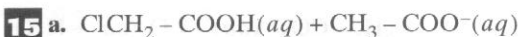
$$\text{b. } K = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} \times [\text{HS}^-]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{eq}} \times [\text{NH}_3]_{\text{eq}}} = 10^{\text{p}K_{A_2} - \text{p}K_{A_1}} = 158.$$

c.

Équation	$\text{H}_2\text{S}(aq) + \text{NH}_3(aq) = \text{NH}_4^+(aq) + \text{HS}^-(aq)$			
État initial (mol.L ⁻¹)	$\frac{c}{2}$	$\frac{c'}{2} = c$	0	0
État final (mol.L ⁻¹)	$\frac{c}{2}(1-\tau)$	$\frac{c}{2}(2-\tau)$	$\frac{c}{2}\tau$	$\frac{c}{2}\tau$

$$K = \frac{\tau^2}{(1-\tau)(2-\tau)} = 158 \text{ ce qui conduit à l'équation}$$

$157\tau^2 - 474\tau + 316 = 0$ dont la racine inférieure à 1 est $\tau = 0,994$ soit $\tau = 99,4\%$. La transformation est quasi totale bien que $\Delta\text{p}K_A$ soit < 4 , car l'un des réactifs est en excès.



$$\text{b. } K = \frac{[\text{ClCH}_2\text{COO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}{[\text{ClCH}_2\text{COOH}]_{\text{eq}} \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}.$$

$$\text{c. } K = 10^{\text{p}K_{A_2} - \text{p}K_{A_1}} = 79,4.$$

d.

Équation	$\text{HA}'(aq) + \text{A}^-(aq) = \text{A}'^-(aq) + \text{HA}(aq)$			
État initial (mol)	0,1c	0,1	0	0
État final (mol)	$0,1c - x_f$	$0,1 - x_f$	x_f	x_f

On veut $x_f \geq 0,099$. Calculons c pour $x_f = 0,099$.

Après simplification par le volume total de la solution, on obtient :

$$K = \frac{(x_f)^2}{(0,1c - x_f)(0,1 - x_f)} \text{ soit } K = \frac{9,801}{0,1c - 0,099} = 79,4$$

d'où $c = 2,22 \text{ mol.L}^{-1}$.

16 a. Solution S_1 :

$$\text{Dans l'état initial : } \frac{[\text{H-COO}^-]_i}{[\text{H-COOH}]_i} = \frac{\frac{c \times v}{V}}{\frac{c' \times v'}{V}} = \frac{v}{v'} = 8,0.$$

$$\text{Dans l'état final : } \frac{[\text{H-COO}^-]_f}{[\text{H-COOH}]_f} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A} = 7,94.$$

Solution S_2 :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i} = 0,10 ; \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = 0,10.$$

Solution S_3 :

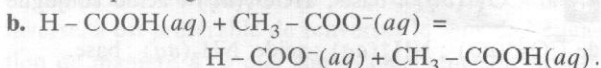
$$\frac{[\text{H-COO}^-]_i}{[\text{H-COOH}]_i} = 2,0 ; \frac{[\text{H-COO}^-]_f}{[\text{H-COOH}]_f} = 2,0.$$

Solution S_4 :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i} = 0,20 ; \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = 0,20.$$

Conclusion :

Le rapport des concentrations des espèces conjuguées demeure sensiblement constant lorsqu'on passe de l'état initial à l'état d'équilibre. Tout se passe comme si les entités acido-basiques introduites en solution n'avaient pas réagi avec l'eau.



$$\text{c. } K = \frac{[\text{H-COO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}{[\text{H-COOH}]_{\text{eq}} \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}$$

$$K = 10^{\text{p}K_{A_2} - \text{p}K_{A_1}} = 10.$$

d. Pour le mélange M :

$$Q_{ri} = \frac{[\text{H-COO}^-]_i \times [\text{CH}_3\text{COOH}]_i}{[\text{H-COOH}]_i \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i} = \frac{8,0}{0,10} = 80.$$

$Q_{ri} > K \rightarrow$ évolution du système en sens inverse.

Pour le mélange M' :

$$Q_{ri} = \frac{2,0}{0,20} = 10. Q_{ri} = K \rightarrow \text{le système est dans l'état}$$

d'équilibre ; on n'observe pas d'évolution macroscopique.

e. Écrivons l'équation dans le sens où se produit la transformation.

Équation de réaction	$\text{HCOO}^-(aq) + \text{CH}_3\text{COOH}(aq) = \text{HCOOH}(aq) + \text{CH}_3\text{COO}^-(aq)$			
État initial (mmol)	1,6	2,0	0,20	0,20
État final (mmol)	$1,6 - x_f$	$2,0 - x_f$	$0,20 + x_f$	$0,20 + x_f$

Après simplification par le volume total de la solution on obtient :

$$K' = \frac{(0,2 + x_f)^2}{(1,6 - x_f)(2 - x_f)} = \frac{1}{10} \quad \left(\text{car } K' = \frac{1}{K} \right).$$

Soit $9x_f^2 + 7,6x_f - 2,8 = 0$ dont la racine positive est $x_f = 0,28 \text{ mmol}$.

D'où $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{0,28}{1,6} = 0,17$ soit $\tau = 17 \%$.

17 a. $\text{Fe}^{3+}(aq) + \text{Ag}(s) = \text{Fe}^{2+}(aq) + \text{Ag}^+(aq)$.

$$\text{b. } K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}}$$

c.

Équation	$\text{Fe}^{3+}(aq) + \text{Ag}(s) = \text{Fe}^{2+}(aq) + \text{Ag}^+(aq)$			
État initial (mol)	$3,0 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	0	0
État final (mol)	$3 \times 10^{-2} - x_f$	$2,5 \times 10^{-2} - x_f$	x_f	x_f

$$K = \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right)^2}{\frac{3 \times 10^{-2} - x_f}{V}} = \frac{x_f^2}{5 \times 10^{-2} \times (3 \times 10^{-2} - x_f)} = 0,32.$$

Soit : $x_f^2 + 1,6 \times 10^{-2}x_f - 4,8 \times 10^{-4} = 0$

dont la racine positive est $x_f = 1,53 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

$$\text{d. } [\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = \frac{3 \times 10^{-2} - x_f}{V} = 0,294 \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{x_f}{V} = 0,306 \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$n_{\text{Ag}(s)} = 9,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow m_{\text{Ag}(s)} = 1,05 \text{ g}.$$

18 a. $\text{Ag}^+(aq) + \text{Fe}^{2+}(aq) = \text{Ag}(s) + \text{Fe}^{3+}(aq)$.

$$\text{b. } Q_{ri} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_i}{[\text{Ag}^+]_i \times [\text{Fe}^{2+}]_i} = 2,5.$$

c. $Q_{ri} < K \rightarrow$ Le système évolue dans le sens direct : il y a formation d'argent métal.

d.

Équation	$\text{Ag}^+(aq) + \text{Fe}^{2+}(aq) = \text{Ag}(s) + \text{Fe}^{3+}(aq)$			
État initial (mol)	0,20	0,20	0,020	0,10
État final (mol)	$0,20 - x_f$	$0,20 - x_f$	$0,020 + x_f$	$0,10 + x_f$

Comme $V = 1,0 \text{ L}$, $K = \frac{0,1 + x_f}{(0,2 - x_f)^2} = 3,2$ soit

$3,2x_f^2 - 2,28x_f + 0,028 = 0$, équation dont la racine positive et inférieure à 0,20 est $x_f = 1,25 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

$$\text{e. } [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = 0,187 \text{ mol.L}^{-1};$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = 0,112 \text{ mol.L}^{-1}.$$

19 1. a. $\text{Sn}^{2+}(aq) + \text{Ni}(s) = \text{Ni}^{2+}(aq) + \text{Sn}(s)$.

$$\text{b. } K = \frac{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}}} = 1,0 \times 10^3.$$

$$\text{2. a. } Q_{ri} = \frac{0,8}{0,02} = 40.$$

b. $Q_{ri} < K \rightarrow$ le système évolue dans le sens direct.

c.

Équation	$\text{Sn}^{2+}(aq) + \text{Ni}(s) = \text{Ni}^{2+}(aq) + \text{Sn}(s)$			
E. I. (mol)	10^{-2}	5×10^{-3}	4×10^{-1}	10^{-2}
E. F. (mol)	$10^{-2} - x_f$	$5 \times 10^{-3} - x_f$	$5 \times 10^{-1} - x_f$	$10^{-2} + x_f$

Supposons la transformation totale :

$x_f = x_{\max} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (le réactif limitant étant le nickel métal).

Calculons le quotient de réaction dans cet état final :

$$Q_{rf} = \frac{8,1 \times 10^{-1}}{1 \times 10^{-2}} = 81.$$

$Q_{rf} < K$: l'état d'équilibre n'est pas atteint.

L'état final n'est pas un état d'équilibre puisque $Q_{rf} \neq K$.

$$\text{20 1. a. } Q_{ri} = \frac{[\text{Ni}^{2+}]_i}{[\text{Sn}^{2+}]_i} = \frac{0,8}{2 \times 10^{-4}} = 4 \times 10^3.$$

b. $Q_{ri} > K = 1,0 \times 10^3$; le système évolue en sens inverse (de l'équation donnée à l'exercice 19).

c. En écrivant l'équation de la réaction dans le sens correspondant à celui de la transformation observée, on obtient le tableau d'évolution suivant.

Équation	$\text{Ni}^{2+}(aq) + \text{Sn}(s) = \text{Ni}(s) + \text{Sn}^{2+}(aq)$			
E. I. (mol)	0,40	10^{-2}	5×10^{-3}	10^{-4}
E. F. (mol)	$0,40 - x_f$	$10^{-2} - x_f$	$5 \times 10^{-3} - x_f$	$10^{-4} + x_f$

$$K' = \frac{1}{K} = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{eq}}} = 10^{-3}$$

d'où $x_f = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

$$\text{d. } n_{\text{Ni}^{2+}} \approx 0,40 \text{ mol} ; n_{\text{Sn}^{2+}} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol} ;$$

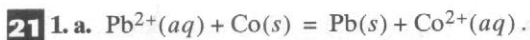
$$n_{\text{Sn}} = 9,7 \times 10^{-3} \text{ mol} ; n_{\text{Ni}} = 5,3 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

On en déduit : $[\text{Ni}^{2+}]_f = 0,80 \text{ mol.L}^{-1}$

et $[\text{Sn}^{2+}]_f = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$Q_{rf} = \frac{8,0 \times 10^{-4}}{0,80} = 10^{-3} = K'.$$

L'état final est bien l'état d'équilibre puisque $Q_{rf} = K'$.



b. $K = \frac{[\text{Co}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}}}$.

2. a. $Q_{ri} = \frac{1,0 \times 10^{-1}}{1,0 \times 10^{-1}} = 1$.

b. $Q_{ri} < K \rightarrow$ le système évolue dans le sens direct.

c.

Équation	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{Co}(\text{s}) = \text{Pb}(\text{s}) + \text{Co}^{2+}(\text{aq})$			
E. I. (mol)	2×10^{-2}	0,102	10^{-2}	2×10^{-2}
E. F. (mol)	$2 \times 10^{-2} - x_f$	$0,102 - x_f$	$10^{-2} + x_f$	$2 \times 10^{-2} + x_f$

$$K = \frac{2 \times 10^{-2} + x_f}{2 \times 10^{-2} - x_f} = 1 \times 10^5$$

L'équation conduit à $x_f \approx 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

La transformation est quasi totale comme on pouvait le prévoir compte-tenu de la valeur très grande de la constante d'équilibre ($K > 10^4$).

Composition en quantité de matière de l'état final :

$$n_{\text{Pb}^{2+}} \approx 0 ; n_{\text{Co}} = 8,2 \times 10^{-2} \text{ mol} ;$$

$$n_{\text{Pb}} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol} ; n_{\text{Co}^{2+}} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Concentration des espèces dissoutes ($V = 0,2 \text{ L}$).

$$[\text{Co}^{2+}]_{\text{eq}} = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} ;$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{[\text{Co}^{2+}]_{\text{eq}}}{K} = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.$$

3. La solution occupe un volume de $0,2 \text{ L}$; on négligera la variation de volume résultant de l'addition de la solution de sulfate de sodium.

Le précipité commence à se former dès que

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = K'$$

$$\text{soit pour } [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = \frac{K'}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}}} = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

ce qui correspond à $n_{\text{SO}_4^{2-}} = c \times V = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Cette quantité d'ions $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ est apportée par addition

$$\text{d'un volume } V' = \frac{n}{c'} = 8,0 \times 10^{-3} \text{ L} \text{ soit}$$

$V' = 8 \text{ mL}$ de la solution de sulfate de sodium.



b. $K = \frac{[\text{Fe SCN}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} \times [\text{SCN}^{-}]_{\text{eq}}}$.

c. On veut que

$$[\text{Fe SCN}^{2+}] = K \times [\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} \times [\text{SCN}^{-}]_{\text{eq}} > 5,0 \times 10^{-6}.$$

En négligeant la variation de volume :

$$[\text{SCN}^{-}]_{\text{eq}} > \frac{5,0 \times 10^{-6}}{160 \times 10^{-4}} = 3,12 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$n_{\text{SCN}^{-}} \geq 3,12 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

d. Pour obtenir la coloration du complexe dans 50 mL de solution, il faut ajouter

$$n_{\text{SCN}^{-}} = \frac{3,12 \times 10^{-4} \times 50}{1000} = 1,56 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

ce qui correspond à un volume $v = 1,56 \times 10^{-2} \text{ mL}$ soit un nombre de gouttes :

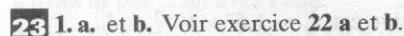
$n = 1,56 \times 10^{-2} \times 20 = 0,31$ gouttes : le complexe devient visible dès la première goutte ajoutée. Avec une solution de thiocyanate de potassium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, il faudrait ajouter au moins 4 gouttes pour obtenir la coloration du complexe.

2.

Équation	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) = \text{Fe SCN}^{2+}(\text{aq})$		
État initial (mol.L⁻¹)	$1,0 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	0
État final (mol.L⁻¹)	$1,0 \times 10^{-2}(1 - \tau)$	$10^{-2}(2 - \tau)$	$1,0 \times 10^{-2}\tau$

$$K = \frac{10^{-2}\tau}{(10^{-2})^2(1 - \tau)(2 - \tau)} = \frac{\tau}{10^{-2}(1 - \tau)(2 - \tau)} = 160.$$

$$1,60\tau^2 - 5,8\tau + 3,2 = 0 \text{ dont la racine inférieure à 1 est } \tau = 0,68 \text{ soit } \tau = 68 \%.$$



c. $Q_{rf} = K$.

d. Chaque concentration est divisé par 2 ; le quotient de réaction est alors multiplié par 2.

e. $Q'_{ri} = 2K > K \rightarrow$ le système évolue en sens inverse.

2. a.

Équation	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) = \text{Fe SCN}^{2+}(\text{aq})$		
État initial (mol.L⁻¹)	$c = 0,05$	$c = 0,05$	0
État final (mol.L⁻¹)	$c(1 - \tau)$	$c(1 - \tau)$	$c\tau$

$$K = \frac{c\tau}{c^2(1 - \tau)^2} = \frac{\tau}{c(1 - \tau)^2} = 160.$$

Pour $c = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ on obtient l'équation :

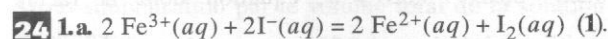
$$8\tau^2 - 17\tau + 8 = 0$$

dont la racine inférieure à 1 est $\tau = 0,70$ soit $\tau = 70 \%$.

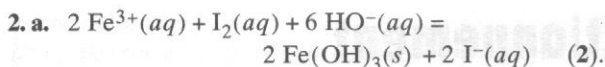
b. Diluer au demi revient à prendre $c = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ ce qui conduit à l'équation :

$$4\tau^2 - 9\tau + 4 = 0$$

dont la racine inférieure à 1 est $\tau = 0,60$ soit $\tau = 60 \%$. On vérifie bien qu'après dilution, le système initialement à l'équilibre évolue en sens inverse puisque le taux d'avancement diminue (60% au lieu de 70%).

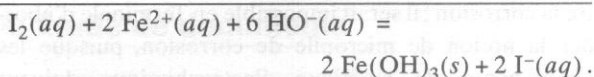
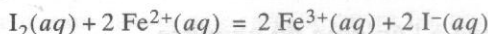


b. $K_1 = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}^2 \times [\text{I}_2]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}^2 \times [\text{I}^{-}]_{\text{eq}}^2}$.



b. $K_2 = \frac{[\text{I}^{-}]_{\text{eq}}^2}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}^2 \times [\text{I}_2]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^{-}]_{\text{eq}}^6}$.

c. Effectuons la somme membre à membre des 2 équations coefficientées comme indiqué entre parenthèses.



On obtient bien l'équation (2).

d. La constante K_3 a pour expression :

$$K_3 = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^{-}]_{\text{eq}}^3.$$

On vérifie alors que

$$K_2 = \frac{1}{K_1 \times K_3^2}.$$

e. $K_2 = \frac{1}{10^5 \times (10^{-38})^2} = 1,0 \times 10^{71}$.

La valeur extrêmement élevée de K_2 , indique une transformation totale dans le sens direct.

En milieu neutre la transformation d'oxydoréduction privilégiée est l'oxydation de l'ion fer (II) par le diiode alors qu'en milieu acide, la transformation favorisée est l'oxydation de l'ion iodure par l'ion fer (III). ($K_1 = 1,0 \times 10^5$).

REMARQUE

L'énoncé figurant dans l'énoncé primitive sera rectifié à la question 2. a. pour que l'équation (2) soit équilibrée avec des ions $\text{HO}^{-}(\text{aq})$ au premier membre.

25 Cet exercice a déjà été donné au chapitre 7 (n° 27).

1. Nos options pédagogiques

Dans ce chapitre, nous présentons, conformément aux recommandations du programme, une approche expérimentale du principe de la pile électrochimique, en montrant qu'un transfert d'électrons peut aussi se faire entre les espèces séparées de deux couples oxydant réducteur, par l'intermédiaire d'un conducteur électrique.

Nous avons choisi de reprendre les couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu , pour lesquels la visualisation de l'évolution du système est facile ; par conséquent, la pile Daniell est introduite de fait. Nous envisageons alors une généralisation de ce concept à d'autres couples oxydant réducteur. *L'Exercice résolu* est volontairement assez complet pour venir dans le prolongement direct du Cours, comme un récapitulatif des compétences acquises. À titre d'information, nous donnons la formule permettant de calculer la constante d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples qui interviennent.

Soient deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 de potentiels standard respectifs E°_1 et E°_2 :

La réaction d'oxydation de Red_2 par Ox_1 s'écrit schématiquement $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 = n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$ et a pour constante d'équilibre

$$K^\circ = e^{\frac{n_1 n_2 \mathcal{F}(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{RT}}, n_i \text{ étant le nombre d'élec-}$$

trons échangés entre Ox_i et Red_i dans la demi-équation d'oxydoréduction relative à ce couple.

2. Découvrir et Réfléchir

Le point histoire introduit les principaux acteurs historiques de la découverte des piles. Une recherche historique simple peut être faite dans les encyclopédies et livres d'histoire des sciences disponibles dans les bibliothèques du lycée. Une telle recherche pourra être confrontée à l'*Étude de documents* en fin de chapitre.

L'activité expérimentale introduit non seulement la possibilité de générer un courant par un dispositif chimique, mais aussi la notion de dissymétrie de ces systèmes : dans le choix des électrodes pour la pile à l'orange où l'électrolyte est commun, dans le choix de deux couples pour la pile Daniell et dans la différence de concentration pour le troisième cas. Il est alors possible d'introduire les termes de conversion d'énergie

chimique en énergie électrique puisqu'on l'a visualisée grâce aux diodes et ampoule.

→ Réponse à l'énigme du chapitre

L'énigme du chapitre concerne la protection du fer contre la corrosion ; il serait impossible en Terminale d'aborder la notion de micropile de corrosion, puisque les phénomènes de cinétique électrochimique doivent nécessairement être pris en compte. Cependant, après avoir appréhendé la notion de comparaison des pouvoirs réducteurs lors de la séance de travaux pratiques, les élèves pourront comprendre que le zinc, plus réducteur que le fer, réagira de manière prépondérante avec l'agent oxydant (l'eau salée ici). On peut compléter ceci par l'exercice sur la protection du fer contre la corrosion.

3. Activité expérimentale

Comparaison du pouvoir réducteur de quelques métaux à l'aide de piles électrochimiques

Nous proposons de construire quelques piles afin de comparer les pouvoirs réducteurs de métaux choisis. La notion de potentiel d'oxydoréduction ne figure pas au programme, mais on peut montrer que même dans une approche qualitative, les piles sont les outils dont dispose le chimiste pour comparer les propriétés rédox. Les manipulations sont élémentaires, mais peuvent être complétées par exemple par la préparation d'une ou des solution(s) utilisée(s) par l'élève en séance. On peut aussi conclure par un classement des pouvoirs oxydants des ions utilisés, que l'on mettra en relation avec le pouvoir réducteur du métal correspondant.

→ Réponses aux questions

3. et 4. Association zinc et fer :

$\ominus \text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} \oplus$ dans laquelle il y a oxydation du zinc selon $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ et réduction du fer selon $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$ et dont le fonctionnement se traduit par la réaction globale : $\text{Zn} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}$. Le zinc est donc plus réducteur que le fer.

• Association cuivre et argent :

$\ominus \text{Cu}/\text{Cu}^{2+} // \text{Ag}^+/\text{Ag} \oplus$ dans laquelle il y a oxydation du cuivre selon $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e^-$ et réduction de l'argent selon $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$ et dont le fonctionnement se traduit par la réaction globale : $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$. Le cuivre est donc plus réducteur que l'argent.

- Association fer et cuivre :

$\ominus \text{Fe}/\text{Fe}^{2+} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \oplus$ dans laquelle il y a oxydation du fer selon $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ et réduction du cuivre selon $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$ et dont le fonctionnement se traduit par la réaction globale : $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$. Le fer est donc plus réducteur que le cuivre.

5. On peut donc conclure que le pouvoir réducteur est croissant dans la suite : argent, cuivre, fer, zinc.

4. Étude de documents

La pile ou l'autre face de l'électricité

Ce document a été choisi parce qu'il illustre bien le fait que les connaissances scientifiques actuelles sont fondées sur les travaux ingénieux de physiciens et chimistes qui ne disposaient ni d'outils théoriques, ni de matériel spécifique. Les découvertes sont souvent de beaux exemples de la « démarche scientifique ».

Document 1

→ Réponses aux questions

1. Il s'agit de l'électricité statique alors bien connue.
2. Les biologistes aujourd'hui disposent de toutes les techniques d'investigation offertes par le progrès scientifique : outil informatique, capteurs, produits et réactions chimiques...
3. Les électrodes sont les deux morceaux de métal et l'électrolyte est l'eau contenue dans tout le corps de la grenouille.

Document 2

→ Réponses aux questions

1. Dans la pile Volta, les disques chargés d'eau sont conducteurs.
2. La pile est à l'origine un empilement de disques : c'est lié à la simple observation du système et non à son fonctionnement interne.

Document 3

→ Réponse à la question

Eau douce et eau salée sont conductrices et inertes : ceci conduit à une même tension aux bornes de la pile. Par contre, une solution contenant des ions métalliques ou une solution de pH différent indique un comportement différent du système : les conducteurs qui relient plusieurs piles ou qui sont internes à la pile (pont salin) doivent donc être chimiquement inertes pour ne pas modifier le système.

Document 4

→ Réponses aux questions

1. L'expérience de Galvani comme la pile de Volta résultent de la dissymétrie des métaux employés et

rappellent la pile à l'orange de l'activité de découverte. Davy, quant à lui montre qu'une dissymétrie dans la solution conductrice peut conduire au même principe de pile, ce qui nous rappelle la pile de concentration de l'activité de découverte.

2. La pile Daniell vient dans le prolongement direct de la pile de Volta, avec une absence de contact direct entre les métaux et une présence des deux partenaires de chaque couple oxydant réducteur.

3. Vraisemblablement, on peut expliquer le fonctionnement de la pile de Volta par l'oxydation du métal zinc en ions Zn^{2+} sous l'action du dioxygène dissous dans l'eau. Le cuivre sert alors « d'électrode inerte » sur laquelle on observe la réduction de O_2 en eau.

5. Réponses aux exercices

1 a. Demi-piles ; pont salin. b. Oxydant/réducteur. c. Réducteur.

2 a. Faux. b. Vrai. c. Vrai. d. Faux.

3 a. • Ions contenus dans le pont.

• M'^{p+} .

b. • Du fer vers l'argent.

• $\text{Fe}(s) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^-$.

c. Le zinc.

4 a. Rôle du pont électrolytique : le pont électrolytique contient une solution conductrice gélifiée qui assure le passage du courant d'une demi-pile à l'autre. Les espèces ioniques contenues dans le pont sont chimiquement inertes car elles ne doivent pas perturber le fonctionnement de la pile.

b. Principe de fonctionnement d'une pile électrochimique : une pile électrochimique convertit de l'énergie chimique issue d'une réaction spontanée d'oxydo-réduction en énergie électrique. La réaction se produit entre un réducteur et un oxydant qui ne sont pas en contact direct, mais simplement en contact électrique par le biais des solutions conductrices et d'un pont électrolytique. Les électrodes sont soit les lames métalliques des réducteurs appartenant aux couples mis en jeu, soit des lames de métal inerte.

5 Pour réaliser la pile

$\text{Zn}(s)/\text{Zn}^{2+}(aq)//\text{Cu}^{2+}(aq)/\text{Cu}(s)$, on utilise :

– une lame de zinc ;

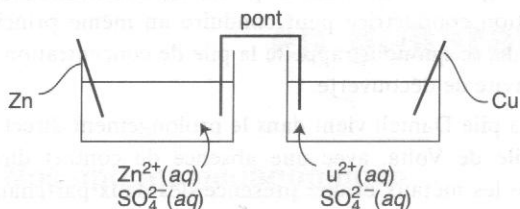
– une lame de cuivre ;

– une solution de sulfate de zinc ;

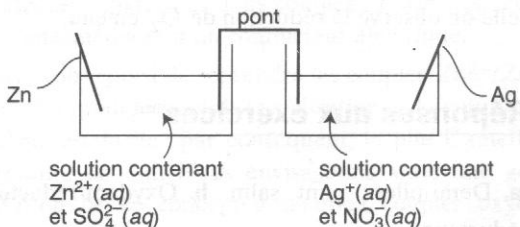
– une solution de sulfate de cuivre ;

– un pont salin.

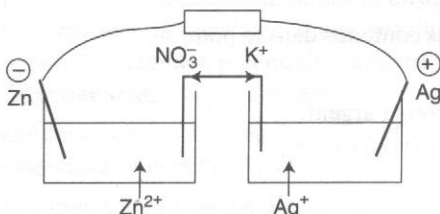
Le montage est le suivant :



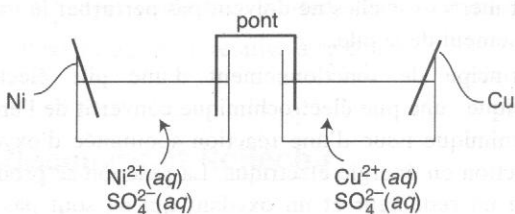
6 a.



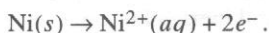
b.



7 a.



b. Ni : pôle négatif donc libération d'électrons dans ce métal donc oxydation.

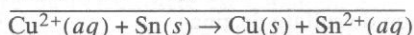


Donc $\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(s)$.

Et finalement $\text{Ni}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \rightarrow \text{Ni}^{2+}(aq) + \text{Cu}(s)$.



8 a. $\text{Sn}(s) \rightarrow \text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^-$



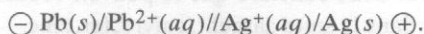
b. Dans la pile : $\text{Cu}^{2+}(aq)$ va vers l'électrode de cuivre. $\text{Sn}^{2+}(aq)$ s'éloigne de l'électrode d'étain.

$\text{K}^+(aq)$ se déplace dans le pont vers l'électrode de cuivre.

$\text{NO}_3^-(aq)$ se déplace dans le pont vers l'électrode d'étain.

Extérieur : les électrons vont de l'étain vers le cuivre.

9 a. L'argent est donc le pôle positif.



b. $\ominus$: $\text{Pb}(s) \rightarrow \text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^-$.

$\oplus$: $\text{Ag}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Ag}(s)$.

c. Bilan : $\text{Pb}(s) + 2 \text{Ag}^+(aq) \rightarrow 2 \text{Ag}(s) + \text{Pb}^{2+}(aq)$.

10 a. $\text{Ag}^+(aq) + e^- = \text{Ag}(s)$.

b. $\text{AgCl}(s) + e^- = \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$.

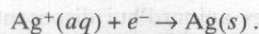
c. $\text{Fe}(s) + 2 \text{AgCl}(s) = \text{Fe}^{2+}(aq) + 2 \text{Cl}^-(aq) + 2 \text{Ag}(s)$.

d. $Q = [\text{Cl}^-]^2 \times [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-10} \times 10^{-5} = 10^{-15} < 10^{22}$: réaction spontanée dans le sens direct.

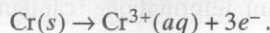
Le fer est le pôle négatif.

11 Demi-équation relative à la réduction des ions

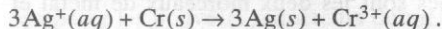
$\text{Ag}^+(aq)$:



Par conséquent, Cr est le réducteur :



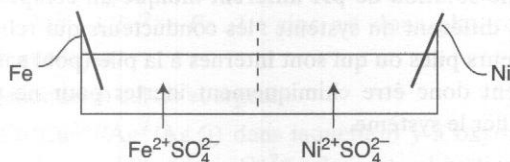
Le bilan s'écrit, en faisant disparaître les électrons :



12

Réactions aux électrodes	Réaction globale
$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ $\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	$\text{Zn} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}$
$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ $\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	$\text{Fe} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Pb}$
$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ $\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	$\text{Zn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb} + \text{Zn}^{2+}$
$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2e^-$ $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	$\text{Ni} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{Ag}$

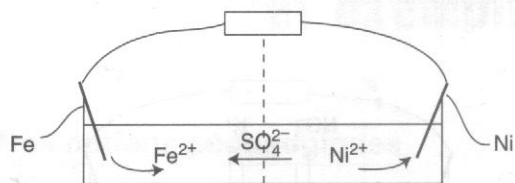
13 a.



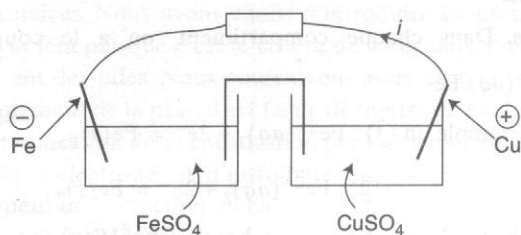
b. $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$

$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$.

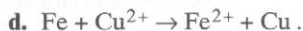
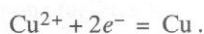
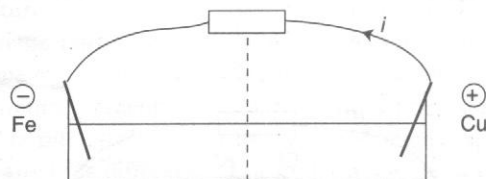
c.



14 a.



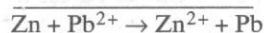
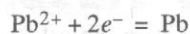
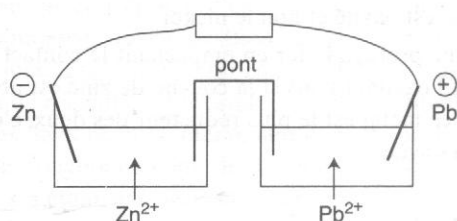
b.


 e. • La réaction du cuivre avec les ions Fe^{2+} n'est pas spontanée.

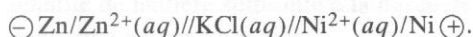
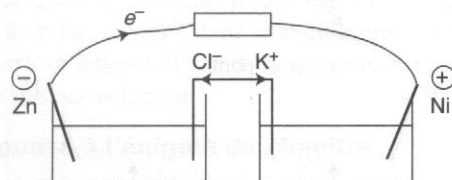
 • L'oxydation du fer par les ions Cu^{2+} est spontanée.

f. Dans une pile, le transfert d'électrons se fait par les conducteurs alors qu'il est direct lorsque les réactifs sont en contact.

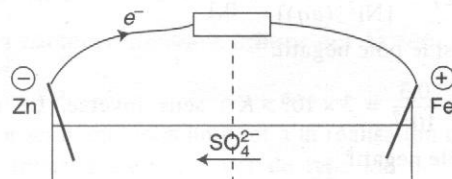
15



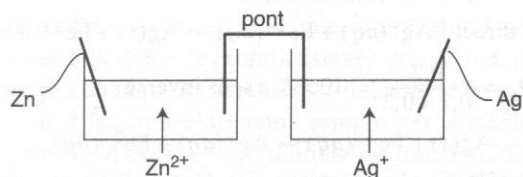
16



17

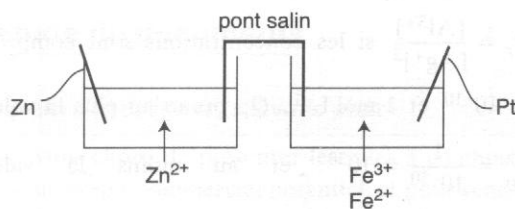


18



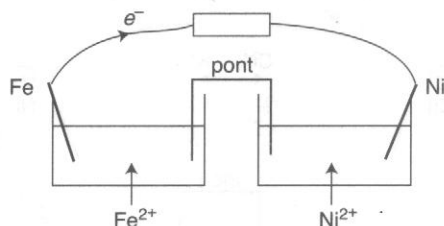
Pont salin ou paroi poreuse pour assurer la conduction électrique sans que les solutions se mélangent.

19



20 a. $\oplus$: Cu ; $\ominus$: Fe. **b.** K^+ : de Fe vers Cu ; NO_3^- : de Cu vers Fe. **d.** $Cu^{2+} + Fe \rightarrow Fe^{2+} + Cu$. **e.** Fe est le plus réducteur. **f.** Cu^{2+} sont les ions les plus oxydants.

21 a. et b. Fe.



c. $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$. **d.** Ni^{2+} . **e.** Solutions conductrices.

22 a. $Q_r = \frac{[Fe^{2+}(aq)]}{[Ni^{2+}(aq)]} = \frac{0,1}{0,1} = 1 < K$: sens direct.

Le fer est le pôle négatif.

b. $Q_r = \frac{0,3}{10^{-7}} = 3 \times 10^6 > K$: sens inverse. Le nickel est le pôle négatif.

23 a. Couple $Ag^+(aq)/Ag(s)$ et $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$.

b. $Ag^+(aq) + e^- = Ag(s)$.

$Fe^{2+}(aq) = Fe^{3+}(aq) + e^-$.

c. $Q_r = \frac{[Fe^{3+}(aq)]}{[Fe^{2+}(aq)][Ag^+(aq)]} = \frac{0,1}{0,2 \times 0,2} = 2,5 < K$.

Sens direct : $Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$.

d. $Q_r = \frac{0,2}{0,1 \times 0,2} = 10 > K$: sens inverse

$Ag(s) + Fe^{3+}(aq) \rightarrow Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq)$

donc pôle $\ominus$: les électrons circulent de l'argent vers le platine à l'extérieur de la pile.

24 a. $Al^{3+}(aq) + 3e^- = Al(s)$.

$Ag^+(aq) + e^- = Ag(s)$.

On n'a pas d'ions $Al^{3+}(aq)$ au départ donc forcément il se produit :

$3Ag^+(aq) + Al(s) \rightarrow 3Ag(s) + Al^{3+}(aq)$.

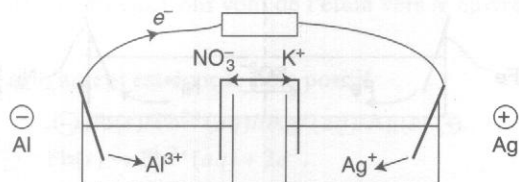
b. $Q_r = \frac{[Al^{3+}]}{[Ag^+]^3}$ si les concentrations sont comprises

entre 10^{-10} et 1 mol.L^{-1} , Q_r prend au plus la valeur

$Q_{r_{max}} = \frac{1}{10^{-30}} = 10^{30}$ et au moins la valeur

$Q_{r_{min}} = \frac{10^{-10}}{1} = 10^{-10}$.

Dans tous les cas, $Q_r < K$: l'oxydation de l'aluminium pour les ions argent (I) est spontanée. On peut construire la pile suivante :



$Al(s) \rightarrow Al^{3+}(aq) + 3e^-$ et $Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$.

25 a. Dans chaque compartiment, on a le couple $Fe^{2+}(aq)/Fe$.

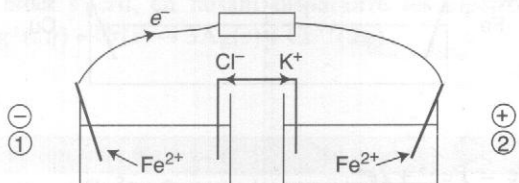
Par exemple en ① : $Fe^{2+}(aq)_1 + 2e^- = Fe(s)_1$,

② : $Fe^{2+}(aq)_2 + 2e^- = Fe(s)_2$.

Bilan : $Fe^{2+}(aq)_1 + Fe(s)_2 = Fe(s)_1 + Fe^{2+}(aq)_2$.

b. $Q_r = \frac{[Fe^{2+}(aq)_2]}{[Fe^{2+}(aq)_1]} = \frac{Q_2}{Q_1} = 2 > 1$: sens inverse.

Pôle négatif : électrode ① (là où se produit l'oxydation).



26 a. Zn est plus réducteur que le fer puisqu'il est oxydé dans la pile zinc/fer.

Fe est plus réducteur que Ni.

Si on a du fer et du zinc en présence d'un oxydant, le meilleur réducteur sera oxydé : c'est le zinc. Le fer n'est pas oxydé : il est donc protégé de la corrosion.

b. Fer et nickel en présence d'un oxydant : le fer étant le plus réducteur, c'est lui qui sera oxydé, et non le nickel. La protection est efficace tant qu'elle empêche le contact entre l'oxydant et le fer. Si elle est abîmée, c'est le fer qui est oxydé et non le nickel.

c. Le zinc protège le fer en empêchant le contact entre le fer et l'oxydant mais si la couche de zinc est abîmée, comme ce métal est le plus réducteur des deux, c'est lui qui sera oxydé.

27 a. $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$.

b. Réducteur plus fort que Fe^{2+} .

1. Nos options pédagogiques

Après la présentation du principe de la pile électrochimique du chapitre 11, il s'agit désormais d'expliquer son fonctionnement et de comprendre les choix à faire pour construire des piles usuelles comme celles qui seront alors décrites en fin de chapitre ou celles qui font l'objet d'exercices. Nous avons choisi d'introduire en premier lieu la fém puisque c'est le critère de choix dans l'usage courant des piles. Nous poursuivons alors avec le fonctionnement de la pile : il est facile de mettre en évidence la modification de sa constitution par une expérience de pesée d'électrode, et d'introduire ainsi le fait que le quotient de la réaction globale de fonctionnement varie au cours de la décharge pour tendre vers la valeur de la constante de réaction. Le fonctionnement d'une pile électrochimique est dès lors relié à l'étude précédente du sens spontané d'une transformation. Il suffit désormais de quantifier ces modifications de composition par l'écriture de bilans de matière, ce qui fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Enfin, nous concluons par une étude forcément sélective des trois piles les plus couramment rencontrées : la pile saline pour son histoire, la pile alcaline pour sa parenté (mêmes espèces) mais aussi ses différences (alcalinité qui évite la corrosion du zinc, cf. exercice 21) avec la précédente, et une pile bouton pour sa petite taille. Leurs principales caractéristiques sont réunies dans la page *Essentiel*, pour faciliter leur comparaison, même si cela ne constitue pas des connaissances véritablement exigibles.

2. Découvrir et Réfléchir

L'activité de découverte se limitera à une recherche des caractéristiques de piles d'usage courant notamment de la force électromotrice, seule indication fournie par le constructeur.

Les questions des paragraphes suivants sont destinées à faire réfléchir l'élève sur le « cahier des charges » qui s'impose au concepteur d'une pile que l'on utilisera dans n'importe quelle position et dans des appareils électriques. Il faut aussi tenir compte de la dimension et du prix de revient d'un tel système : on se contente souvent des deux réactifs intervenant dans la réaction globale de fonctionnement de la pile, la présence des produits n'étant pas nécessaire au fonctionnement. En dernier lieu, il convient, conformément aux instructions du programme, de sensibiliser les élèves au caractère

dangereux de certaines espèces chimiques contenues dans les piles (métaux lourds notamment) même si elles sont présentes à l'état de traces car c'est la quantité totale de piles utilisées dans le monde qui est impressionnante et potentiellement dangereuse si l'on ne les recycle pas correctement.

→ Réponse à l'énigme du chapitre

Il faut réussir, pour obtenir une pile de grande capacité, à encapsuler dans le petit volume que l'on s'impose une quantité de matière suffisante à la durée de fonctionnement voulue pour cette pile.

3. Activité expérimentale

Quels facteurs peuvent influencer sur la fém d'une pile ?

1. Le programme nous limitant à la réalisation de piles faisant intervenir des couples de type ion métallique/métal, nous proposons d'étudier qualitativement l'influence sur la force électromotrice de la pile Daniell de la température et de la concentration des électrolytes, puisque ces deux termes interviennent dans la formule de Nernst $E = E^\circ + RT/(nF) \ln ([Ox]/[Red])$ donnant le potentiel d'une demi-pile basée sur le couple Ox/Red.

2. On veillera à travailler à des températures assez extrêmes et à diluer les solutions avec grand soin. Il ne s'agira pas de faire des mesures véritablement quantitatives car il faudrait alors tenir compte des coefficients d'activité et d'éventuels potentiels de jonction. Si les écarts de concentration sont suffisants, les élèves réaliseront que ce facteur a une influence, et donc que la fém de la pile peut varier avec son degré d'usure. La température a une faible influence sur ce type de pile, ce qui est intéressant pour les piles usuelles qui peuvent être employées dans un large domaine de température sans que leur fém soit significativement modifiée.

4. Étude de documents

Le plein d'hydrogène, s'il vous plaît !

Nous avons choisi de présenter les piles à combustible pour leur avenir commercial potentiel, et pour sensibiliser les élèves sur le fait que la recherche scientifique se poursuit même dans des domaines ou des objets qui ont

été découverts dans les siècles derniers, afin de progresser encore. D'autres extraits du texte original dont la référence est citée peuvent être soumis à la réflexion des élèves en complément.

Document 1 : Une solution de rechange

1. $H_2 = 2 H^+ + 2 e^-$ au pôle négatif et $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- = 2 H_2O$ au pôle positif et donc globalement : la réaction de fonctionnement est : $O_2 + 2 H_2 = 2 H_2O$.

2. Cette pile est non polluante car elle produit de l'eau en utilisant deux gaz non toxiques et son fonctionnement n'a pas de limite si l'on maintient une alimentation constante en gaz.

Document 2 : Un plein volumineux

1. 3 kg de dihydrogène occupent dans les conditions indiquées un volume de $72 m^3$, ce qui est démesuré par rapport au volume d'une voiture (de 5 à $10 m^3$), donc le dihydrogène ne peut être transporté à l'état gazeux dans le véhicule à alimenter !

2. Il s'agit de remettre l'accent sur l'idée de la conversion d'énergie chimique en énergie électrique : le gaz dihydrogène, parce qu'il peut donner lieu à une réaction spontanée avec le dioxygène, est potentiellement un réservoir d'énergie.

3. Les scientifiques du XIX^e siècle progressaient surtout par tâtonnements, et construisaient des théories à partir de leurs observations. Aujourd'hui, surtout en recherche appliquée, la démarche de réflexion précède souvent une réalisation expérimentale parce que les chercheurs disposent des outils théoriques et des résultats expérimentaux issus de travaux antérieurs. Leur but essentiel est désormais d'améliorer des systèmes déjà existants afin d'optimiser l'efficacité et la qualité de ces systèmes. Les scientifiques doivent aussi actuellement préserver l'avenir de la planète en concevant des systèmes qui minimisent non seulement l'utilisation des ressources naturelles mais aussi les facteurs de dégradation de l'environnement par la pollution (rejets, recyclabilité...).

5. Réponses aux exercices

1 a. Force électromotrice ; positive. b. Hors d' ; Q_r ; K. c. Zinc ; Dioxyde de manganèse ; Alcalinité.

2 a. Faux. b. Vrai. c. Faux. d. Vrai.

3 a. $E - r I$. b. La résistance interne de la pile. c. Zn a été entièrement consommé. d. La fém de la pile ; la tension à vide de la pile. e. Le zinc est oxydé par le dioxyde de manganèse.

6 a. $n = 2 N_A \Delta n_{Zn^{2+}} = 2 N_A \Delta n_{Cu^{2+}}$.

b. $n = 2 N_A \Delta n_{Zn^{2+}} = N_A \Delta n_{Ag^+}$.

7 a. $r = 3 \Omega$. b. $R = 19,5 \Omega$.

8 a. $R = 2 \Omega$. b. $Q = 36\,000 C = 10 Ah$.

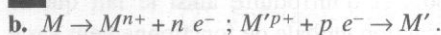
c. $m = 12,2 g$. d. $m' = 32,4 g$.

9 a. $I = 3 A$. b. $\Delta t = 9\,000 s$. c. Échauffement par effet Joule.

10 a. Négative. b. $\Delta m = +2,64 g$. c. $Q = 2\,360^\circ C$.

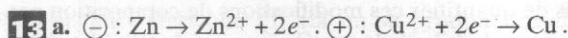
11 $\Delta t = 180 h$.

12 a. M.



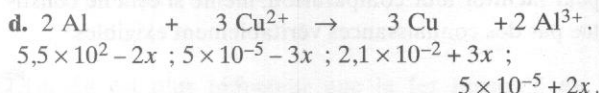
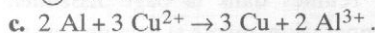
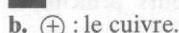
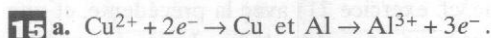
c. $n = p$.

d. $\frac{n_M \text{ disparu}}{n_{M'} \text{ apparu}} = \frac{2}{3}$.



c. 5 h 21 min 40 s.

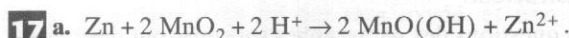
14 a. $2 c_2$. b. $5 V_2$. c. Pas d'influence.



e. $Q = 6x \mathcal{F}$.

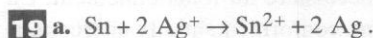
f. $Q = I \Delta t = 6x \mathcal{F} = 6 \mathcal{F} \left(\frac{[Al^{3+}] \times 5 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-5}}{2} \right)$.

16 $E = 4,5 V$; $r = 3 \Omega$.



b. 9,15 g de Zn et 24,33 g de MnO_2 .

18 20 g de zinc correspondent à 0,30 mol. La capacité de la pile est donc $Q = 2 \times 0,60 \times 0,30 \times \mathcal{F} = 34\,740 C$ soit 9,65 Ah, puisque 2 électrons circulent lorsque un atome de zinc est oxydé en un ion zinc (II).



b. $\Delta n(Ag^+) = -2,2 \times 10^{-4} mol$

et $[Ag^+]_f = 2,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

$\Delta n(Sn^{2+}) = +1,1 \times 10^{-4} \text{ mol}$;

$[Sn^{2+}]_f = 2,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

c. $Sn + 2 Ag^+ \rightarrow Sn^{2+} + 2 Ag$ (en mol.L⁻¹)

$t = 0$ 0,05 0,01

$t = 70 \text{ min}$ $0,05 - \frac{2x_{70}}{v}$ $0,01 + \frac{x_{70}}{v}$

$x_{70} = 1,1 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

$x_{30} = 4,7 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

20 a. $Li \rightarrow Li^+ + e^-$.

b. $2 SOCl_2 + 4 e^- \rightarrow S + SO_2 + 4 Cl^-$.

c. $I_{cc} = 17,5 \text{ A}$ contre $1,5 \text{ A}$ pour une pile Leclanché.

Faible résistance interne donc tension du fonctionnement proche de la fém.

d. $n_{SO_2} = 0,18 \text{ mol}$.

21 a. Acide.

b. $2 H^+(aq) + Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(s)$.

c. Oui.

d. L'autodécharge consomme du zinc, réactif limitant de la pile Leclanché.

e. L'événement de sécurité permet l'échappement du gaz H_2 pour éviter une surpression.

22 a. $Li = Li + e^-$; $2 SO_2 + 2 e^- = S_2O_4^{2-}$.

b. Pas de $S_2O_4^{2-}$ initialement

donc $2 Li + 2 SO_2 \rightarrow 2 Li^+ + S_2O_4^{2-}$.

c. $Q_1 = 13\,985,5 \text{ C}$.

$E = 41\,956,5 \text{ J} = 11,6 \text{ Wh}$.

Par « kg de pile ».

23 1. a. Oxydation du zinc par O_2 , le dioxygène de

l'air. $2 Zn + O_2 \rightarrow 2 ZnO$.

b. Zn est le pôle $\ominus$.

c. Zn est limitant (pas d'épuisement d'air !).

2. a. $\Delta t = 750 \text{ h}$.

b. $1\,392,8 \text{ Wh/dm}^3$.

c. $0,73 \text{ g}$ de zinc.

24 1. a. $Fe^{2+}(1) + 2 e^- = Fe(1)$.

$Fe^{2+}(2) + 2 e^- = Fe(2)$.

b. $Fe^{2+}(1) + Fe(2) = Fe^{2+}(2) + Fe(1)$.

2. a. Système à l'équilibre : aucune dissymétrie.

b. $Q_r(A) = K = \frac{[Fe^{2+}](2)}{[Fe^{2+}](1)} = \frac{c_2}{c_1} = 1$.

3. a. $Q_r(B) = \frac{c_2}{c} < 1 = K$.

b. $Fe(2)$ est oxydé : pôle $\oplus$ en compartiment 1.

4. $Q_r(C) = \frac{c_2}{c_1} > 1 = K$: pôle $\oplus$: fer du compartiment 1.

25 a. $Fe^{2+} + 2 e^- = Fe$.

b. $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$.

c. $Fe + 2 Fe^{3+} \rightarrow 2 Fe^{2+}_{(B)} + Fe^{2+}_{(A)}$, $Q_r = 10^6 < K$.

d. Fe^{3+} oxyde le fer (réaction spontanée).

Une lame de fer aurait introduit 2 autres couples et serait oxydée par Fe^{3+} .

26 a. Équilibre chimique quand le système est symétrique : $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$.

b. $Q_{\max} = 4\,825 \text{ C}$.

27 a. $Fe + Cd^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cd$ (mol).

10^{-3} 10^{-3}

$10^{-3} - x_f$ $10^{-3} + x_f$

b. État initial. État final.

c. À l'équilibre : $\frac{10^{-3} + x_f}{10^{-3} - x_f} = 21,2$

d'où $x_f = 9,1 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

d. $Q_{\max} = 175,63 \text{ C}$.

1. Nos options pédagogiques

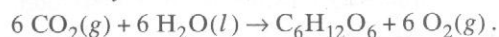
L'activité de découverte *Découvrir et Réfléchir* permet d'introduire la notion de transformation forcée. Cette notion est reprise dans le premier paragraphe sur des exemples chimiques déjà rencontrés.

Le deuxième paragraphe définit le vocabulaire de l'électrolyse exigible en Terminale S et présente une électrolyse dont les produits sont colorés. Le bromure de cuivre étant assez coûteux, il est possible de préparer la solution à électrolyser par dissolution de bromure de potassium et de sulfate de cuivre.

Les applications sont rapidement citées dans le 3^e paragraphe. Mais les détails sont réservés aux deux *Études de documents*, comme proposé dans le programme. Parallèlement à l'étude du texte, une recherche sur Internet est possible et permet de se renseigner sur l'électrolyse industrielle. De nombreuses données figurent sur le site de la Société Française de Chimie www.sfc.fr ; rubrique Infos et Données industrielles ; d'autres sur des sites comme www.belgochlor.be/fr.

2. Découvrir et Réfléchir

Comment aller à l'encontre de l'évolution spontanée d'un système ?

Analogie entre chimie et biologie**1. Photosynthèse :****Respiration :**

2. Lors de la photosynthèse le système chimique évolue dans le sens inverse de la respiration cellulaire. Or la respiration est une transformation spontanée ; la photosynthèse est donc une transformation forcée, qui est rendue possible par le transfert d'énergie lumineuse.

Analogie entre chimie et mécanique

1. La bille va tomber au fond de la gouttière.

2. Pour replacer la bille à sa position initiale, il faut lui transférer de l'énergie sous forme de travail mécanique (un opérateur doit la soulever).

3. Dans ces deux exemples, le système doit recevoir de l'énergie pour évoluer à l'encontre du sens spontané.

4. Le moteur d'une voiture fournit de l'énergie au véhicule pour lui permettre de monter une côte (sinon, le véhicule descend).

Il faut transférer de l'énergie électrique à une batterie d'ordinateur portable pour le recharger (sinon la batterie se décharge).

→ Réponse à l'énigme du chapitre

Une pile n'est pas un accumulateur et ne peut être rechargée. Voir *Cours* paragraphe 3.1 page 231.

3. Activité expérimentale

Ce TP peut être utilisé également en enseignement de spécialité. L'électrozingage est utilisé dans l'industrie pour recouvrir de zinc des pièces telles que les tôles automobiles. Il est difficile de trouver des pièces de fer car le fer est souvent protégé mais l'expérience fonctionne avec toutes sortes d'alliages à base de fer (test avec un aimant), protégés ou non.

La densité de courant idéale pour que le dépôt soit adhérent mais suffisamment rapide est de 0,5 à 2 A.dm⁻². Si on ne dispose pas de balance au milligramme, l'électrolyse doit être menée plus longtemps. Les variations de masse seront alors significatives.

Le bain d'électrolyse peut être conservé plusieurs jours. La concentration en ions Zn²⁺ reste constante puisque les ions consommés à la cathode sont régénérés à l'anode.

→ Réponses aux réflexions préalables

Le zinc représente l'anode et la pièce de fer la cathode. Oxydation du zinc Zn en Zn²⁺ à l'anode reliée au pôle positif du générateur.

Réduction des ions Zn²⁺ en zinc Zn à la cathode reliée au pôle négatif du générateur.

La surface de la pièce est déterminée à l'aide de mesures et de calculs simples de surface dépendant de la géométrie de la pièce. Un clou peut être considéré comme un cylindre surmonté d'un disque ; une rondelle comme un disque évidé... Des instruments comme le pied à coulisse peuvent être utilisés, comme en classe de Seconde. C'est l'occasion de revoir la notion de chiffres significatifs.

Mesures à réaliser avant, pendant et après l'électrolyse :

- pesée de chaque électrode avant et après l'électrolyse (électrodes sèches) ;
- mesure de l'intensité du courant à l'aide de l'ampèremètre ;
- mesure de la durée de l'expérience.

→ Réponses aux questions

1. La pièce choisie doit être bien décapée pour que le dépôt adhère. L'action de l'éponge abrasive a pour objet de polir le métal et d'enlever la majeure partie des

oxydes. Le décapage avec un détergent sert à dégraisser. La troisième étape consiste à retirer les oxydes qui n'ont pas pu être éliminés par abrasion.

L'action de l'acide sur l'électrode de zinc est nécessaire pour éliminer les dépôts blancs d'oxyde ZnO .

2. Calcul théorique de la masse de zinc oxydé à l'anode ou formé à la cathode.

$$m_{\text{Zn}} = I \times \Delta t \times M_{\text{Zn}} / (2\mathcal{F}) \text{ avec } \mathcal{F} : \text{faraday.}$$

La perte de masse de l'anode est la même que l'augmentation de masse de la cathode.

Si toutefois un léger dégagement gazeux (H_2) est observé à la cathode, le dépôt de zinc réel sera moins important que prévu.

3. Que le dépôt soit uniforme ou pas, le zinc assure la protection du fer. La pièce traitée ne rouille pas (pas de coloration bleue), contrairement à une pièce brute. La solution de chlorure de sodium accélère la corrosion.

→ Autre manipulation possible

Objectif

Détermination du nombre d'Avogadro, connaissant la charge élémentaire.

Matériel

- générateur continu ;
- 1 multimètre ;
- pinces crocodile ;
- plaques de cuivre ;
- balance au mg si possible, sinon au cg ;
- bain d'électrolyse : solution de sulfate de cuivre 200 g.L^{-1} et acide sulfurique 60 g.L^{-1} .

Montage

Deux plaques de cuivre très proches l'une de l'autre sont plongées dans le bain d'électrolyse (réutilisable d'un groupe à l'autre).

Densité de courant : $1 \text{ à } 2 \text{ A.dm}^{-2}$.

Travail à réaliser

Écrire les réactions aux électrodes.

Prévoir toutes les mesures nécessaires à la détermination du nombre d'Avogadro.

Régler l'intensité du courant tel que le courant par surface de pièce soit proche de 1 A.dm^{-2} . Réaliser l'électrolyse pendant une durée de l'ordre de 20 minutes.

Réponse : $N_A = I \times \Delta t \times M_{\text{Cu}} / (2em_{\text{Cu}})$.

REMARQUE

Si on ne dispose pas de balance au mg, l'électrolyse doit être menée le plus longtemps possible. Les variations de masse seront alors significatives.

4. Étude de documents

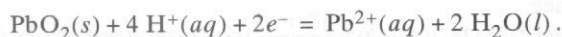
L'accumulateur au plomb

1. a. Lors de la décharge, l'accumulateur joue le rôle de générateur. Le courant circule donc du pôle positif au

pôle négatif. Ainsi, dans la partie métallique, les électrons du circuit, circulent du pôle négatif au pôle positif. Ils sont libérés à l'anode selon la réaction d'oxydation :

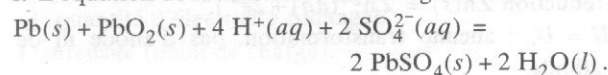


et consommés à la cathode selon la réaction de réduction :

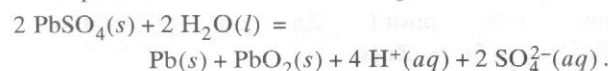


b. Dès leur formation, les ions $\text{Pb}^{2+}(aq)$ précipitent avec les ions sulfate provenant de la solution d'acide sulfurique ($2 \text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$). Il se forme un dépôt solide de sulfate de plomb $\text{PbSO}_4(s)$ sur les électrodes.

c. L'équation de la réaction de décharge s'écrit :

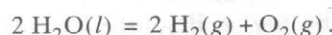


2. L'équation de la réaction de charge s'écrit donc :



3. D'après l'équation la réaction de décharge, l'acide sulfurique est consommé. La quantité de soluté et la masse de soluté diminuent. Le volume de la solution restant sensiblement constant, la densité de l'électrolyte diminue au cours de la décharge et augmente au cours de la charge. Une mesure de densité (à l'aide d'un densimètre) permet d'accéder à l'état de charge de la batterie.

4. Dès l'épuisement des réactifs, l'électrolyse de l'eau commence :



Les « gaz » de l'accumulateur constituent un mélange détonant, susceptible d'exploser en présence d'une étincelle.

5. Réponses aux exercices

1 a. Une pile. b. Un électrolyseur. c. Cathode. d. Forcée.

2 a. Faux. b. Vrai. c. Faux. d. Vrai. e. Faux.

3 a. Positif. b. L'anode. c. Récepteur électrique. d. Quantité et masse des produits formés et consommés. e. Coûteux. f. À la cathode.

$$6 \quad Q = \frac{[\text{O}_2][\text{H}^+]^4}{[\text{Ag}^+]^4}$$

$$Q = 2,1 \times 10^{-12}$$

$$\text{avec } [\text{O}_2] = \frac{V}{V_m} = \frac{5 \times 10^{-3}}{24} = 2,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$K \ll Q$ donc la transformation spontanée se fait dans le sens inverse. Or dès que le courant circule, on observe la réaction directe. La transformation est donc forcée.

7 a. Pour $U < U_0$; le courant est positif ; il est imposé par la pile Daniell. La transformation est spontanée.

Pour $U = U_0$; $I = 0$; aucune transformation.

Pour $U > U_0$; $I < 0$; il est imposé par le générateur ; le système chimique de la pile subit une transformation forcée.

$U < U_0$; $I > 0$ les électrons arrivent au pôle > 0 : Cu est la cathode (oxydation $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- = \text{Cu}(\text{s})$) ; les électrons fuient le pôle négatif, le zinc Zn est anode (réduction $\text{Zn}(\text{s}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$).

$U = U_0$; aucune transformation, pas d'anode ni de cathode.

$U > U_0$; $I < 0$; les électrons arrivent à l'électrode de zinc, pôle positif. Zn est la cathode : $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- = \text{Zn}(\text{s})$.

$U > U_0$; $I < 0$; les électrons fuient l'électrode de cuivre, pôle négatif. Cu est l'anode : $\text{Cu}(\text{s}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$.

8 a. Br_2/Br^- ; $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; K^+/K .

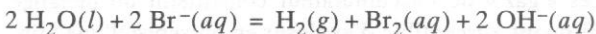
b. Cathode : oxydation de H_2O en O_2 , Br^- en Br_2 .
Anode : réduction de H_2O en H_2 .

c. À la cathode :



À l'anode : $2 \text{Br}^-(\text{aq}) = \text{Br}_2(\text{aq}) + 2e^-$.

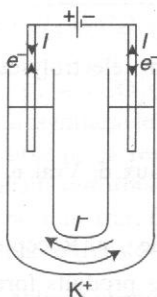
Bilan :



d. L'autre produit est OH^- .

Tests possibles : papier pH, phénolphtaléine rose...

9 a.



b. Les espèces présentes initialement sont : H_2O , K^+ , I^- . O_2 résulte de l'oxydation de l'eau et H_2 de la réduction de l'eau.

À la cathode, on observe une réduction. Donc le test de O_2 est superflu (il ne peut être produit qu'à l'anode).

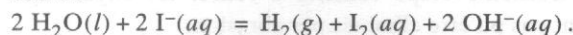
c. Le produit brun dont le test à l'empois d'amidon est positif est nécessairement I_2 .

d. À la cathode :



À l'anode : $2 \text{I}^-(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2e^-$.

Bilan :



10 1. Eau distillée très pauvre en ions donc non conductrice.

2. a. Bûchette ravinée $\rightarrow$ présence O_2 ; détonation $\rightarrow$ présence H_2 .

b. Anode $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4e^-$.

Cathode : $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2e^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$.

c. $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$.

d. Seule l'eau intervient.

3. D'après l'équation $n_f(\text{H}_2) = 2n_f(\text{O}_2)$, or V_m identique pour tous les gaz ; $V(\text{H}_2)_f = 2 V(\text{O}_2)_f$.

4. Jusqu'à épuisement du solvant.

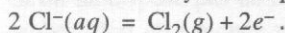
5. À l'anode, oxydation des ions chlorure
 $2 \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{Cl}_2(\text{g}) + 2e^-$.

Bilan : $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$.

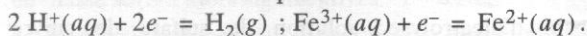
11 1. Espèces présentes initialement : $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{Pb}(\text{s})$.

Couples oxydant/réducteur susceptibles d'intervenir : Cl_2/Cl^- ; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; H^+/H_2 ; Pb^{2+}/Pb .

2. À l'anode : oxydations possibles :

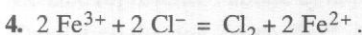


À la cathode : réductions possibles :



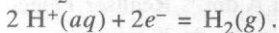
3. Il se forme $\text{Cl}_2(\text{g})$ et $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

En effet, les e^- ne peuvent s'accumuler sur l'électrode négative alors qu'ils sont consommés à l'anode. Ils sont utilisés pour une réduction, celle de $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$.



12 a. Le tube placé à la cathode se remplit plus vite car il se forme 2 fois plus de dihydrogène que de dioxygène (nombres stœchiométriques). De plus, le volume molaire est le même pour tous les gaz.

b. H_2 résulte de la réduction des ions H^+ :



c. Quantité de gaz contenu dans un tube à essai (de volume V) :

$$n(\text{H}_2) = \frac{V}{V_m}.$$

Quantité d'électricité :

$$Q = I \Delta t = n(e) \mathcal{F} = 2n(\text{H}_2) \mathcal{F}.$$

Durée de l'électrolyse :

$$\Delta t = \frac{2V \mathcal{F}}{V_m I} = 1,3 \times 10^2 \text{ s} = 2 \text{ min } 11 \text{ s}.$$

13 a. Quantité d'électricité $Q = I \Delta t$ et $Q = n(e) \mathcal{F}$
ou $\text{Cu}(\text{s}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$,

$$\text{donc } Q = 2n(\text{Cu})_f \mathcal{F} = 2 \frac{m(\text{Cu})_f}{M(\text{Cu})} \mathcal{F} \text{ et } N_A e = 1 \mathcal{F}$$

$$\text{donc } N_A = \frac{I \Delta t M(\text{Cu})}{2 \times m(\text{Cu})_f \times e} = 5,1 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

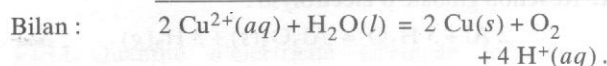
$$N_A \approx 6 \times 10^{23}$$

b. Sources d'erreurs possibles : électrodes encore mouillées lors de la pesée, I pas tout à fait constant..., précision de la balance.

14 a. Électrolyse en milieu acide

à la cathode : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- = \text{Cu}(s)$ (réd. de Cu^{2+})

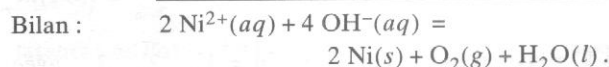
à l'anode : $\text{H}_2\text{O}(l) = \text{O}_2(g) + \text{H}^+(\text{aq}) + 4e^-$
(ox. de l'eau)



Électrolyse en milieu basique

à la cathode : $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- = \text{Ni}(s)$

à l'anode : $4 \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l) + 4e^-$



b. Quantité de cuivre formé $n(\text{Cu})_f$; quantité d'ions Cu^{2+} initialement présents : $n(\text{Cu}^{2+})_i = n(\text{Cu})_f$.

Quantité de nickel formé $n(\text{Ni})_f$; quantité d'ions Ni^{2+} initialement présents : $n(\text{Ni}^{2+})_i = n(\text{Ni})_f$.

$$\text{D'où : } [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]_i = \frac{m(\text{Cu})_f}{M(\text{Cu})V} = 3,9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Ni}^{2+}(\text{aq})]_i = \frac{m(\text{Ni})_f}{M(\text{Ni})V} = 5,9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

c. Il faut retirer le panier couvert de cuivre avant d'éteindre le générateur, sinon on observe la transformation spontanée :

$$\text{Cu}(s) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ni}(s),$$

$$K = 10^{-19} \gg Q = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} = 0.$$

15 1. a. L'électrode de cuivre placée à l'anode est à purifier. Par électrolyse, elle est oxydée en ions Cu^{2+} . Du cuivre extrêmement pur se dépose à la cathode. Cette méthode permet de purifier les métaux.

b. À l'anode $\text{Cu}(s) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$.

À la cathode $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- = \text{Cu}(s)$.

c. L'anode comporte des impuretés qui passent en solution suite à une oxydation (ex. : Ni, Br...). Les autres impuretés se détachent de l'électrode et tombent au fond du récipient. Elles ne peuvent pas être oxydées dans les conditions de l'expérience.

2. Masse de cuivre à dissoudre :

$$m_i(\text{Cu}) = 15 \times 0,88 = 14,7 \text{ g}.$$

$$\text{Or } \text{Cu}(s) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-, n(\text{Cu})_i = \frac{n(e^-)}{2}.$$

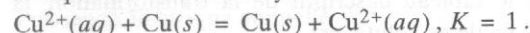
Quantité d'électricité échangée :

$$Q = n(e^-) \mathcal{F} = 2n(\text{Cu})_i \mathcal{F},$$

$$\text{or } I = \frac{Q}{\Delta t},$$

$$\text{donc } \Delta t = \frac{2n(\text{Cu})_i \mathcal{F}}{I} = 2,2 \times 10^4 \text{ s} = 6 \text{ h } 12 \text{ min}.$$

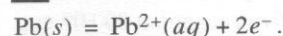
3. Équation de l'électrolyse



À chaque instant : $Q = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1$ donc le système va

d'état d'équilibre en état d'équilibre.

16 Il y a oxydation du plomb à l'anode



$$Q = I \Delta t = 2(\Delta n(\text{Pb})/\mathcal{F}) \text{ avec}$$

Q : quantité d'électricité échangée.

I : intensité (débit de charge).

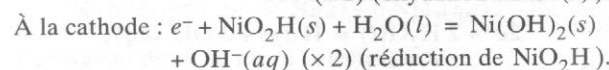
Δt : durée.

$$I = \frac{2(\Delta m(\text{Pb}))}{M(\text{Pb})\Delta t} \times \mathcal{F} = 0,19 \text{ A}.$$

17 1. La réaction spontanée est celle de la décharge :

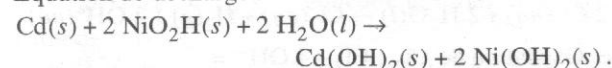


($\times 1$) (oxydation de $\text{Cd}(s)$).



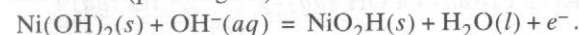
($\times 2$) (réduction de NiO_2H).

Équation de décharge :

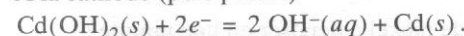


2. Pour la charge, tous les phénomènes sont inversés puisqu'il s'agit d'un accumulateur.

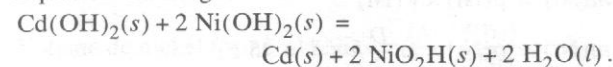
À l'anode (pôle négatif)



À la cathode (pôle positif)

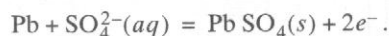


Équation de charge :



18 a. • Capacité : quantité d'électricité maximale qui peut circuler pendant la décharge : Q_{max} .

• Oxydation du plomb à l'anode pendant la décharge et précipitation du sulfate insoluble :



• Quantité maximale d'électricité échangée :

$$Q_{\text{max}} = n(e^-) \mathcal{F} = 2n(\text{Pb})_i \mathcal{F}.$$

$$m(\text{Pb}) = \frac{Q_{\text{max}}}{2\mathcal{F}} \times M(\text{Pb}) = 516 \text{ g}$$

$$1 \text{ Ah} = 3600 \text{ As} = 3600 \text{ C}$$

$$133 \text{ Ah} = 9,58 \times 10^5 \text{ C}.$$

b. D'après l'équation, la quantité de $\text{PbO}_2(s)$ nécessaire est la même que celle de Pb (mêmes nombres stoechiométriques).

$$n(\text{Pb})_i = n(\text{PbO}_2)_i$$

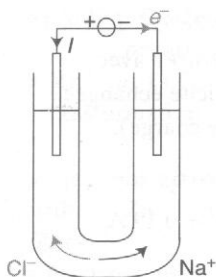
$$\text{donc } m(\text{PbO}_2)_i = \frac{Q_{\text{max}}}{2\mathcal{F}} \times M(\text{PbO}_2) = 595 \text{ g.}$$

c. Quantité initiale de soluté $n(\text{H}_2\text{SO}_4)_i = C_i \times V$.
D'après le tableau descriptif de la transformation, la quantité finale en soluté est

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4)_f = n(\text{H}_2\text{SO}_4)_i - 2x \text{ avec } x = n(\text{Pb})_i.$$

$$\text{Donc } c_f = c_i - \frac{2n(\text{Pb})_i}{V} = 3,0 \text{ mol.L}^{-1}.$$

19 a.



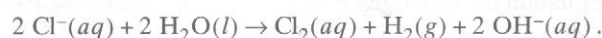
b. À l'anode : oxydation des ions chlorure



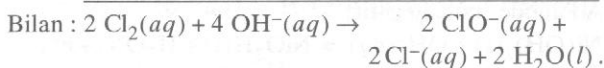
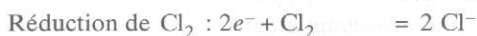
À la cathode : réduction de l'eau



Bilan :



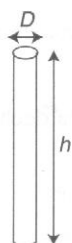
c. Oxydation de Cl_2 : $\text{Cl}_2 + 4 \text{OH}^- =$



20 a. Masse de nickel à déposer en une minute :

$$m(\text{Ni}) = \rho(\text{Ni}) \times V(\text{Ni})$$

$$m(\text{Ni}) = \rho(\text{Ni}) \times 2\pi \frac{D}{2} h \times d = 25 \text{ g.}$$



• d : épaisseur de Ni.

• Surface du fil (on néglige les bords) : $s = 2\pi \frac{D}{2} h$

b. À la cathode : réduction des ions Ni^{2+}



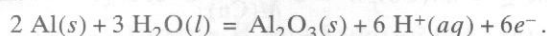
Quantité d'électricité échangée :

$$Q = 2n(\text{Ni})_f \mathcal{F} = I \Delta t.$$

$$I = \frac{2 \times m(\text{Ni})_f \times \mathcal{F}}{M(\text{Ni}) \times \Delta t} \quad I = \frac{4\pi \rho(\text{Ni}) \times \frac{D}{2} \times h \times d \times \mathcal{F}}{M(\text{Ni}) \times \Delta t}$$

$$I = 1,4 \times 10^3 \text{ A.}$$

21 a. À l'anode, oxydation de l'aluminium :

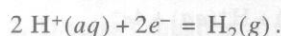


b. Dans le bain d'électrolyse, on trouve les espèces suivantes : $\text{H}_2\text{O}(l)$, $\text{H}^+(aq)$, $\text{SO}_4^{2-}(aq)$, et à la cathode, du plomb $\text{Pb}(s)$.

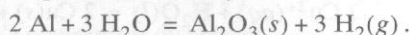
Les couples susceptibles d'être impliqués sont : H^+/H_2 ; $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$; Pb^{2+}/Pb .

Or, à la cathode, on observe une réduction dont le produit est gazeux.

Le gaz est donc le dihydrogène $\text{H}_2(g)$ formé suite à réduction des ions $\text{H}^+(aq)$.

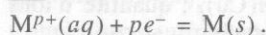


c. Réaction globale d'électrolyse :



22 1. Faux. 2. Faux. 3. Vrai. 4. Faux.

23 • Hypothèse sur p : $p = 1, 2, 3$ avec



• Quantité d'électricité échangée :

$$Q = I \times \Delta t = n(e) \mathcal{F} = p \frac{m(\text{M})}{M(\text{M})} \times \mathcal{F}.$$

$$\frac{M(\text{M})}{p} = \frac{\mathcal{F} m(\text{M})}{I \Delta t} = 32,7 \text{ g.mol}^{-1}$$

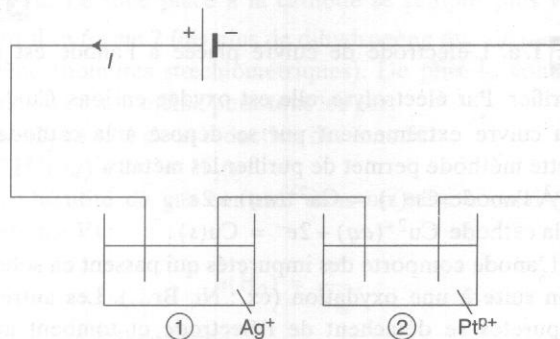
$$p = 1, M(\text{M}) = 32,7 \text{ g.mol}^{-1}.$$

$$p = 2, M(\text{M}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1} \rightarrow \text{Zn}.$$

$$p = 3, M(\text{M}) = 98,1 \text{ g.mol}^{-1}.$$

Le métal gris est du zinc.

24 a.



b. Réduction de l'ion Ag^+ à la cathode du 1^{er} électrolyseur : $\text{Ag}^+(aq) + e^- = \text{Ag}(s)$.

Réduction de l'ion PtP^+ à la cathode du 2^e électrolyseur : $\text{PtP}^+(aq) + pe^- = \text{Pt}(s)$.

L'intensité est la même dans les 2 électrolyseurs (circuit série), la durée de l'électrolyse aussi, donc la quantité d'électricité échangée est la même : $Q = n(e) \mathcal{F}$.

$$Q = p \times n(\text{Pt})_f = 1 \times n(\text{Ag})_f \text{ donc } n(\text{Ag})_f = pn(\text{Pt})_f.$$

$$P = \frac{m(\text{Ag})_f}{M(\text{Ag})} \times \frac{M(\text{Pt})}{m(\text{Pt})_f} = 4 \text{ donc l'ion platine considéré}$$

a pour formule Pt^{4+} .

c. Quantités d'ions après l'électrolyse :

$$n(\text{Ag}^+)_f = n(\text{Ag}^+)_i - n(\text{Ag})_f ;$$

$$[\text{Ag}^+]_f = [\text{Ag}^+]_i - \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})V} ;$$

$$n(\text{Pt}^{4+})_f = n(\text{Pt}^{4+})_i - n(\text{Pt})_f ;$$

$$[\text{Pt}^{4+}]_f = [\text{Pt}^{4+}]_i - \frac{m(\text{Pt})}{M(\text{Pt})V} ;$$

Application numérique : $[\text{Ag}^+]_f = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$,
 $[\text{Pt}^{4+}]_f = 7,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

25 1. Quantité d'électricité échangée lors de la charge : $Q = I\Delta t = 12 \times 10 \times 3\,600$.

D'après les données $Q = n(\text{Pb})_f \times 2\mathcal{F}$

$$m(\text{Pb})_f = \frac{I\Delta t}{2\mathcal{F}} \times M(\text{Pb}) = 4,6 \times 10^2 \text{ g. Pour 6 accumu-}$$

lateurs : $m(\text{Pb}) = 2,8 \text{ kg}$.

2. Énergie reçue pendant la charge : $E_{\text{ch}} = U \times I \times \Delta t$.

Énergie restituée pendant la décharge :

$$E_{\text{déch}} = U' \times I' \times \Delta t'.$$

Rendement de l'accumulation (en énergie) :

$$r = \frac{E_{\text{déch}}}{E_{\text{ch}}} = \frac{U' I' \Delta t'}{U I \Delta t} = 0,69 \text{ (69 \%)}.$$

26 1. Schéma de principe avec $U = 3,5 \text{ V}$ (figure ci-dessous).

$$I = 170\,000 \text{ A.}$$

2. Production d'une tonne de dichlore : à l'anode :
 $2 \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{Cl}_2(\text{g}) + 2e^-$.

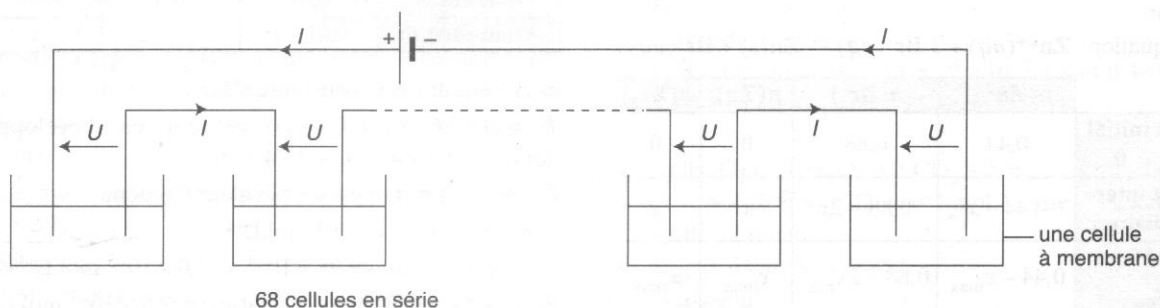
Quantité d'électricité échangée :

$$Q = n(e^-)\mathcal{F} = n(\text{Cl}_2)_f \times 2\mathcal{F}.$$

Or $Q = I\Delta t$ où I est l'intensité du courant et Δt la durée de l'électrolyse pour un électrolyseur ;
 $Q = 68 I \Delta t$ pour 68 cellules.

$$\Delta t = \frac{n(\text{Cl}_2)_f \times 2\mathcal{F}}{68 I} = \frac{m(\text{Cl}_2)_f \times 2\mathcal{F}}{68 \times I \times M(\text{Cl}_2)}, \Delta t = 2,4 \times 10^2 \text{ s}$$

soit 3 min 55 s.



68 cellules en série

3. a. Tension imposée par le générateur (fém)
 $E = 68 \times U = 238 \text{ V}$.

Intensité débitée par le générateur (fém)
 $I = 170\,000 \text{ A}$.

Puissance électrique $\mathcal{P}_{\text{el}} = E \times I = 4,05 \times 10^7 \text{ W}$.

Puissance électrique annuelle

$$W_{\text{el}} = \mathcal{P}_{\text{el}} \times \Delta t' = 3,5 \times 10^8 \text{ kWh}.$$

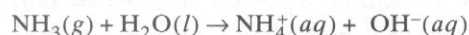
b. Consommation d'un ménage $W_{\text{dom}} = 4 \times 10^3 \text{ kWh}$.

$$\frac{W_{\text{el}}}{W_{\text{dom}}} = 8,9 \times 10^4.$$

Cette unité d'électrolyse consomme autant d'électricité que 90 000 ménages environ.

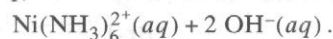
27 1. a. $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$.

b. Les ions hydroxyde proviennent de la réaction de l'ammoniac avec l'eau suivant :



(réaction acido-basique).

c. $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + 6 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow$



2. a. $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e^- = \text{Ni}(\text{s}) + 6 \text{NH}_3(\text{aq})$.

Équivalent du point de vue électrique à :

$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- = \text{Ni}(\text{s})$: réduction des ions nickel à la cathode.

b. Surface d'une face de plaque : $s = L \times l$.

Surface des 2 faces : $S = 2L \times l$.

Courant d'électrolyse : $I = jS$.

Quantité d'électricité échangée :

$$Q = I\Delta t = n(\text{Ni})_f \times 2\mathcal{F}.$$

$$\text{Masse de nickel formé : } m(\text{Ni})_f = \frac{I\Delta t}{2\mathcal{F}} \times M(\text{Ni}).$$

$$\text{Volume de nickel formé : } V(\text{Ni})_f = \frac{I\Delta t}{2\mathcal{F}} \frac{M(\text{Ni})}{\rho(\text{Ni})}.$$

Épaisseur de nickel formé :

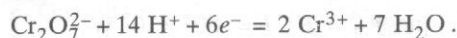
$$é(\text{Ni}) = \frac{j5\Delta t M(\text{Ni})}{2\mathcal{F} \times \rho(\text{Ni}) \times S} = \frac{j\Delta t M(\text{Ni})}{2\mathcal{F} \times \rho(\text{Ni})}.$$

Application numérique :

$$é(\text{Ni}) = 9,3 \times 10^{-6} \text{ m} = 9,3 \mu\text{m}.$$

6. Réponses aux problèmes de Bac

1 a. $\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$ et



b. $3\text{Zn} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}.$

c. Non. **d.** $Q_{ri} = 0.$ **e.** $Q_{ri} < K$: réaction spontanée dans le sens direct. **f.** Le zinc est oxydé : c'est le pôle négatif de la pile, d'où proviennent les électrons qui circulent dans le circuit extérieur du zinc vers le carbone. Dans le pont salin, les ions chlorure migrent du compartiment 2 vers le compartiment 1, et inversement pour les ions potassium. **g.** Le zinc est oxydé en ions Zn^{2+} par les ions H^+ selon $\text{Zn} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$. On identifie le dihydrogène par la détonation caractéristique que sa combustion produit.

2 1. a. $\text{ZnBr}_2(s) \xrightarrow{\text{eau}} \text{Zn}^{2+}(aq) + 2\text{Br}^-(aq).$

b. Réaction susceptible de se produire entre Zn^{2+} et Br^- :
 $\text{Zn}^{2+}(aq) + 2\text{Br}^-(aq) = \text{Zn}(s) + \text{Br}_2(aq).$

À l'état initial, $[\text{Br}_2] = 0,$

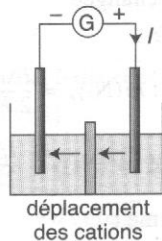
$$\text{donc } Q_i = \frac{[\text{Br}_2]_i}{[\text{Zn}^{2+}]_i [\text{Br}^-]_i^2} = 0.$$

Or $K = 10^{-62} > Q_i$; $10^{-62} \approx 0.$

Donc le système évolue mais très peu (on considère qu'il n'évolue pratiquement pas).

2. a. Transformation forcée car c'est une électrolyse.

b. Les électrons et les anions circulent dans le sens conventionnel du courant. Les cations circulent dans le sens conventionnel du courant.



c. À l'anode, il y a oxydation des ions bromure :
 $2\text{Br}^-(aq) = \text{Br}_2(aq) + 2e^-$, reliée au pôle $\oplus$ du générateur.

À la cathode, il y a réduction des ions zinc :
 $\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- = \text{Zn}(s)$, reliée au pôle $\ominus$ du générateur.

d. Équation : $\text{Zn}^{2+}(aq) + 2\text{Br}^-(aq) \rightarrow \text{Zn}(s) + \text{Br}_2(aq).$

	$n(\text{Zn}^{2+})$	$n(\text{Br}^-)$	$n(\text{Zn})$	$n(\text{Br}_2)$
État initial $x = 0$	0,44	0,88	0	0
État intermédiaire x	$0,44 - x$	$0,88 - 2x$	x	x
État final x_{max}	$0,44 - x_{\text{max}}$	$0,88 - 2x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}

$$n(\text{ZnBr}_2) = \frac{m(\text{ZnBr}_2)}{M(\text{ZnBr}_2)} = 0,44 \text{ mol}$$

avec $x_{\text{max}} = n(\text{Br}_2)_f = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}.$

Masse de zinc formé : $m_{\text{Zn}} = n_{\text{Zn}} \times M_{\text{Zn}} = 0,65 \text{ g}.$

3. a. État initial, lorsqu'on remplace le générateur par le moteur. Cet état correspond à l'état final du 2c.

$$[\text{Br}_2]' = \frac{n[\text{Br}_2]_f}{V} = \frac{1,0 \times 10^{-2}}{0,2} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$[\text{Br}^-]' = \frac{n[\text{Br}^-]_f}{V} = 4,3 \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$[\text{Zn}^{2+}]' = \frac{n[\text{Zn}^{2+}]_f}{V} = 2,2 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Quotient de réaction pour la réaction (1)

$$Q' = \frac{[\text{Br}_2]_i}{[\text{Br}^-]_i^2 [\text{Zn}^{2+}]_i} = 1,2 \times 10^{-3} ; Q' > K \text{ donc la}$$

réaction a lieu dans le sens inverse : il se forme $\text{Zn}^{2+}(aq)$ et $\text{Br}^-(aq).$

b. Le moteur, récepteur électrique reçoit de la puissance électrique de la part de la pile formée par le système chimique contenu dans les deux compartiments.

c. Tous les porteurs de charge circulent en sens inverse du 2b.

d. Au pôle positif de la pile, les électrons sont consommés : $2e^- + \text{Br}_2(aq) = 2\text{Br}^-(aq).$

Au pôle négatif de la pile, les électrons sont formés :
 $\text{Zn}(s) = \text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^-.$

e. Si la paroi poreuse est retirée le dibrome se répand dans le 2^e compartiment et réagit directement avec le zinc : la réaction d'oxydoréduction s'effectue in situ, aucun courant ne circule dans les fils.

4. Au 2, l'accumulateur a été chargé (électrolyse).

Au 3, l'accumulateur a été déchargé (pile).

3 1. Les solutions utilisées

A. a. Une fiole jaugée de 100 mL.

b. $n_1 = 0,001 \text{ mole}$; $n_2 = 0,06 \text{ mole}$

donc $c_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et $c_2 = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}.$

c. $\text{I}_2(aq) + \text{I}^-(aq) = \text{I}_3^-(aq).$

d.

	$\text{I}_2(aq)$ (mol.L ⁻¹)	$\text{I}^-(aq)$ (mol.L ⁻¹)	$\text{I}_3^-(aq)$ (mol.L ⁻¹)
État initial	0,01	0,6	
Avancement c	$0,01 - c$	$0,6 - c$	c

e. À l'équilibre, la constante s'écrit :

$K = c / ((0,6 - c)(0,01 - c))$ ce qui en développant donne $790c^2 - 482,9c + 4,74 = 0.$

f. c ne peut pas dépasser la valeur 0,6 donc

$$c = 9,98 \times 10^{-3} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$[\text{I}_2(aq)] = 0,01 - 9,98 \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} < c.$$

B. $c_3 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $c_4 = 2,9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$

2. Pile fer-iodure utilisant le couple $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

a. Solution A avec une électrode de platine et solution C avec une électrode de platine, les deux compartiments étant reliés par un pont salin.

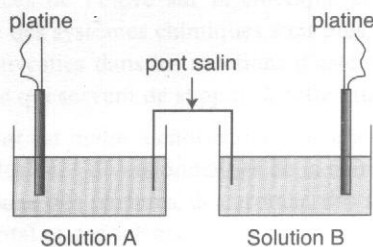
b. $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{I}^-$ et $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$.

c. $2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_3^- = 3\text{I}^- + 2\text{Fe}^{3+}$.

d. $Q_{ri} = 61,0 > K_1$ donc le sens spontané est le sens inverse ; les ions Fe^{3+} sont réduits par les ions iodures, le pôle positif est donc constitué par le compartiment relatif au couple du fer.

3. Pile fer-iodure utilisant le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$.

a.



b. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$.

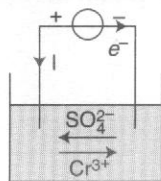
c. $2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq}) + \text{I}_3^- = 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq}) + 3\text{I}^-$.

d. $Q_{ri} = 61,0 < K_2$ donc le sens spontané est le sens direct et le pôle positif est constitué par le compartiment relatif au couple de l'iodure.

4. Conclusion

Dans les conditions de concentrations voisines de celles de l'énoncé, les ions iodure peuvent réduire les ions fer (III) sous forme libre Fe^{3+} mais pas les ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (forme complexée des ions fer (III)).

4 a.

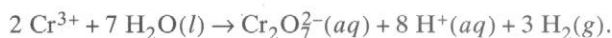


b. Les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sont obtenus par oxydation des ions Cr^{3+} à l'anode suivant la réaction d'équation : $2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^-$

c. L'anode est reliée au pôle positif du générateur ; or les ions Cr^{3+} qui doivent s'oxyder sont attirés par la cathode chargée négativement. Il est donc nécessaire qu'une grande concentration en ions Cr^{3+} et une bonne agitation assure la présence d'ions Cr^{3+} au voisinage de l'anode.

d. Le gaz formé provient de la réduction du solvant $2\text{e}^- + 2\text{H}^+(\text{aq}) = \text{H}_2(\text{g})$.

e. Bilan :



f. $Q = n(\text{e}^-)\mathcal{F} = 6n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})F = I\Delta t$.

$$c = \frac{I\Delta t}{6V\mathcal{F}} = 8,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

5 1. a. Baisser la température d'électrolyse permet de réduire les coûts énergétiques.

b. À l'anode, $2\text{O}^{2-} = \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^-$. Les anodes en graphite sont attaquées par le dioxygène formé. En effet, à une température voisine de $1\,000^\circ\text{C}$, il y a combustion du carbone.

2. a. Réaction à la cathode : $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}(\text{l})$.

Masse d'aluminium produite par jour $m(\text{Al})_f$ (pour une cellule)

$$\Delta t = 1 \text{ jour} ; Q = 3 \times \mathcal{F} \times n(\text{Al})_f = I\Delta t.$$

$$m(\text{Al})_f = \frac{I\Delta t}{3\mathcal{F}} \times M(\text{Al}).$$

$$m(\text{Al})_f = 1,6 \times 10^6 \text{ g}.$$

Pour 175 cellules,

$$m(\text{Al})'_f = 175 \times 1,6 \times 10^6 = 2,8 \times 10^8 \text{ g} = 280 \text{ tonnes}.$$

b. Intensité de l'électrolyse $I = 200\,000 \text{ A}$.

Tension imposée par le générateur d'une cellule : $E = 4,0 \text{ V}$.

Tension délivrée par le générateur

$$E = 4 \times 175 = 700 \text{ V}.$$

Puissance $\mathcal{P} = EI$.

Puissance électrique des 175 cellules : $\mathcal{P} = 175EI$.

Énergie électrique nécessaire :

$$W_{el} = 175EI\Delta t = 1,2 \times 10^3 \text{ J} = 3,4 \times 10^6 \text{ kWh}.$$

c. Autres sources de coûts : matière première (minerai) ; personnels ; frais de fonctionnement (creusets, anodes...) ; locaux ; impôts...

6 a. Zn n'est qu'oxydable $\Rightarrow$ pôle $\ominus$.

b. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$.

c. HgO est réduit : $\text{HgO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$.

d. $\text{Zn} + \text{HgO} \rightarrow \text{ZnO} + \text{Hg}$.

e. $I = 1,4 \text{ mA}$.

f. 0,06 g de zinc.

0,19 g de HgO .

g. $E = 226,8 \text{ J} = 0,063 \text{ Wh}$ donc $0,37 \text{ Wh/cm}^3$.

7 a. $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ et $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

b. Réaction spontanée donc les (deux) réactifs suffisent ($Q = 0 < K$).

c. Électrodes en métal inerte (carbone ou platine).

d. H_2 est oxydé : pôle $\ominus$.

O_2 est réduit : pôle $\oplus$.

e. $1,58 \times 10^{-2} \text{ mol H}_2$ soit $3,17 \times 10^{-2} \text{ g}$ soit 0,38 L.

$7,93 \times 10^{-2} \text{ mol O}_2$ soit 0,25 g soit 0,19 L.

f. 6.

g. $2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2$.

$0,4 \times 1,58 \times 10^{-2} = 6,32 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de méthanol CH_3OH et d'eau.

h. $V_{\text{air}} = 5 \times 0,19 = 0,95 \text{ L}$.

i. Catalyseur.

1. Pour la cellule électrolytique à couple Fe - Ag, on a :

a. Soient A une une électrode de fer et B une électrode d'argent. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

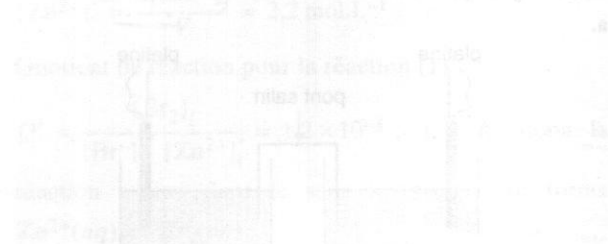
b. La force électromotrice de la pile est de 1,10 V.

c. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

d. La force électromotrice de la pile est de 1,10 V.

e. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$


2. Soient A une une électrode de fer et B une électrode d'argent. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

a. La force électromotrice de la pile est de 1,10 V.

b. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

c. La force électromotrice de la pile est de 1,10 V.

d. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

e. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$


3. Soient A une une électrode de fer et B une électrode d'argent. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

a. La force électromotrice de la pile est de 1,10 V.

b. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

c. La force électromotrice de la pile est de 1,10 V.

d. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

e. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

1. Pour la cellule électrolytique à couple Fe - Ag, on a :

a. Soient A une une électrode de fer et B une électrode d'argent. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

b. La force électromotrice de la pile est de 1,10 V.

c. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

d. La force électromotrice de la pile est de 1,10 V.

e. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

2. Soient A une une électrode de fer et B une électrode d'argent. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

a. La force électromotrice de la pile est de 1,10 V.

b. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

c. La force électromotrice de la pile est de 1,10 V.

d. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

e. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

3. Soient A une une électrode de fer et B une électrode d'argent. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

a. La force électromotrice de la pile est de 1,10 V.

b. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

c. La force électromotrice de la pile est de 1,10 V.

d. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

e. La réaction qui se produit est :

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

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

L'objectif de cette quatrième partie du programme est de montrer que le chimiste peut contrôler la vitesse et le rendement d'une transformation spontanée. En d'autres termes le chimiste peut contrôler l'évolution d'un système chimique à la fois dans « l'espace des temps » et dans « l'espace des avancements ». Les connaissances de l'élève sur la cinétique et sur l'état d'équilibre des systèmes chimiques sont plus particulièrement réinvesties dans les réactions d'estérification et d'hydrolyse qui servent de support à cette étude.

L'enseignant est invité à choisir des exemples illustrant ces contrôles dans divers domaines de la chimie organique (industrie des parfums, des arômes, des savons, des médicaments) et des sciences de la vie.

L'amélioration du rendement d'une synthèse s'obtient en déplaçant un état d'équilibre ou en remplaçant une transformation limitée par une transformation totale grâce à un changement de réactif. Le contrôle de la vitesse de réaction s'obtient par l'emploi d'un catalyseur et éventuellement par l'utilisation d'une espèce plus réactive. Enfin le contrôle d'une transformation chimique peut également s'exercer par le choix des conditions expérimentales notamment lorsqu'à une transformation sont associées plusieurs réactions.

Pour illustrer ces différents types de contrôle, nous avons jugé utile de ne pas nous limiter aux seules réactions mettant en jeu les esters (estérification, hydrolyse, saponification). En effet, un rappel de quelques trans-

formations affectant les alcools, déjà vues en Première (déshydratation, déhydrogénation, oxydation ménagée) permet de bénéficier d'un support complémentaire pour présenter des exemples de contrôle basé sur le choix des conditions expérimentales ou l'emploi d'un catalyseur sélectif.

Par comparaison avec le programme antérieur de chimie organique, on notera que toute notion de mécanisme réactionnel est exclue du nouveau programme (c'est ainsi que le caractère nucléophile ou électrophile d'un réactif ne sont plus traités à propos de la saponification des esters). De même sur le plan des familles chimiques, les chlorures d'acyle et les amides ne sont plus étudiés.

Compte tenu de la répartition proposée par le programme (4TP, 7HCE) cette partie a été découpée en 4 chapitres. Deux chapitres sont consacrés aux esters et aux réactions d'estérification et d'hydrolyse :

- le chapitre 14 présente les esters et définit la réaction d'estérification et d'hydrolyse ;
- le chapitre 15 étudie les caractéristiques des transformations associées à ces deux réactions inverses et l'état d'équilibre auquel elles conduisent.

Deux autres chapitres sont consacrés au contrôle de l'évolution des systèmes chimiques :

- par changement d'un réactif dans le chapitre 15 ;
- par le choix des conditions expérimentales, notamment par l'emploi d'un catalyseur, dans le chapitre 16.

1. Nos options pédagogiques

• Le but de ce chapitre est de présenter une nouvelle famille de composés organiques, celle des esters, et de définir les réactions d'estérification et d'hydrolyse d'un ester. L'étude détaillée de ces deux réactions et de l'état d'équilibre auquel elles conduisent fait l'objet du chapitre suivant.

• De nos jours, le mot polyester fait partie du vocabulaire courant et est utilisé aussi bien pour désigner un textile qu'une matière plastique. Ceci justifie l'illustration de l'ouverture de ce chapitre par la photo d'un catamaran dont la coque est en polyester renforcé par une fibre de verre ou de carbone.

• La rubrique *Découvrir et réfléchir* propose deux activités. La première permet à l'élève de découvrir le groupe caractéristique d'un ester, en lui indiquant comment on peut l'obtenir à partir de celles de l'acide carboxylique et de l'alcool correspondants. C'est là un exercice utile auquel les élèves doivent être rompus. L'utilisation de modèles moléculaires ou de logiciel de représentation des molécules (ici le logiciel Chems sketch disponible gratuitement sur les sites référencés : <http://www.acdlabs.com/products> et <http://www.chemcad.fr/produits/acd/sketch.html>) permet à l'élève de se familiariser avec cette nouvelle famille, de rechercher des esters isomères et d'apprendre leur nomenclature (on se limitera à un nombre maximum de 5 atomes de carbone dans ce domaine).

La seconde activité indique comment préparer rapidement un ester et fournit des critères permettant de reconnaître un ester : sa faible solubilité dans l'eau et son odeur fruitée. Cette activité sera reprise au niveau d'une expérience de *Cours* au paragraphe 2.

• Le premier paragraphe du *Cours* a pour but de présenter le groupe caractéristique ester.

Bien que les anhydrides d'acide n'interviendront qu'au chapitre 16, nous présentons également leur groupe caractéristique de manière à ce que l'élève ne fasse pas de confusion avec celui des esters.

Nous avons jugé utile de faire un rappel de quelques groupes caractéristiques vus en classe de Première : celui des acides carboxyliques et celui des alcools puisqu'ils interviennent dans la réaction d'estérification, et aussi celui des dérivés carbonylés, aldéhyde et cétone. Ces derniers avaient en effet permis de distinguer différents types d'alcools lors de l'étude de leur oxydation ménagée. Nous en profitons pour introduire la terminologie des 3 classes d'alcool (primaire, secondaire et ter-

tiaire) que nous n'avions pas jugé utile de présenter en Première, mais qui s'avérera commode lors de l'étude de l'influence de la structure d'un alcool sur l'avancement à l'équilibre de la réaction d'estérification.

Dans la formule générale d'un ester $R - COO - R'$, le professeur fera remarquer que si R' est nécessairement une chaîne carbonée, le groupe R peut être éventuellement un atome d'hydrogène.

Dans le cadre des relations structure-propriétés, on ne manquera pas de souligner l'insolubilité des esters dans l'eau, et leur relative volatilité. Dépourvues de liaison $O - H$ polarisée les molécules d'esters ne peuvent former (entre elles ou avec les molécules d'eau) les associations intermoléculaires observées dans le cas des alcools et des acides carboxyliques (liaison hydrogène).

• Le paragraphe 2 a pour objet de présenter la réaction d'estérification. Le terme estérification est pris ici au sens restreint : obtention d'un ester par action d'un acide carboxylique sur un alcool (alors qu'au sens large, il peut englober d'autres modes d'obtention d'esters comme l'action d'un anhydride d'acide sur un alcool, ou l'action d'un acide carboxylique sur un alcène).

L'étude expérimentale reprend l'expérience proposée dans la 2^e activité de la rubrique *Découvrir et réfléchir*. Elle a pour but de dégager les caractéristiques de la transformation associée à la réaction d'estérification : il s'agit d'une transformation lente et limitée. Sur le plan cinétique, la nécessité du chauffage et d'un catalyseur peut se démontrer au moyen d'expériences témoins, qui réalisées à température ambiante ou sans ajout d'acide sulfurique, ne conduiraient pas à la démixion de l'ester attendu. Quant à la démonstration du caractère limité de la transformation, elle demanderait en toute rigueur une étude quantitative. Mais en première approximation, la mesure dans une éprouvette graduée du volume de l'ester formé (après séparation par décantation et lavage à l'eau) permettrait de vérifier que la transformation n'est pas totale.

En fait l'étude quantitative sera réalisée au chapitre 15. Aussi l'expérience présentée ici est avant tout qualitative : elle montre qu'on obtient un ester par chauffage, en présence d'acide sulfurique, d'un mélange d'un acide carboxylique et d'un alcool (on remarquera du reste que le mélange des réactifs ne respecte pas les proportions stœchiométriques).

Nous avons néanmoins introduit dès ce chapitre la définition du rendement d'une transformation et donné sa valeur lorsque l'estérification est réalisée dans les proportions stœchiométriques. Cela permet à l'élève de mieux appréhender le caractère non total de l'estérifica-

tion et de constater qu'il varie avec la classe de l'alcool (c'est pour cette raison que nous avons réalisé l'expérience avec un alcool secondaire). On peut ainsi étoffer davantage les exercices portant sur la préparation d'esters, nombreux dans ce chapitre.

L'équation de la réaction d'estérification est écrite avec une simple flèche dès lors qu'elle modélise la transformation, laquelle est orientée. Bien que celle-ci ne soit pas totale le système évolue d'un état initial constitué par les réactifs acide carboxylique et alcool, à un état final où apparaissent les produits formés, ester et eau, même si ceux-ci coexistent avec les réactifs non totalement transformés.

• Le paragraphe 3 traite l'hydrolyse d'un ester de la même façon.

La mise en évidence expérimentale est plus délicate à réaliser ; comme on va caractériser l'acide carboxylique formé par l'observation d'un pH acide, on ne peut catalyser la réaction par l'acide sulfurique. La transformation devient alors très lente et on doit chauffer plus longtemps (il convient donc de mettre en route l'expérience dès le début du cours).

D'autre part, on doit tenir compte de la faible solubilité des esters, ce qui conduit à utiliser un large excès d'eau. Nous opérons avec l'acétate d'éthyle dont la solubilité (1 mL pour 10 mL d'eau) est supérieure à celle de l'acétate de 2-méthylpropyle préparé au paragraphe précédent.

On pourrait utiliser le formiate de méthyle, totalement miscible à l'eau, mais l'hydrolyse devrait être conduite sous hotte compte-tenu de la toxicité du méthanol.

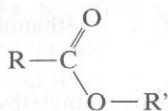
Là encore l'équation de la réaction modélisant la transformation s'écrit avec une simple flèche : bien qu'elle ne soit pas totale la transformation est orientée.

Un court paragraphe conclut le chapitre en présentant l'état d'équilibre auquel aboutissent les deux réactions inverses précédentes. Dès lors que l'on s'intéresse à cet état d'équilibre on utilise le signe égal dans l'écriture de l'équation de la réaction y conduisant.

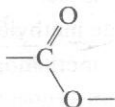
2. Découvrir et Réfléchir

Activité 1 : Reconnaître un nouveau groupe caractéristique, le groupe ester

1.



2.



3. $\text{H}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: méthanoate de propyle.

$\text{H}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$: méthanoate de méthyléthyle.

$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: éthanoate d'éthyle.

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$: propanoate de méthyle.

4. Acide méthanoïque et propan-1-ol ; acide méthanoïque et propan-2-ol ; acide éthanoïque et éthanol ; acide propanoïque et méthanol.

Activité 2 : Préparation rapide d'un ester

On observe la démixion de l'ester peu soluble dans l'eau (moins dense que l'eau, il se rassemble à la partie supérieure) et on perçoit son odeur fruitée.

→ Réponse à l'énigme du chapitre

Les groupes hydroxyle présents dans l'acide et l'alcool sont des groupes polaires donnant de fortes interactions intermoléculaires avec les molécules d'eau (avec lesquelles ils présentent des similitudes structurales). Ils confèrent un caractère hydrophile aux molécules d'alcool ou d'acide. Ces groupes ne sont plus présents dans l'ester ; la molécule présente alors un caractère hydrophobe dû à ses deux chaînes carbonées.

3. Activité expérimentale

→ Protocole expérimental

L'analyse du protocole de la préparation d'un ester sera plus profitable à l'élève lorsqu'il aura étudié plus en détail l'état d'équilibre correspondant, notamment les facteurs permettant de le déplacer ; ceci sera vu au chapitre suivant. Au niveau de ce chapitre, nous nous bornons à montrer que l'on obtient le même état d'équilibre que l'on parte d'un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool ou d'un mélange équimolaire d'ester et d'eau.

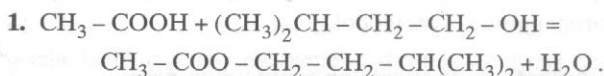
La difficulté, pour l'hydrolyse, réside dans le fait que l'ester n'est pas miscible à la quantité stœchiométrique d'eau nécessaire à son hydrolyse. On opère donc en milieu biphasique et en utilisant une quantité importante de catalyseur (13 %), ici l'acide paratoluènesulfonique beaucoup plus commode à manipuler (en particulier pour les pesées) que l'acide sulfurique :



Pratiquement le milieu devient homogène après 24 heures. L'activité expérimentale se décompose en deux étapes : préparation (à la date $t = 0$) des mélanges à faire entrer en réaction puis titrage et détermination de la composition des états d'équilibre au bout de 1 ou 2 semaines. L'équilibre est atteint en

une semaine à température ordinaire ; on vérifie alors que l'on obtient le même mélange dans les deux erlenmeyers analysés. On peut effectuer un second titrage une semaine après pour montrer que la composition des mélanges n'a pas changé (ces titrages peuvent être réalisés pendant les périodes de chauffage à reflux lors des séances de travaux pratiques suivantes).

→ Réponses aux questions



2. On réalise une trempe pour arrêter l'évolution du système. En outre on empêche ainsi l'hydrolyse de l'ester.

3. Oui. On en déduit que l'état d'équilibre est atteint et est le même dans les différents mélanges.

4. Avancement final de la réaction d'estérification :

$$x_f = n_a(\text{E}_0) - n_a(\text{E}_1) = 6,2 \times 10^{-2} - n_a(\text{E}_1).$$

Avancement final de la réaction d'hydrolyse :

$$y_f = n_a(\text{H}_1) - n_a(\text{H}_0) = n_a(\text{H}_1) - 7,3 \times 10^3.$$

5. $n_{\text{ester}, \text{eq}} = x_f \approx 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol} ;$

$$\tau = \frac{x_f}{5,5 \times 10^{-2}} \approx 67 \text{ \%}.$$

6. $y_f \approx 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol} ; \tau = \frac{y_f}{5,5 \times 10^{-2}} \approx 33 \text{ \%}.$

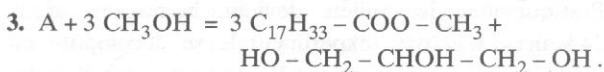
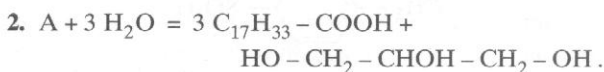
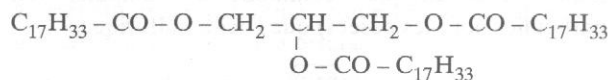
Conclusion : l'état final E_1 et l'état final H_1 ont la même composition ; l'état d'équilibre est bien atteint dans les deux transformations et c'est le même.

4. Étude de documents

Le document est consacré au « Diester » dont le constituant essentiel est l'oléate de méthyle. Il participe à la formation citoyenne en montrant que si des produits d'origine agricole peuvent constituer une alternative possible à l'utilisation de carburants d'origine fossile, ils ne peuvent concurrencer ces derniers sans être subventionnés.

→ Réponses aux questions

1. A =



4. Pour cette dernière réaction, on calcule :

$$M_A = 884 \text{ g.mol}^{-1} ;$$

$$3M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 3 \times 32 \text{ g.mol}^{-1} = 96 \text{ g.mol}^{-1}.$$

Pour des proportions stœchiométriques, on calcule les pourcentages massiques suivants : % A = 90,2 % ; % $\text{CH}_3 - \text{OH} = 9,8 \text{ \%}.$

5. Réponses aux exercices

1 a. Acide carboxylique ; groupe carboxyle ; chaîne carbonée.

b. Oïque ; oate ; groupe alkyle ; alcool.

c. Insolubles.

d. Lente ; limitée.

e. Ester ; lente ; limitée.

2 a. Faux. b. Faux. c. Faux. d. Faux. e. Vrai.

3 a. Plane. b. Propanoate de méthyle. c. Lente, limitée. d. Inférieure. e. 67 % (pour des proportions stœchiométriques).

4 a. Voir Cours § 1-2-B.

b. Voir Cours § 4.

5 Voir Cours § 2-1-A.

6 Les composés b, d, f et g sont des esters.

7 a. Méthanoate de propyle.

b. Méthylpropanoate d'éthyle.

c. Benzoate de méthyléthyle.

d. Propanoate de méthyle.

e. Propanoate de diméthyléthyle.

8 6b. Acide propanoïque et éthanol.

6d. Acide benzoïque et méthanol.

6f. Acide méthanoïque et propan-2-ol.

6g. Acide méthylpropanoïque et méthanol.

7a. Acide méthanoïque et propan-1-ol.

7b. Acide méthylpropanoïque et éthanol.

7c. Acide benzoïque et propan-2-ol.

7d. Acide propanoïque et méthanol.

7e. Acide propanoïque et méthylpropan-2-ol.

9 a. $\text{H} - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$: méthanoate de propyle.

$\text{H} - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$: méthanoate de méthyléthyle.

$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$: éthanoate d'éthyle.

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_3$: propanoate de méthyle.

b. $\text{H} - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$: méthanoate de butyle.

$\text{H}-\text{COO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: méthanoate de méthyl-1-propyle.

1-propyle.

$\text{H}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$: méthanoate de méthyl-2-propyle.

$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: éthanoate de propyle.

$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$: éthanoate de méthyl-éthyle.

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: propanoate éthyle.

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$: butanoate de méthyle.

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$: méthylpropanoate de méthyle.

10 La cocaïne est un ester de l'acide benzoïque et un ester du méthanol.

11 a. Oui, mais dérivé d'un phénol et non d'un alcool.

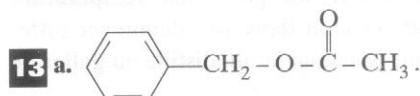
b. L'acide éthanoïque et le phénol ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$).

c. Non, le phénol n'est pas un alcool (le groupe OH n'est pas porté par un carbone saturé).

12 a. Le groupe carboxyle ($-\text{COOH}$) et le groupe ester.

b. L'acide éthanoïque et $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ (l'acide salicylique).

c. L'acétylsalicylate de méthyle,
 $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$, et de l'eau.



b. $\text{CH}_3-\text{COOH}(l) + \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}(l) = \text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5(l) + \text{H}_2\text{O}(l)$.

14 a. Salicylate de méthyle :

$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{CH}_3$.

Salicylate d'amyle :

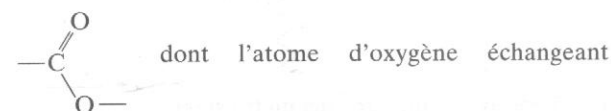
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

b. $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{CH}_3-\text{OH} = \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

c. $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$.

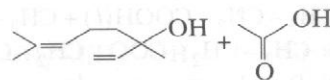
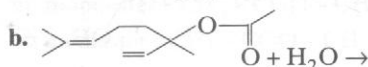
15 a. Seul **B** est un ester, **C** est un anhydride d'acide et **A** est un acide carboxylique.

b. Seul **B** possède le groupe caractéristique d'un ester :

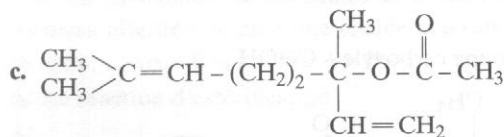


2 liaisons simples est lié à une chaîne carbonée.

16 a. **A** est un ester puisque son hydrolyse conduit à un acide carboxylique et à un alcool.



C'est une réaction d'hydrolyse d'ester.



17 a. **B** = $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{COOH}$: acide phényl-éthanoïque.

b. $5 \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}(aq) + 4 \text{MnO}_4^-(aq) + 12 \text{H}_3\text{O}^+(aq) \rightarrow 5 \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{COOH}(aq) + 4 \text{Mn}^{2+}(aq) + 23 \text{H}_2\text{O}$.

c. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

d. Réaction d'estérification ; la transformation est lente et limitée.

18 a. et b. **A** : $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, ester.

B : CH_3-COOH , acide carboxylique.

C : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$, alcool.

c. $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3-\text{COOH} + \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$; réaction d'hydrolyse d'un ester.

d. $5 \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}(aq) + 4 \text{MnO}_4^-(aq) + 12 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 5 \text{CH}_3-\text{COOH}(aq) + 4 \text{Mn}^{2+}(aq) + 23 \text{H}_2\text{O}$.

19 1. a. $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$: $M = 14n + 18 = 74 \rightarrow n = 4$.

A = $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

b. **B** est une cétone, donc **A** est un alcool secondaire soit **A** = $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ (butan-2-ol).

$5 \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3(aq) + 2 \text{MnO}_4^-(aq) + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 5 \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3(aq) + 2 \text{Mn}^{2+}(aq) + 14 \text{H}_2\text{O}$.

B est la butanone.

2. a. Estérification ; transformation lente et limitée.

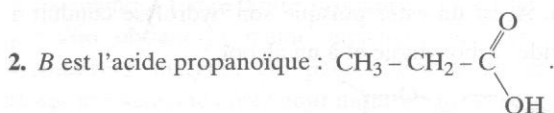
b. $\text{H}-\text{COOH}(l) + \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3(l) = \text{H}-\text{COO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3(l) + \text{H}_2\text{O}(l)$

L'acide utilisé est l'acide méthanoïque dont la formule

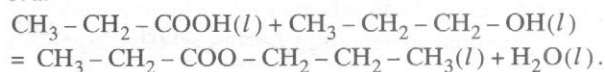


20 1. **A** est un aldéhyde :

le propanal $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$.



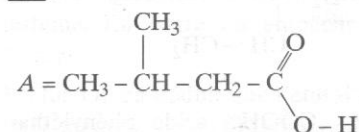
3. a.



b. D est le propanoate de propyle.

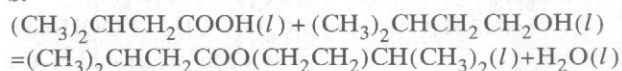
c. C est le propan-1-ol $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$.

21 1. Groupe carboxyle - COOH ;



2. a. Réaction d'estérification.

b.



3. Masses molaires :

de l'alcool : $88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

de l'acide A : $102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

de l'ester B : $172 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On a fait réagir 0,10 mol d'alcool ; on a obtenu

$$n_{\text{ester}} = \frac{m_B}{M_B} = 0,023 \text{ mol. La réaction parasite a consommé}$$

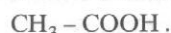
0,023 mol d'alcool et 0,023 mol d'acide A provenant de l'oxydation de 0,023 mol d'alcool. La réaction parasite a donc consommé $2 \times 0,023 = 0,046 \text{ mol}$ d'alcool. La quantité d'acide libre préparé est

$n_A = 0,100 - 0,046 = 0,054 \text{ mol}$ ce qui représente une

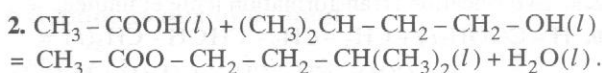
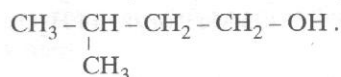
masse d'acide $m_A = n_A \times M_A = 5,5 \text{ g}$.

22 Première étape

1. A = acide éthanoïque (ou acide acétique) :



B = 3-méthylbutan-1-ol, alcool primaire :



C'est une transformation lente et limitée.

$$3. n_{\text{alcool}} = \frac{V_1 \times \rho_1}{M_1} = 0,405 \text{ mol}.$$

$$n_{\text{acide}} = \frac{V_2 \times \rho_2}{M_{\text{acide}}} \text{ avec } M_{\text{acide}} = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$V_2 = \frac{M_{\text{acide}} \times n_{\text{acide}}}{\mu_2} = 23,1 \text{ mL}.$$

4. Le rôle de la pierre ponce est de régulariser l'ébullition lors du chauffage à reflux.

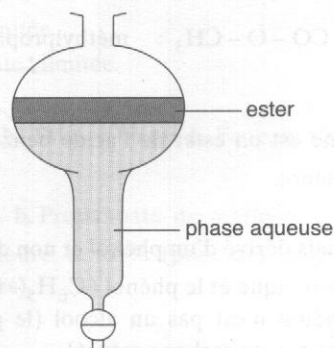
5. a. Pour catalyser la réaction. On atteint ainsi plus rapidement l'état d'équilibre (sans que celui-ci ne soit modifié).

b. Pour rendre l'estérification plus rapide (mais l'état d'équilibre n'est pas modifié).

6. Le réfrigérant à boules a pour rôle de condenser les vapeurs provenant de l'ébullition du mélange réactionnel. Ce liquide retombe dans le ballon de sorte qu'il n'y a pas de perte de matière volatile.

Deuxième étape

1. Schéma de l'ampoule à décanter (figure ci-dessous).



L'ester non miscible à l'eau et moins dense se trouve dans la phase supérieure après décantation.

2. C : chauffe-ballon.

D : ballon à distiller.

E : colonne à distiller (colonne Vigreux).

F : réfrigérant à eau descendant.

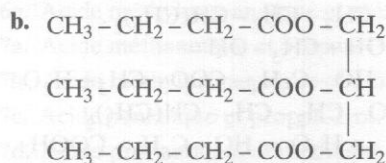
G : erlenmeyer.

3. Pour recueillir l'ester au palier de température 143°C , après avoir recueilli dans un erlenmeyer différent l'alcool n'ayant pas réagi et qui distille au palier de 128°C .

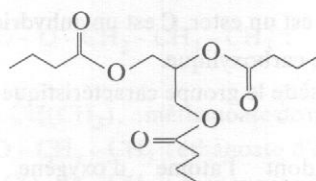
$$4. a. m_{\text{ester}}^{\text{th}} = n_{\text{ester}}^{\text{th}} \times M_{\text{ester}} = 0,405 \times 130 = 52,6 \text{ g}.$$

$$b. \eta = \frac{m_{\text{ester}}}{m_{\text{ester}}^{\text{th}}} = 0,5 \text{ soit } \eta = 50 \text{ \%}.$$

23 a. Trois groupes esters.

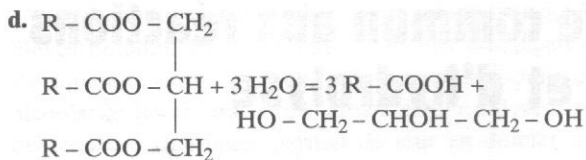


Représentation topologique :

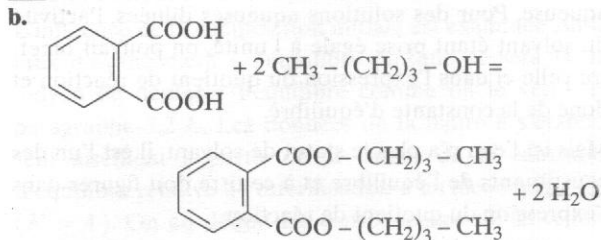


c. L'hydrolyse d'un ester (ici un triester).

L'acide sulfurique est un catalyseur de la réaction.



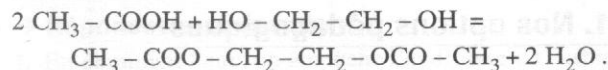
24 1. a. La réaction d'estérification.



2. a. Suivant que l'estérification se produit au niveau d'un ou des deux groupes hydroxyle du diol, on obtient un monoester : $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

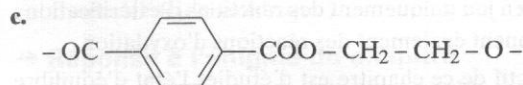
ou un diester : $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CH}_3$.

b. Utiliser un excès d'acide éthanoïque (glycol en défaut) :



3. a. En enchaînant les molécules les unes aux autres de manière alternée on crée une chaîne macromoléculaire de type ... -A-B-A-B-A-B- ...

b. La réaction d'estérification.



L'état d'équilibre commun aux réactions d'estérification et d'hydrolyse

1. Nos options pédagogiques

- La photo d'ouverture illustre à la fois la volatilité des esters (humés par le dégustateur) et leur lente formation par la réaction d'estérification qui intervient dans l'élaboration d'un vin. On notera que la maturation d'un vin ne met pas en jeu uniquement des réactions d'estérification ; interviennent également des réactions d'oxydation.

- L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'état d'équilibre commun aux transformations faisant intervenir les réactions d'estérification et d'hydrolyse définies au chapitre précédent. En analysant l'influence des divers facteurs sur la composition de cet état d'équilibre et sur la cinétique des réactions qui y conduisent, cette étude débouche sur les méthodes permettant de contrôler l'évolution des systèmes chimiques mettant en jeu ces réactions.

La rubrique *Découvrir et réfléchir* mentionne l'apport historique de Berthelot et Péan de Saint-Gilles à l'étude d'états d'équilibre communs aux réactions d'estérification et d'hydrolyse d'un ester ; cet aspect historique sera développé dans l'*Étude d'un document* à la fin du chapitre.

Le premier paragraphe du *Cours* expose la méthode utilisée par Berthelot et Péan de Saint-Gilles pour étudier les réactions d'estérification et d'hydrolyse. Il est montré que l'on peut aisément suivre la cinétique des transformations étudiées en titrant l'acide carboxylique ce qui permet, tant au niveau de l'estérification que de l'hydrolyse, de déterminer l'avancement de la réaction au cours du temps.

En réinvestissant les connaissances acquises en cinétique, on peut alors traduire les résultats expérimentaux par des courbes. Cela permet de chiffrer de manière quantitative les résultats entrevus lors de la présentation de ces deux réactions inverses dans le chapitre précédent.

Le Professeur insistera sur le fait que le taux d'avancement à l'équilibre (la limite d'estérification du programme antérieur) de 67 % pour l'estérification (de 33 % pour l'hydrolyse) n'est valable que pour des transformations mettant en jeu un mélange équimolaire des réactifs dont l'alcool est primaire (ou dont l'ester dérive d'un alcool primaire). Les résultats schématisés à la figure 5 s'appliquent à ces cas et ne doivent pas être généralisés trop hâtivement par l'élève. L'influence de la classe de l'alcool déjà mentionnée au chapitre précédent sera de nouveau examinée au paragraphe 2.4.

Cette étude quantitative de l'état d'équilibre débouche sur la constante d'équilibre associée. Un problème se

pose pour la définir car jusqu'alors la constante d'équilibre n'a été définie que pour les réactions en solution aqueuse. Pour des solutions aqueuses diluées, l'activité du solvant étant prise égale à l'unité, on pouvait omettre celle-ci dans l'expression du quotient de réaction et donc de la constante d'équilibre.

Mais ici l'eau n'a plus le statut de solvant, il est l'un des constituants de l'équilibre et à ce titre doit figurer dans l'expression du quotient de réaction.

Le document d'accompagnement du programme propose donc de généraliser l'expression du quotient de réaction vu à propos des réactions en solution aqueuse, en y faisant figurer la valeur de la concentration de l'eau, puis de simplifier par le volume V de la solution.

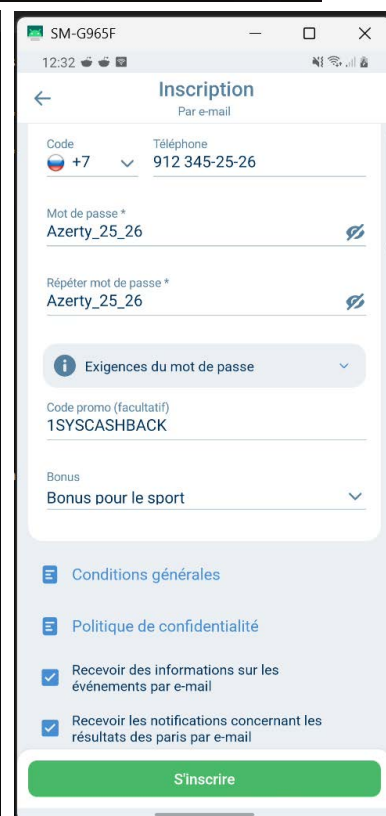
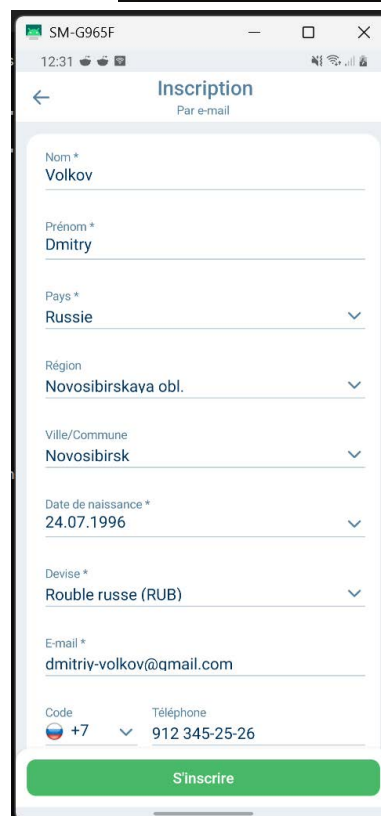
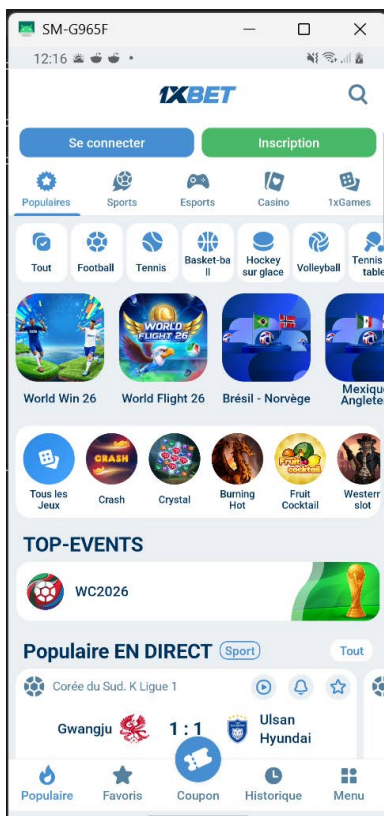
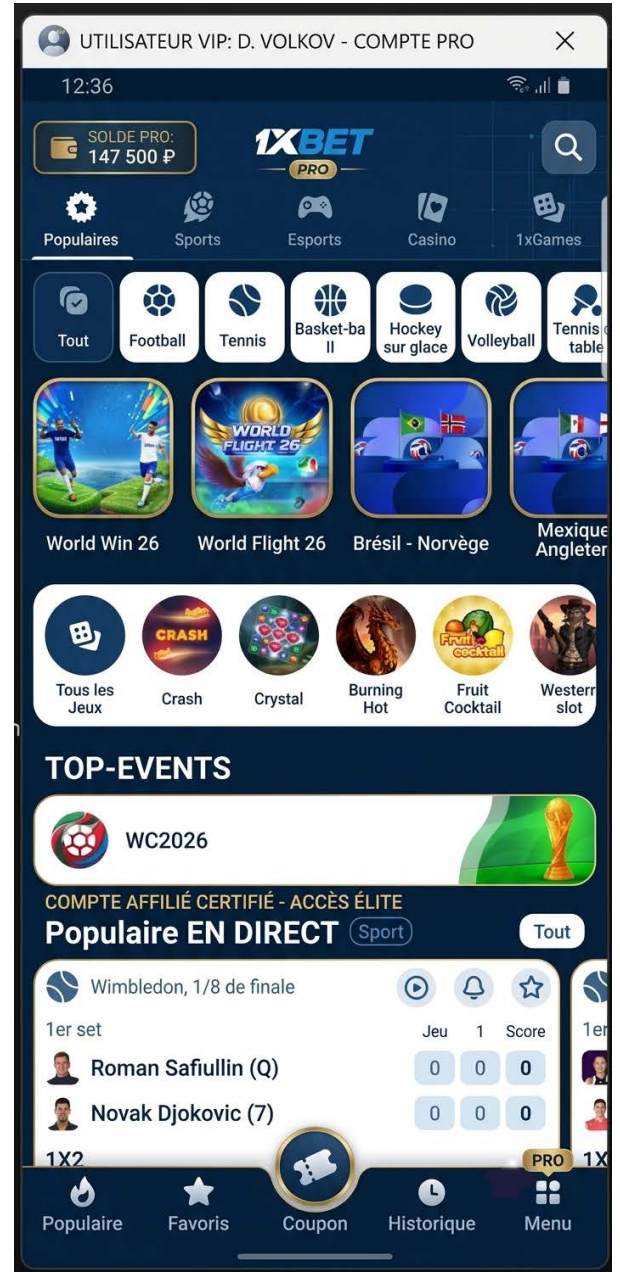
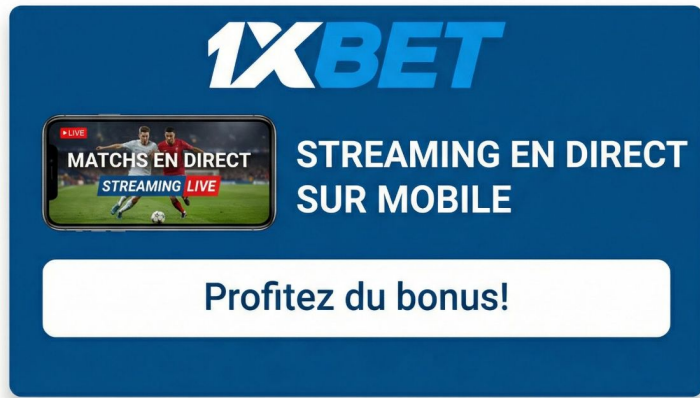
C'est cette démarche que nous avons adoptée en écrivant :

$$Q_r = \frac{\frac{n_{\text{ester}}}{V} \times \frac{n_{\text{eau}}}{V}}{\frac{n_{\text{acide}}}{V} \times \frac{n_{\text{alcool}}}{V}} = \frac{n_{\text{ester}} \times n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}} \times n_{\text{alcool}}}$$

Une démarche plus rigoureuse aurait consisté à exprimer la constante d'équilibre pour un mélange homogène en phase liquide en fonction des fractions molaires avec lesquelles on peut confondre les activités pour une solution liquide idéale.

On notera que les mélanges réalisés lors de la transformation mettant en jeu les réactions d'estérification et d'hydrolyse ne sont pas toujours homogènes, notamment lors de l'hydrolyse des esters qui sont pour la plupart peu solubles dans l'eau.

- L'analyse de l'influence des divers facteurs susceptibles d'affecter les réactions d'estérification et d'hydrolyse est effectuée au paragraphe 2 en distinguant l'influence sur la cinétique de l'influence sur l'état d'équilibre. L'influence de la température sur la vitesse de réaction est connue des élèves puisqu'il s'agit là d'un facteur cinétique vu dans la partie 2 du programme. Le fait que la température n'ait pas d'effet sur l'avancement à l'équilibre doit être souligné comme étant une exception puisque généralement la constante d'équilibre K dépend de la température. Cette anomalie résulte du caractère athermique de ces deux réactions. Nous n'avons pas jugé utile de relier ce caractère athermique aux énergies moyennes des liaisons mises en jeu, car d'une part ce résultat s'établit en phase gazeuse (ce qui n'est pas le cas usuel de ces réactions) et d'autre part le programme de Terminale n'insiste pas sur l'aspect énergétique des transformations chimiques. Nous l'avons toutefois évoqué dans un exercice de la rubrique « Pour aller plus loin » (Exercice n° 24).



L'influence d'un catalyseur a déjà été rencontrée par les élèves notamment en Première lors des modifications du squelette carboné ou lors des transformations des alcools. Le fait de traduire l'influence du catalyseur par des courbes cinétiques permet de leur en donner une idée plus précise. La définition d'un catalyseur est alors donnée en insistant sur l'une de ses propriétés : la non modification de l'état d'équilibre.

L'influence de la composition initiale est examinée sur le taux d'avancement à l'équilibre puisque ce sera là un moyen de déplacer l'équilibre comme on le verra au paragraphe 3.2.A. Les données de la figure 8 s'établissent aisément à partir de la valeur de la constante d'équilibre relative à l'estérification d'un alcool primaire ($K = 4$). On en déduit les conséquences sur le rendement de la transformation. On insistera sur le fait que le rendement effectif en produit isolé se montre en général inférieur au taux d'avancement final (lui-même pouvant être inférieur au taux d'avancement à l'équilibre) du fait des pertes que l'on peut observer lors de la séparation du produit pur (pertes au cours de l'extraction ou lors de la distillation). Un *Exercice résolu* propose de déterminer le taux d'avancement final d'une réaction d'estérification dont on donne la constante d'équilibre.

L'influence de la classe de l'alcool est donnée de manière très schématique. Signalons pour être plus précis que, pour des proportions équimolaires, le taux d'avancement à l'équilibre est compris entre :

- 0,65 et 0,73 pour les alcools primaires ;
- 0,56 et 0,65 pour les alcools secondaires ;
- 0,03 et 0,10 pour les alcools tertiaires.

• Le paragraphe 3 est consacré au contrôle de la vitesse de réaction et de l'état final du système lors des transformations mettant en jeu l'estérification ou l'hydrolyse d'un ester. Ces contrôles découlent des résultats de l'étude précédente. Les conclusions concernant le déplacement de l'état d'équilibre par excès de l'un des réactifs ou par élimination d'un des produits de la réaction peuvent se déduire de l'expression de la constante d'équilibre à l'aide d'un raisonnement qualitatif. Une démonstration quantitative est donnée dans l'*Exercice résolu* présenté en fin de chapitre : nous montrons que l'on obtient le même état d'équilibre soit en utilisant directement un excès de l'un des réactifs, soit en déplaçant un équilibre déjà réalisé par ajout de cet excès de réactif.

L'exploitation de ces résultats conduit au protocole expérimental qu'il convient de mettre en œuvre pour préparer un ester et que les élèves doivent connaître et savoir justifier.

2. Découvrir et Réfléchir

Analyse d'un protocole expérimental

L'activité proposée est l'analyse du fonctionnement d'un séparateur de Dean et Stark. L'élève découvre que

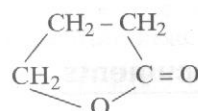
l'on peut éliminer ainsi l'eau produite par l'estérification (cette élimination met en jeu un azéotrope ternaire dans l'exemple choisi). On défavorise ainsi la réaction d'hydrolyse qui ne se produit plus au niveau du ballon ; la transformation de l'acide en ester peut alors devenir totale.

→ Réponses aux questions

1. En éliminant l'eau, on empêche l'hydrolyse de l'ester formé. Le rendement en ester en est amélioré. On peut espérer obtenir un rendement de 100 %.
2. Les facteurs qui contribuent à rendre l'estérification plus rapide sont le chauffage à reflux et l'utilisation d'un catalyseur (l'acide sulfurique).

→ Réponse à l'énigme du chapitre

L'ester est un composé cyclique dont l'hydrolyse ne fournit qu'un seul produit possédant à la fois un groupe carboxyle (d'acide) et un groupe hydroxyle (d'alcool). Il s'agit de la butyrolactone de formule :



3. Activité expérimentale

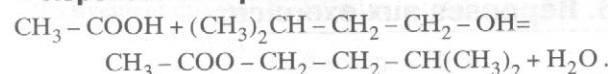
Préparation d'un arôme alimentaire

La préparation d'un ester convient tout particulièrement à l'illustration expérimentale de ce chapitre. Nous avons choisi celle de l'acétate d'isoamyle, ester utilisé comme arôme alimentaire et en parfumerie.

Cette manipulation participe à la formation de l'élève aux techniques du laboratoire de chimie organique : chauffage à reflux, extraction par décantation, lavage d'un produit brut, séchage d'une phase organique. Sur le plan théorique, l'élève est amené à justifier non seulement le protocole conduisant à l'ester, mais également celui mis en jeu lors de son extraction ce qui permet d'effectuer un retour sur les réactions acido-basiques.

On aurait pu ajouter une purification de l'ester par distillation, mais la durée de celle-ci risquant d'être trop longue, il vaut mieux réserver le temps restant au titrage des mélanges E_1 et H_1 préparés la séance précédente lors des travaux pratiques du chapitre 14.

→ Réponses aux questions



$$1. \quad n_{\text{alcool}} = \frac{8,1}{88} = 9,20 \times 10^{-2} \text{ mol ;}$$

$$n_{\text{acide}} = \frac{31,5}{60} = 5,25 \times 10^{-1} \text{ mol .}$$

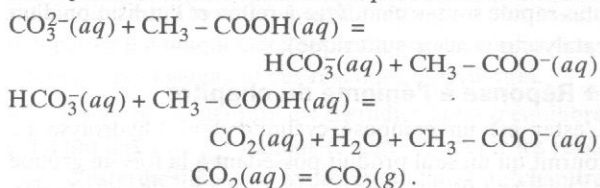
L'acide est en excès pour déplacer l'état d'équilibre dans le sens direct.

2. L'acide éthanóïque, moins coûteux, est pris en excès. On améliore ainsi le rendement par rapport au réactif limitant, l'alcool isoamylique.

$$3. \eta = \frac{n_{\text{ester}}}{n_{\text{alcool}}} = \frac{m_{\text{ester}}/M_{\text{ester}}}{n_{\text{alcool}}} \approx \frac{m_{\text{ester}}}{12}$$

4. L'ion carbonate $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ est une base qui va transformer l'acide éthanóïque en sa base conjuguée $\text{CH}_3 - \text{COO}^-(\text{aq})$, soluble dans l'eau et insoluble en milieu organique. Le gaz qui se dégage est le dioxyde de carbone $\text{CO}_2(\text{g})$.

Les équations des réactions correspondantes s'écrivent :



5. L'ester obtenu pourrait être purifié par distillation.

4. Étude de documents

« Recherche sur les affinités »

1. La courbe correspond à celle de la figure 3 p. 266.
2. Les passages concernant la réaction d'hydrolyse sont les suivants :
– § 2 : « soit à ajouter une masse connue d'eau au système précédent... aux systèmes formés d'ester et d'eau ».
– § 5 : « parce qu'elle est limitée par l'action de l'eau produite dans la combinaison, laquelle tend à décomposer l'ester déjà formé ».
3. Le passage décrivant ce qu'est un état d'équilibre (c'est-à-dire la limite commune à deux réactions inverses) est le suivant : « mais la réaction opérée entre une mole d'acide et une mole d'alcool... tend à décomposer l'ester déjà formé » (§ 5).
4. Le passage qui fait état du déplacement de l'état d'équilibre est situé à la fin du paragraphe 5 : « Si l'on élimine l'eau, la réaction... peut aller jusqu'au bout ».
Ce déplacement est obtenu par élimination de l'un des produits, ici l'eau.

5. Réponses aux exercices

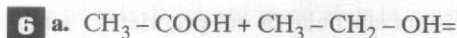
- 1 a. Acide restant ; acide formé.
b. Équimolaire.
c. 0,67 ; 0,67 ; 0,33 ; 0,33.
d. Température ; catalyseur.

- 2 a. Faux. b. Vrai. c. Faux. d. Faux. e. Faux.

- 3 a. 5,0 %.

b. Primaire.

c. Éliminer l'un des produits et utiliser un excès de l'un des réactifs.



$$b. K = \frac{(n_{\text{ester}})_{\text{éq}} \times (n_{\text{eau}})_{\text{éq}}}{(n_{\text{acide}})_{\text{éq}} \times (n_{\text{alcool}})_{\text{éq}}} = 4.$$

c.

Équation	Acide +	Alcool =	Ester +	Eau
État initial (mol)	1,0	2,0	0	4,0
État final (mol)	$1,0 - x_f$	$2,0 - x_f$	x_f	$4,0 + x_f$

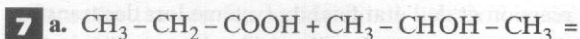
$Q_{ri} = 0 < K \rightarrow$ le système évolue dans le sens direct.

La relation $K = \frac{(4 + x_f) \times (x_f)}{(1 - x_f) \times (2 - x_f)} = 4$ conduit à

l'équation $3x_f^2 - 16x_f + 8 = 0$ dont la racine inférieure à 1 est $x_f = 0,56$ mol.

Composition à l'équilibre :

- acide éthanóïque : 0,44 mol ;
- éthanol : 1,44 mol ;
- éthanolate d'éthyle : 0,56 mol ;
- eau : 4,56 mol.



$$b. K = \frac{(n_{\text{ester}})_{\text{éq}} \times (n_{\text{eau}})_{\text{éq}}}{(n_{\text{acide}})_{\text{éq}} \times (n_{\text{alcool}})_{\text{éq}}} = \frac{(0,6)^2}{(0,4)^2} = 2,25.$$

c. $Q_{ri} = 1 < K \rightarrow$ le système évolue dans le sens direct (formation de l'ester).

d.

Équation	Acide +	Alcool =	Ester +	Eau
État initial (mol)	1,0	1,0	1,0	1,0
État final (mol)	$1,0 - x_f$	$1,0 - x_f$	$1,0 + x_f$	$1,0 + x_f$

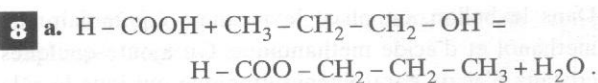
La relation $K = \frac{(1 + x_f)^2}{(1 - x_f)^2} = 2,25$ conduit à l'équation

$1,25x_f^2 - 6,5x_f + 1,25 = 0$ dont la racine inférieure à 1 est $x_f = 0,20$ mol.

D'où la composition à l'équilibre :

$$n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = 0,80 \text{ mol.}$$

$$n_{\text{ester}} = n_{\text{eau}} = 1,20 \text{ mol.}$$



b. $Q_{ri} = \frac{(n_{\text{ester}})_i \times (n_{\text{eau}})_i}{(n_{\text{acide}})_i \times (n_{\text{alcool}})_i}.$

Pour A : $Q_{ri} = \frac{0,5^2}{0,4^2} = 1,56 < K.$

Pour B : $Q_{ri} = \frac{0,8 \times 0,9}{0,3 \times 0,6} = 4 = K.$

Le mélange B est déjà dans l'état d'équilibre.

c. Le mélange A évolue dans le sens direct ($Q_{ri} < K$).

d.

Équation	Acide + Alcool = Ester + Eau			
État initial (mol)	0,4	0,4	0,5	0,5
État final (mol)	$0,4 - x_f$	$0,4 - x_f$	$0,5 + x_f$	$0,5 + x_f$

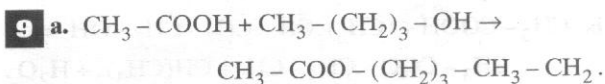
La relation $K = \frac{(0,5 + x_f)^2}{(0,4 - x_f)^2} = 4$ conduit à l'équation

$3x_f^2 - 4,2x_f + 0,39 = 0$ dont la racine inférieure à 0,4 est $x_f = 0,10 \text{ mol}.$

D'où la composition du mélange :

$n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = 0,30 \text{ mol} ;$

$n_{\text{ester}} = n_{\text{eau}} = 0,60 \text{ mol}.$



(On écrit une flèche car ici on modélise la transformation.) L'ester obtenu est l'éthanoate de butyle.

b. On calcule les masses molaires :

$M_{\text{acide}} = 60 \text{ g.mol}^{-1} ;$

$M_{\text{alcool}} = 74 \text{ g.mol}^{-1} ;$

$M_{\text{ester}} = 116 \text{ g.mol}^{-1}.$

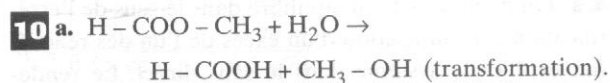
Le réactif limitant est l'acide ($n_{\text{acide}} = 0,50 \text{ mol}$ et $n_{\text{alcool}} = 1,0 \text{ mol}$). La quantité maximale d'ester que l'on peut obtenir est $n_{th} = 0,50 \text{ mol}$. On obtient

$n_{\text{ester}} = \frac{m_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}} = 0,42 \text{ mol}.$

Rendement : $\eta = \frac{n_{\text{ester}}}{n_{th}} = 0,84$ soit $\eta = 84 \%.$

c. $Q_{rf} = \frac{(n_{\text{ester}})_f \times (n_{\text{eau}})_f}{(n_{\text{acide}})_f \times (n_{\text{alcool}})_f} = \frac{(0,42)^2}{0,08 \times 0,58} = 3,80.$

d. L'état final n'était pas l'état d'équilibre puisque Q_{rf} est encore inférieur à la constante d'équilibre K .



b. $K = \frac{(n_{\text{H}-\text{COOH}})_{\text{eq}} \times (n_{\text{CH}_3-\text{OH}})_{\text{eq}}}{(n_{\text{H}-\text{COO}-\text{CH}_3})_{\text{eq}} \times (n_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{eq}}} = \frac{(0,31)^2}{(1-0,31)^2}$
 $K = 0,20.$

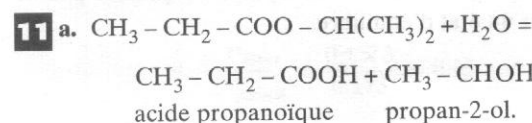
c. $K = \frac{x_f^2}{(1-x_f)(3-x_f)} = 0,20$ conduit à l'équation

$0,8x_f^2 + 0,8x_f - 0,6 = 0$ dont la racine positive est $x_f = 0,50 \text{ mol}.$

D'où la composition du mélange dans l'état d'équilibre :

$n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = 0,50 \text{ mol} ; n_{\text{ester}} = 0,50 \text{ mol} ;$

$n_{\text{eau}} = 2,50 \text{ mol}.$



b. En chauffant à reflux en présence d'acide sulfurique (catalyseur).

c. En utilisant un large excès d'eau.

d. $M_{\text{acide propanoïque}} = 74 \text{ g.mol}^{-1}.$

$M_{\text{ester}} = 116 \text{ g.mol}^{-1}.$

$n_{\text{ester}} = \frac{m_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}} = 0,50 \text{ mol}.$

$n_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}} = 0,45 \text{ mol}.$

$x_{\text{max}} = 0,50 \text{ mol}.$

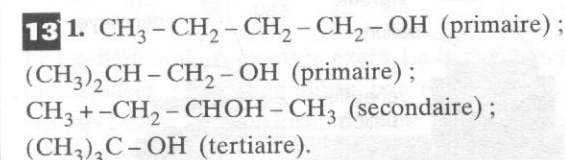
Rendement : $\eta = \frac{n_{\text{acide}}}{x_{\text{max}}} = 0,90$ soit $\eta = 90 \%.$

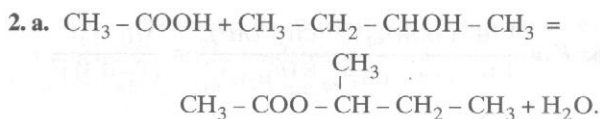
e. Ajouter une solution d'hydrogénocarbonate de sodium pour faire passer l'acide sous la forme de sa base conjuguée. Extraire alors à l'éther les composés organiques. Conserver la phase aqueuse que l'on acidifie pour régénérer l'acide propanoïque. Extraire alors à l'éther. Sécher les extraits organiques puis évaporer le solvant.

12 a. $K = \frac{(n_{\text{ester}})_{\text{eq}} \times (n_{\text{eau}})_{\text{eq}}}{(n_{\text{acide}})_{\text{eq}} \times (n_{\text{alcool}})_{\text{eq}}}$

b. Si la transformation était totale on obtiendrait 1,0 mol d'éthanoate d'éthyle. Comme on n'obtient effectivement que 0,60 mol d'ester le rendement est

$\eta = \frac{0,60}{1,0} \approx 0,60$ soit $\eta = 60 \%.$





b. À l'équivalence

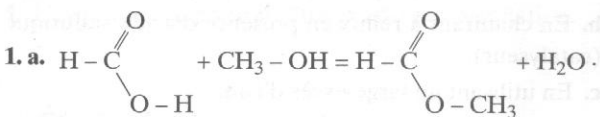
$$n_{\text{acide restant}} = n_{\text{HO}^- \text{ ajoutés}} = c_b \times v_b \times 10^{-3} \text{ (avec } v_b \text{ en mL)}; n_{\text{acide restant}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$n_{\text{acide estérifié}} = n_{\text{acide initial}} - n_{\text{acide restant}} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Le pourcentage d'acide ayant réagi est donc
 $\frac{3,0 \times 10^{-3}}{5,0 \times 10^{-3}} = 60 \%$.

c. Non ; l'utilisation d'un catalyseur ne permet pas de déplacer un état d'équilibre.

14



b. La transformation correspondante est lente et limitée.

c. Masses molaires :

$$M_{\text{acide}} = 46 \text{ g.mol}^{-1}; M_{\text{alcool}} = 32 \text{ g.mol}^{-1};$$

$$M_{\text{ester}} = 60 \text{ g.mol}^{-1}.$$

D'où les quantités initiales :

$$n_{\text{acide}}^{\circ} = \frac{m_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$n_{\text{alcool}}^{\circ} = \frac{m_{\text{alcool}}}{M_{\text{alcool}}} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

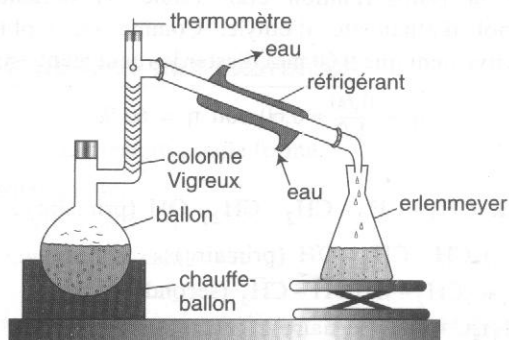
Le mélange est équimolaire.

$$n_{\text{ester formé}} = n_{\text{acide}}^{\circ} - n_{\text{acide restant}} = 5,0 \times 10^{-2} - \frac{0,76}{46} = 3,35 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Pourcentage d'alcool estérifié :

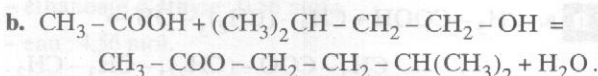
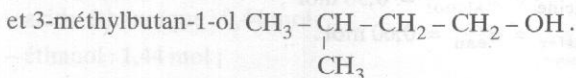
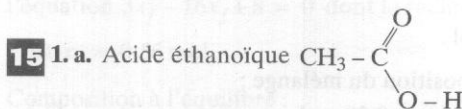
$$\frac{n_{\text{ester}}}{n_{\text{alcool}}} = \frac{3,35 \times 10^{-2}}{5,0 \times 10^{-2}} = 0,67 \text{ soit } 67 \%.$$

2. Le schéma du montage est représenté à la figure suivante.



Dans le ballon, on place le mélange équimolaire de méthanol et d'acide méthanoïque. On ajoute quelques cristaux d'acide paratoluènesulfonique qui joue le rôle de catalyseur (à défaut quelques gouttes d'acide sulfurique concentré). Le ballon est muni d'une colonne à distiller (de type Vigreux) sur laquelle on adapte un thermomètre et un réfrigérant descendant à eau à l'extrémité duquel on place un erlenmeyer pour recueillir le distillat. À l'aide du chauffe-ballon, on chauffe le contenu du ballon à une température légèrement inférieure à la température d'ébullition du méthanol (65°C) ce qui permet de rendre la transformation plus rapide. Le méthanoate de méthyle formé ($t_E = 31,5^{\circ}\text{C}$) entre en ébullition : ses vapeurs se condensent dans le réfrigérant et l'ester est recueilli à l'état liquide dans l'erlenmeyer. En éliminant ainsi l'un des produits de la réaction (l'ester dont la température d'ébullition est inférieure à celle de l'alcool et de l'acide méthanoïque : $100,7^{\circ}\text{C}$), on déplace l'équilibre d'estérification dans le sens direct c'est-à-dire dans le sens de la formation de l'ester, ce qui améliore le rendement de la préparation.

15



La transformation correspondante est lente et limitée.

2. $V = \frac{n \times M}{\rho}.$

$$V_{\text{acide}} = \frac{0,20 \times 60}{1,05} = 11,4 \text{ mL.}$$

$$V_{\text{alcool}} = \frac{0,20 \times 88}{0,80} = 22 \text{ mL.}$$

3. a. $n_{\text{acide restant}} = c_b \times v_b = 6,7 \times 10^{-2} \text{ mol.}$

b. $n_{\text{ester formé}} = n_{\text{acide}}^{\circ} - n_{\text{acide restant}} = 0,133 \text{ mol.}$

Rendement : $\eta = \frac{n_{\text{ester}}}{n_{\text{acide}}^{\circ}} = 0,665 \text{ soit } \eta \approx 67 \%.$

c. On sait que la transformation d'un mélange équimolaire d'un acide carboxylique et d'un alcool primaire présente un taux d'avancement limité à 67 % (que l'on obtient dans l'état d'équilibre). On ne peut donc espérer obtenir un rendement supérieur à 67 % par cette méthode sans déplacer l'équilibre.

$$m_{\text{ester}} = n_{\text{ester}} \times M_{\text{ester}} = 0,133 \times 130 = 17,3 \text{ g.}$$

4. a. On déplace l'état d'équilibre dans le sens de l'estérification car l'utilisation d'un excès de l'un des réactifs fait évoluer le système dans le sens direct. Le rende-

ment par rapport au réactif limitant, ici l'alcool, est amélioré. Démonstration :

$$K = \frac{(n_{\text{ester}})_{\text{eq}} \times (n_{\text{eau}})_{\text{eq}}}{(n_{\text{acide}})_{\text{eq}} \times (n_{\text{alcool}})_{\text{eq}}}$$

Si l'on augmente n_{acide} , le dénominateur de cette expression s'accroît et pour que K demeure constant, il est nécessaire de faire croître le numérateur donc n_{ester} ou n_{eau} augmentent. Dans l'un ou l'autre cas, le système évolue dans le sens direct.

b. Calcul de K :

$$K = \frac{(0,133)^2}{(0,20 - 0,133)^2} = 3,94 \approx 4,0.$$

c.

Équation	Acide +	Alcool =	Ester +	Eau
État initial (mol)	1,0	0,2	0	0
État final (mol)	$1 - x_f$	$0,2 - x_f$	x_f	x_f

La relation $K = \frac{x_f^2}{(1 - x_f)(0,2 - x_f)} = 4$ conduit à l'équation

$3x_f^2 - 4,8x_f + 0,8 = 0$ dont la racine inférieure à 0,2 est $x_f = 0,19$ mol.

On obtient 0,19 mol d'ester à partir de 0,20 mol d'alcool ; le rendement est donc :

$$\eta = \frac{0,19}{0,20} = 0,95 \text{ soit } 95 \, \%.$$

16 I.1. Catalyser la réaction.

2. Augmenter la vitesse de la transformation.

3. a. Masse volumique : $\rho = \frac{m_d}{V_d} = 0,91 \text{ g.cm}^{-3}$.

C'est donc du méthanoate d'éthyle.

b. La température d'ébullition observée est très voisine de la température d'ébullition normale du méthanoate d'éthyle ($55^\circ \text{C} \approx 54,3^\circ \text{C}$).

II. 1. $\text{H} - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} =$



$$2. n_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}} = \frac{\rho_1 \times V_1}{M_{\text{acide}}} = \frac{1,22 \times 37,7}{46} = 1,0 \text{ mol}.$$

$$\text{De même, } n_{\text{alcool}} = \frac{\rho_2 \times V_2}{M_{\text{alcool}}} = \frac{0,79 \times 29,1}{46} = 0,50 \text{ mol}.$$

L'éthanol est le réactif limitant.

3. Rendement :

$$\eta = \frac{m_{\text{ester}} \text{ effectivement obtenu}}{m_{\text{ester}} \text{ théorique si transformation totale}}$$

$$\eta = \frac{m_{\text{ester}}}{0,5 \times M_{\text{ester}}} = \frac{29}{0,5 \times 74} = 0,78 \text{ soit } \eta = 78 \, \%.$$

17 $\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{OH} =$



Réaction d'estérification : la transformation correspondante est lente et limitée.

$$\text{a. } n_{\text{acide}} = \frac{\rho_1 \times V_1}{M_1} = 0,175 \text{ mol}.$$

$$n_{\text{alcool}} = \frac{\rho_2 \times V_2}{M_2} = 0,173 \text{ mol (réactif limitant)}.$$

$$n_{\text{ester}} = \frac{\rho_3 \times V_3}{M_3} = 0,113 \text{ mol}.$$

$$\text{Rendement : } \eta = \frac{n_{\text{ester}}}{n_{\text{alcool}}} = \frac{0,1 \times 3}{0,173} = 0,65 \text{ soit } 65 \, \%.$$

b. Augmenter la vitesse de la transformation en élevant la température sans perte de matière volatile.

c. Catalyser la réaction.

d. L'acide éthanoïque et l'acide sulfurique sont transformés en leurs bases conjuguées solubles dans l'eau mais insolubles dans un solvant organique. Cela permet d'extraire uniquement l'ester et l'alcool n'ayant pas réagi.

e. Dans une ampoule à décanter : agiter le mélange, laisser reposer, recueillir la phase inférieure ($d_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} > 1$).

18 I.1. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{OH} =$



La transformation correspondant à la réaction d'estérification est lente et limitée.

2. Catalyseur.

II. 1. a. Le montage C (l'eau froide de refroidissement doit arriver par le bas du réfrigérant). Dans le montage A les vapeurs ne retombent pas dans le ballon.

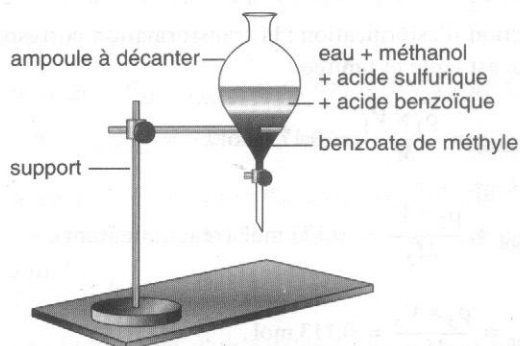
b. Pour rendre la transformation plus rapide. Le montage à reflux évite toute perte de matière volatile. En outre les vapeurs de méthanol (toxiques) sont retenues dans le dispositif.

$$2. \text{a. } n_{\text{CH}_3 - \text{OH}} = \frac{m_1}{M_1} = \frac{\rho_1 \times V_1}{M_1} = 1,0 \text{ mol}.$$

$$n_{\text{acide}} = \frac{m_2}{M_2} = \frac{12,2}{122} = 0,10 \text{ mol}.$$

b. Le méthanol est en large excès. Le but recherché est de déplacer l'état d'équilibre par excès de l'un des réactifs ; ainsi la transformation de l'acide benzoïque sera moins limitée.

III.1. Le schéma de l'ampoule à décanter est représenté à la figure suivante.



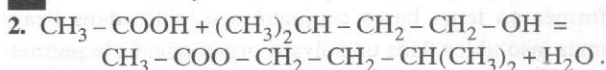
2. a. $m_0 = n_0 \times M_{\text{ester}}$ avec $n_0 = n_{\text{acide}}$ (réactif limitant).

$m_0 = 13,6 \text{ g}$.

b. Rendement :

$$\eta = \frac{m_{\text{ester}}}{m_0} = \frac{10,2}{13,6} = 0,75 \text{ soit } \eta = 75 \%$$

19.1. A : 3-méthylbutan-1-ol ; B : 2-méthylbutan-1-ol.



Transformation lente et limitée.

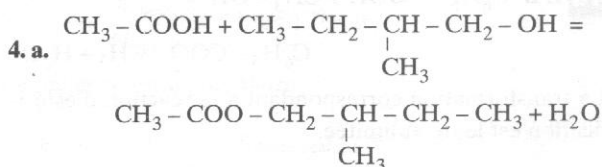
3. a. Pour rendre la transformation plus rapide.

b. Catalyseur.

c. Non.

d. Améliorer le rendement en ester.

$$e. \eta = \frac{n_{\text{ester}}}{n_{\text{alcool}}} = \frac{5,4 \times 10^{-2}}{9,0 \times 10^{-2}} = 0,60 \text{ soit } \eta = 60 \%$$



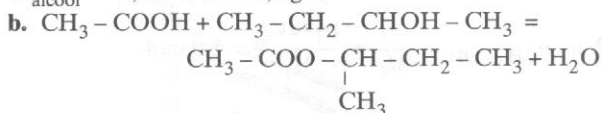
b. Éthanoate de 2-méthylbutyle.

c. Non car ce sont deux alcools primaires qui sont estérifiés par le même acide.

20. a. Peser 0,20 mol de chacun des réactifs soit une masse $m = n \times M$.

$$m_{\text{acide}} = 0,20 \times 60 = 12,0 \text{ g}$$

$$m_{\text{alcool}} = 0,20 \times 74 = 14,8 \text{ g}$$



$$c. v_1 = 1,8 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} ; v_3 = 0$$

d. Oui (puisque $v = 0$).

Avancement final $x_f = 0,12 \text{ mol}$ soit un taux d'avance-

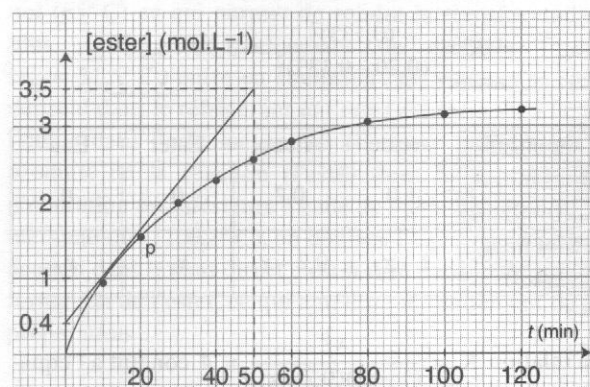
$$\text{ment } \tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{0,12}{0,20} = 0,60 \text{ soit } \tau = 60 \%$$

$$21. a. [\text{ester}] = \frac{n_{\text{acide}}^{\circ} - n_{\text{acide restant}}}{V}$$

$t(\text{min})$	0	10	20	30	40	50
$[\text{ester}] (\text{mol.L}^{-1})$	0	0,95	1,55	2,00	2,30	2,55

$t(\text{min})$	60	80	100	120
$[\text{ester}] (\text{mol.L}^{-1})$	2,80	3,05	3,15	3,20

D'où la courbe à la figure suivante.



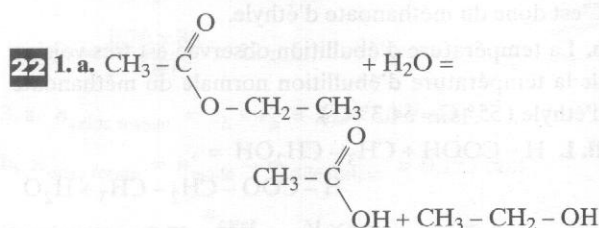
b. On détermine

$$v_{15} = \frac{3,5 - 0,4}{50 - 0} = 6,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$c. \tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{n_{\text{ester}}}{n_{\text{acide}}^{\circ}} = \frac{n_{\text{acide}}^{\circ} - n_{\text{acide restant}}}{n_{\text{acide}}^{\circ}}$$

$$\tau = \frac{1,0 - 0,36}{1,0} = 0,64 \text{ soit } \tau = 64 \%$$

d. En utilisant un catalyseur (H_2SO_4 , acide paratoluènesulfurique) et/ou en chauffant à une température plus élevée (mais inférieure à la température d'ébullition du méthanoate d'éthyle $t_E = 54^\circ \text{C}$).



b. Réaction d'hydrolyse d'un ester ; acide éthanoïque et éthanol.

2. a. Schéma classique du titrage d'un acide (dans le bécher) par une solution titrée de base (dans la burette).

b. Phénolphthaléine car $\text{pH}_E > 7,0$.

c. Pour arrêter la réaction (trempe).

$$d. n_0 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$e. n_E = n_0 - c_b \times v_b = 5,0 \times 10^{-3} - 5,0 \times 10^{-4} v_b$$

3. a. La courbe $n_E = f(t)$ s'obtient à partir du tableau de données suivant.

$t(\text{min})$	0	10	20	30	40
$n_E(10^{-3} \text{ mol})$	5,0	3,95	3,15	2,50	1,95

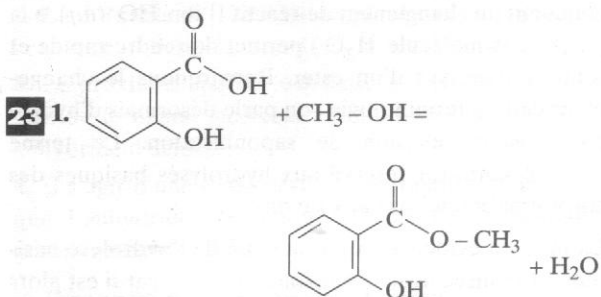
$t(\text{min})$	50	60	90	120
$n_E(10^{-3} \text{ mol})$	1,55	1,27	0,70	0,30

b. $V_t = -\frac{1}{V} \left(\frac{dn_E}{dt} \right)_t$; $V_t = -10^2 p$ (p : coefficient directeur de la tangente).

$V_{50} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

c. La valeur absolue du coefficient directeur de la tangente à la courbe diminue au cours du temps $\rightarrow V_t$ diminue quand t croît.

d. Utiliser un catalyseur (quelques gouttes d'un acide fort comme H_2SO_4) ou/et opérer à température plus élevée.



2. a. $m = n \times M = 27,6 \text{ g}$.

b. $n_{\text{CH}_3-\text{OH}} = \frac{\rho \times V}{M} = 1,48 \text{ mol} > 0,2 \text{ mol}$; obtenir un meilleur rendement en ester par rapport au réactif limitant, l'acide salicylique.

c. Catalyseur.

d. Éprouvette graduée (ces volumes n'ont pas besoin d'être mesurés avec précision).

3. a. Voir schéma 1 de l'exercice 17 p. 279.

b. Régulariser l'ébullition.

c. Condenser les vapeurs pour éviter toute perte de matière volatile (ici le méthanol).

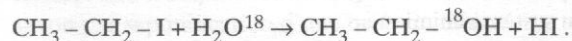
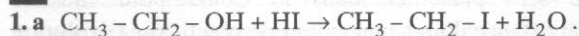
4. a. $m_{th} = 0,20 \times M_{\text{ester}} = 30,4 \text{ g}$.

$\eta = \frac{m_{\text{ester}}}{m_{th}} = 0,69$ soit $\eta = 69 \%$.

b. Entraîner et séparer les constituants du produit analysé sur la plaque.

c. Le produit est pur et est identique à l'essence de Wintergreen (même rapport frontal).

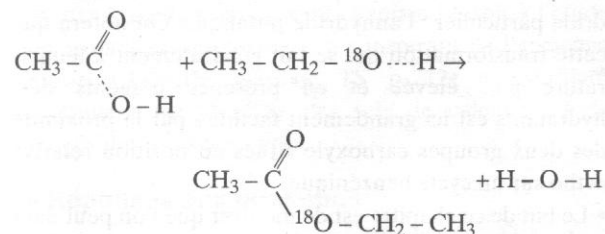
24



On déplace l'équilibre en opérant en milieu basique (par exemple avec Na^{18}OH obtenu par action de Na sur H_2^{18}O).

b. L'ester.

c. L'acide.



2. a. $\Delta E = \sum E_{\text{liaisons rompues}} - \sum E_{\text{liaisons créées}}$ (pour une réaction en phase gazeuse).

$\Delta E_{(\text{gaz})} = (E_{\text{C}-\text{O}} + E_{\text{O}-\text{H}}) - (E_{\text{C}-\text{O}} + E_{\text{O}-\text{H}}) = 0$.

b. L'énergie transférée lors de la réaction en phase liquide est également nulle : $\Delta E_{(\text{liq})} = 0 = \Delta E_{(\text{gaz})}$.

Or $\Delta E_{(\text{liq})} = E_{\text{cohésion des réactifs}} + \Delta E_{(\text{gaz})} - E_{\text{cohésion des produits}}$.

D'où $E_{\text{cohésion des réactifs}} = E_{\text{cohésion des produits}}$.

Contrôle de l'évolution de systèmes chimiques par changement de réactif

1. Nos options pédagogiques

Nous ouvrons ce chapitre par la représentation de la molécule d'aspirine, dont l'hémisynthèse par acétylation de l'acide salicylique au moyen d'anhydride acétique sera présentée dans le *Cours* pour illustrer l'importance d'un changement de réactif sur l'évolution d'un système chimique.

- Dans la rubrique *Découvrir et réfléchir*, nous introduisons les corps gras puisque leur saponification sera étudiée, également dans le cadre du contrôle de l'évolution d'un système par changement de réactif : l'ion hydroxyde à la place de l'eau dans la réaction d'hydrolyse d'un ester. Une seconde activité propose la préparation d'un anhydride particulier : l'anhydride phtalique. On notera que cette transformation qui se fait généralement à température plus élevée et en présence d'agents déshydratants est ici grandement facilitée par la proximité des deux groupes carboxyle situés en position relative ortho sur un cycle benzénique.

- Le but de ce chapitre est de montrer que l'on peut dans certains cas contrôler l'évolution d'un système chimique en changeant de réactif. Nous avons jugé utile dans une courte introduction, faisant l'objet du premier paragraphe, d'amener l'élève à se poser les questions suivantes : pourquoi changer de réactif ? Dans quels cas cela présente-t-il un intérêt ? Comment choisir le nouveau réactif ? On lui fait ainsi prendre conscience du fait que l'amélioration d'une synthèse n'est pas fortuite mais résulte d'une démarche raisonnée.

- Le paragraphe 2 est consacré à la préparation d'un ester par action d'un anhydride d'acide.

Nous effectuons un retour sur la présentation des anhydrides d'acide pour souligner les consignes de sécurité à l'aide d'une illustration (fig. 1). Leur utilisation à la préparation d'un ester est montrée par une expérience de cours facile à mettre en œuvre conduisant à un ester que les élèves ont déjà préparé en travaux pratiques mais à partir de l'acide. Ils saisissent mieux ainsi l'amélioration apportée par le changement de réactif, notamment sur le plan de la cinétique. Sur le plan du rendement, l'élève doit retenir que la transformation devient totale du fait qu'elle se produit en milieu anhydre, ce qui rend impossible l'hydrolyse de l'ester.

L'application à la préparation de l'aspirine au laboratoire est classique : on retrouve là une partie traitée dans le programme précédent.

Pour représenter l'acide salicylique ou l'acide acétylsalicylique, nous avons utilisé une représentation mixte ; topologique au niveau du cycle benzénique, et déve-

loppée (ou semi-développée) au niveau des groupes caractéristiques pour mieux mettre en évidence ces derniers.

La préparation de l'aspirine peut être réalisée en expérience de cours (elle sera par ailleurs effectuée par les élèves en travaux pratiques). Il est utile pour illustrer les techniques du laboratoire de réaliser la filtration sur bûchner et de procéder à la recristallisation pour faire découvrir cette technique de purification aux élèves. On ne manquera pas de leur préciser sur quel principe elle est fondée.

Le paragraphe 3 est consacré à l'hydrolyse basique des esters. Celle-ci a été choisie là encore pour montrer comment un changement de réactif (l'ion $\text{HO}^-(aq)$ à la place de la molécule H_2O) permet de rendre rapide et totale l'hydrolyse d'un ester. Remarquons le changement dans la terminologie : on parle désormais d'hydrolyse basique et non de saponification. Le terme saponification est réservé aux hydrolyses basiques des corps gras conduisant aux savons.

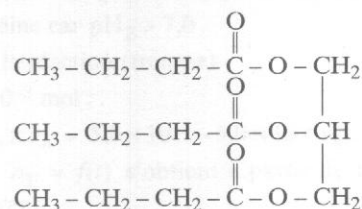
La mise en évidence expérimentale de l'hydrolyse basique est réalisée avec le benzoate d'éthyle car il est alors facile de caractériser, par son insolubilité, l'acide benzoïque résultant de l'acidification du milieu réactionnel.

La saponification des corps gras constitue une application industrielle de l'hydrolyse basique d'un ester. La préparation d'un savon réalisée en expérience de cours sera reprise par les élèves en travaux pratiques. Sur le plan du vocabulaire le professeur insistera sur les termes « saponification » et, « relargage » puis « hydrophile » et « hydrophobe » lors de la présentation des propriétés des savons. C'est alors l'occasion de montrer une nouvelle fois les relations structure-propriétés qui avaient déjà été évoquées en classe de Première lors de l'étude de l'influence de la chaîne carbonée et du groupe caractéristique sur les propriétés physiques (température d'ébullition, solubilité). Ces notions avaient déjà été développées lors du précédent programme de Terminale S.

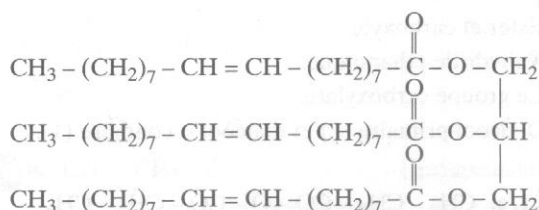
2. Découvrir et Réfléchir

Activité 1 : Qu'est-ce qu'un corps gras ?

1. Butyryne :



Oléine :



2. Les corps gras sont des esters (triesters du glycérol et d'acides gras).

Activité 2 : Préparation d'anhydride d'acide

1. Le départ d'eau (à l'état de vapeur) montre qu'il ne s'agit pas d'une sublimation de l'acide orthophtalique, mais d'une déshydratation. (On peut vérifier la nature différente du produit et du réactif en prenant leur point de fusion : $F_{\text{acide}} = 210^\circ \text{C}$; $F_{\text{anhydride}} = 130^\circ \text{C}$.)

2. La formule de l'anhydride phtalique est donnée à l'exercice n° 9 du chapitre 17.

3. La proximité spatiale des deux groupes carboxyle au sein de la même molécule facilite la formation de cet anhydride d'acide.

4. Il s'agit d'une déshydratation **intramoléculaire**, alors que l'anhydride éthanoïque résulte d'une déshydratation **intermoléculaire**.

→ Réponse à l'énigme du chapitre

Les savons perdent leur efficacité en eaux dures car les alkylcarboxylates de calcium ou de magnésium sont très peu solubles ; de ce fait la concentration en ions alkylcarboxylate est plus faible et il se forme beaucoup moins de micelles susceptibles de disperser les salissures.

3. Activité expérimentale

De façon à illustrer chacun des deux changements de réactif étudiés dans le *Cours*, deux travaux pratiques sont proposés.

Première manipulation : Synthèse de l'aspirine

La première manipulation consiste dans une préparation classique de l'aspirine. Deux modes opératoires sont présentés en fonction du matériel disponible (réfrigérants à air à défaut de réfrigérants à boules). La recristallisation du produit brut sera effectuée lors de la même séance, mais son influence sur la purification sera analysée par chromatographie sur couche mince lors d'une séance ultérieure (voir chapitre 17).

→ Réponses aux questions

1. L'équation de la réaction est donnée au paragraphe 2-3.
2. L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur.

3. L'erlenmeyer doit être bien sec pour éviter l'hydrolyse de l'anhydride acétique.

4. L'eau ajoutée transforme l'anhydride acétique en excès en acide acétique.

5. La purification par recristallisation est basée sur la différence de solubilité existant entre le corps à purifier et les impuretés dans le solvant utilisé. Les impuretés plus solubles demeurent en solution tandis que le corps pur précipite lorsque l'on refroidit la solution réalisée à chaud.

Seconde manipulation : Saponification d'une huile

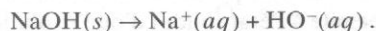
La seconde manipulation proposée est l'obtention d'un savon par saponification d'une huile de table.

On veillera à bien faire respecter les consignes de sécurité notamment le port de lunettes de protection et de gants du fait de la causticité de la soude concentrée.

Pendant le chauffage à reflux, on pourra procéder soit au titrage des deux derniers mélanges E_2 et H_2 réalisés lors des travaux pratiques du chapitre 14, soit à l'étude des propriétés des savons (en s'inspirant de l'ancienne édition CHIMIE, Nathan, TS p.212) en vérifiant notamment l'insolubilité des sels de calcium ou de magnésium des acides gras.

→ Réponses aux questions

1. Il faut mesurer un volume d'huile $v = 11,1 \text{ mL}$ à l'aide de l'éprouvette graduée.
2. Il faut peser une masse $m = 6,4 \text{ g}$ de soude en pastilles. On observe une forte élévation de la température lors de sa mise en solution traduisant l'effet thermique de la transformation :



3. L'addition d'éthanol permet d'homogénéiser le milieu car l'huile n'est pas soluble dans l'eau.

4. Le schéma est représenté à la figure 1. Le chauffage à reflux consiste à chauffer le mélange réactionnel à ébullition et à condenser les vapeurs émises à l'aide d'un réfrigérant à boules ascendant. On évite ainsi toute perte de matière durant le chauffage.

5. On verse le mélange dans l'eau salée pour faire précipiter les carboxylates de sodium à longues chaînes dont la solubilité est diminuée en présence d'ion $\text{Na}^+(aq)$. Cette opération se nomme relargage.

6. Le filtrat contient principalement des ions $\text{Na}^+(aq)$, des ions $\text{Cl}^-(aq)$, des ions $\text{HO}^-(aq)$ et des molécules de glycérol.

7. La masse molaire de l'oléine ou trioléate de glycéryle est $M = 884 \text{ g.mol}^{-1}$; celle de l'oléate de sodium et $M' = 304 \text{ g.mol}^{-1}$. On calcule alors :

$n_{\text{oléine}} = 1,13 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et $n_{\text{NaOH}} = 0,16 \text{ mol}$; la soude est en large excès.

La masse théorique de savon sec susceptible d'être obtenue est $m = 3 \times 1,13 \times 10^{-2} \times 304 = 10,3 \text{ g}$.

4. Étude de documents

L'analyse des corps gras par Chevreul

Ce chapitre pouvait être illustré par des documents sur la synthèse de l'aspirine ou sur la saponification des corps gras. Compte-tenu du fait que nous avons présenté une documentation sur l'aspirine dans l'enseignement thématique du manuel de Seconde (p. 296-297) ainsi qu'au chapitre 8 (p. 140), nous proposons ici l'analyse des corps gras réalisée par Eugène Chevreul. Ce document permet de souligner la pertinence du raisonnement par analogie et son intérêt dans les découvertes scientifiques.

→ Réponses aux questions

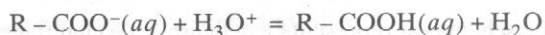
1. Par réaction avec l'eau, les ions carbonate $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ conduisent aux ions hydroxyde nécessaires à la saponification de la graisse de porc :



2. Les acides organiques connus à l'époque étaient des acides à chaîne carbonée relativement courte ; de ce fait, ils étaient solubles dans l'eau car le caractère hydrophile de leur groupe carboxyle l'emporte sur le caractère hydrophobe de la chaîne carbonée. Lorsque la chaîne carbonée devient plus longue, le caractère hydrophobe l'emporte, d'où l'insolubilité des acides gras à longue chaîne.

3. On assiste à un déplacement de l'état d'équilibre par l'élimination d'un des produits de la réaction (l'acide gras qui précipite à l'état solide) d'où l'évolution du système dans le sens direct.

Si l'on considère la réaction :



on détermine une constante d'équilibre $K = \frac{1}{K_A}$ puis-

que c'est la réaction inverse de la réaction de l'acide carboxylique avec l'eau. On a donc $K \approx 10^5$. On peut donc la considérer comme associée à une transformation quasi totale.

5. Réponses aux exercices

1 a. Rapide ; ester ; maximal. b. Anhydride ; acide ; alcool. c. Hydrolyse basique ; rapide ; ion carboxylate. d. Saponification ; glycérol. e. Relargage.

2 a. Faux. b. Faux. c. Faux. d. Vrai.

3 a. Rapide.

b. Ester et carboxyle.

c. Anhydride éthanoïque.

d. Le groupe carboxylate.

e. D'alcool primaire (2) et d'alcool secondaire (1).

6 1. a. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

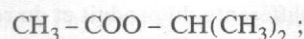
b. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$.

2. a. Anhydride butanoïque. b. Anhydride éthanoïque.

7

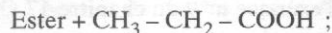
a. Alcool + Acide = $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$; transformation limitée.

b. Alcool + Anhydride d'acide →



avancement maximal atteint.

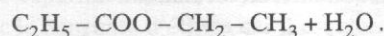
c. Alcool $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ + Anhydride d'acide →



avancement maximal atteint.

d. Acide $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{COOH}$ + Alcool $\text{CH}_3 - \text{OH}$ (transformation limitée).

8 1. a. $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} =$



Transformation lente et limitée.

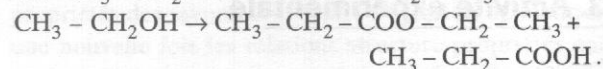
$$\text{b. } n_{\text{acide}}^{\circ} = \frac{m}{M} = 0,20 \text{ mol}.$$

$$n_{\text{alcool}}^{\circ} = \frac{m'}{M'} = 0,20 \text{ mol}.$$

$$n_{\text{ester}} = n_{\text{acide}}^{\circ} - n_{\text{acide restant}} = 0,13 \text{ mol}.$$

$$m_{\text{ester}} = n_{\text{ester}} \times M_{\text{ester}} = 0,13 \times 102 = 13,3 \text{ g}.$$

2. a. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 +$

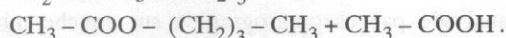
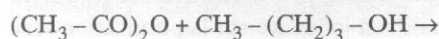


Transformation rapide et totale. L'ester se forme en milieu anhydre et n'est pas hydrolysé.

$$\text{b. } n_{\text{anhydride}} = \frac{m}{M} = \frac{25}{120} = 0,21.$$

Le réactif limitant est l'alcool ; on obtient $n_{\text{ester}} = 0,20 \text{ mol}$ et $m_{\text{ester}} = 20,4 \text{ g}$.

9 1. a. $\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{OH} =$
 $\text{CH}_3 - \text{COO} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

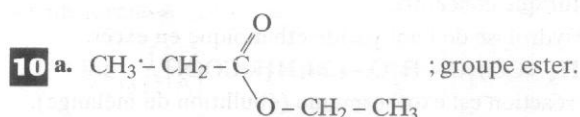


L'ester est l'éthanoate de butyle.

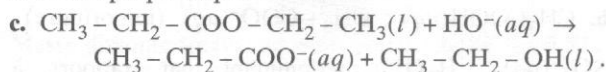
b. La première est lente et limitée ; la seconde est rapide et l'avancement maximal est atteint.

$$2. \text{ a. } V = \frac{n \times M}{\rho} = \frac{0,100 \times 74}{0,81} = 9,14 \text{ mL}.$$

$$b. \eta = \frac{n_E}{n_{th}} = \frac{9,9 \times 0,88}{0,100} = 0,75 \text{ soit } \eta = 75 \, \%.$$

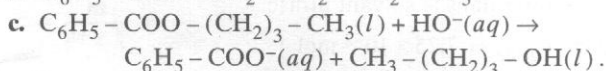


b. Acide propanoïque et éthanol.

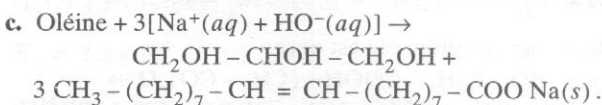
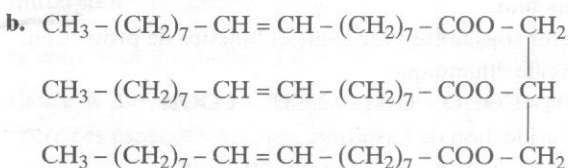
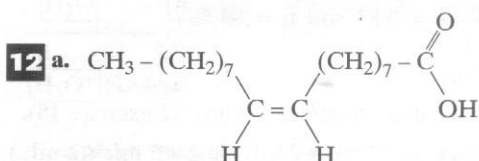


d. Transformation rapide et totale.

11 a. Hydrolyse basique d'un ester.

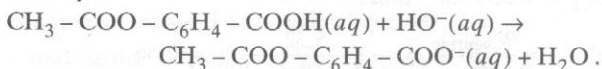


d. En milieu basique, l'acide benzoïque est sous la forme conjuguée ion benzoate, soluble dans l'eau mais insoluble dans les solvants organiques.



13 a. Ester et carboxyle.

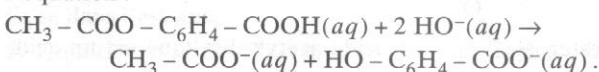
b. Transformation acido-basique au niveau du groupe carboxyle.



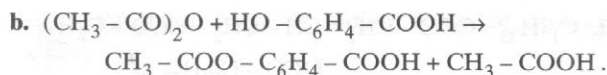
c. $K = 10^{\text{pK}_{A_2} - \text{pK}_{A_1}} = 10^{14-3,5} = 3,2 \times 10^{10}.$

La transformation est quasi totale (l'avancement maximal est atteint).

d. Outre la réaction acido-basique précédente, on observe l'hydrolyse basique du groupe ester d'où la transformation globale modélisée par la réaction d'équation :

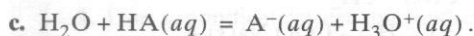


14 a. L'anhydride éthanoïque, car la transformation est rapide et l'avancement maximal est atteint.



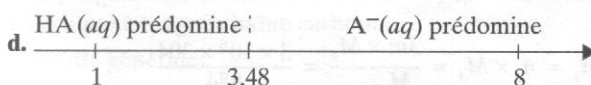
15 a. $V = \frac{m}{s} = 0,2 \text{ L ou } 200 \text{ mL}.$

b. $c = \frac{s}{M} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$



$K_A = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_A c}$

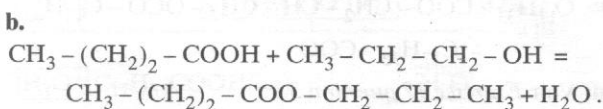
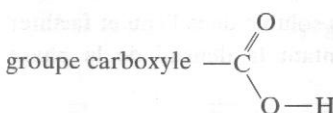
d'où $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_A - \frac{1}{2} \log_{10} c = 2,7.$



REMARQUE

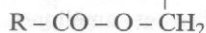
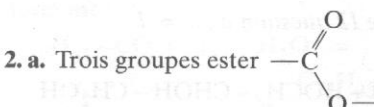
L'aspirine étant peu soluble, c'est sous la forme acide solide que prédomine l'acide acétylsalicylique au niveau de l'estomac.

16 1. a. Acide butanoïque ;



Butanoate de propyle et eau.

c. Transformation lente et limitée.



Ion butanoate et glycérol.

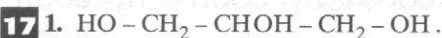
Réaction d'hydrolyse basique d'un triglycéride ou saponification. Transformation rapide à chaud et totale.

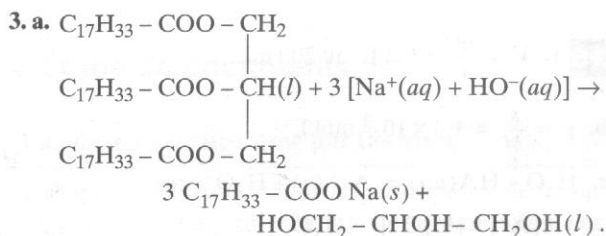
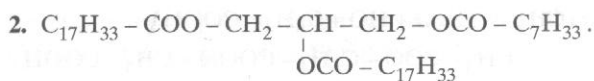
c. Relargage



$n_{\text{butyrique}} = \frac{m_1}{M_1} = 0,10 \text{ mol} ;$

$m_{\text{savon}} = n \times M_2 = 11,0 \text{ g}.$





b. Saponification. Transformation rapide à chaud et totale.

c. $n_{\text{oléine}} = \frac{m}{M_{\text{oléine}}} \quad n_s = 3n_{\text{oléine}}$

$$m_s = n_s \times M_s = \frac{3m \times M_s}{M_{\text{oléine}}} = \frac{3 \times 10^6 \times 304}{884}$$

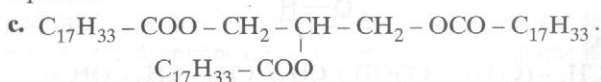
$$= 1,03 \times 10^6 \text{ g.}$$

$$m_s = 1,03 \times 10^3 \text{ kg.}$$

Comportement basique car l'anion carboxylate $C_{17}H_{33}-COO^-(aq)$ est une base.

18 a. Accélérer la réaction ; éviter toute perte de matière.

b. Rendre le savon moins soluble dans l'eau et faciliter sa séparation en augmentant la densité de la phase aqueuse.

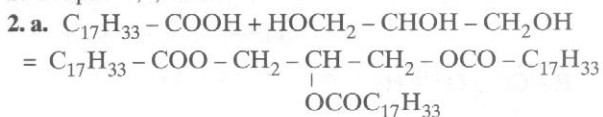


d. Voir Exercice 17 question 3.a.

e. $n_1 = 0,16 \text{ mol}$; $n_2 = 1,12 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $m = 10,2 \text{ g}$. (voir Exercice 17 question 3.b).

19 1. a. Voir Exercice 12 question a ; $n = 7$.

b. Propan-1,2,3-triol.



Famille des esters.

b. Pour déplacer l'état d'équilibre et améliorer le rendement ; pour rendre la transformation plus rapide.

3. Transformation rapide à chaud et totale.

Voir Exercice 12 question c.

4. a. Le groupe ion carboxylate est hydrophile. L'ion carboxylate est une base (base conjuguée d'un acide carboxylique).

b. Formation de micelles par interaction des chaînes lipophiles (ou hydrophobes) du savon avec les molécules de graisse (voir schémas § 3-2-c).



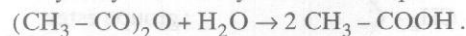
b. Catalyseur.

c. Pour avoir une transformation rapide et totale.

d. Pour éviter l'hydrolyse de l'anhydride.

e. Opérer sous hotte ; se munir de gants et de lunettes de protection. Ne jamais verser de l'eau dans de l'acide sulfurique concentré.

f. Hydrolyse de l'anhydride éthanoïque en excès.



La réaction est exothermique (ébullition du mélange).

g. Pour avoir une hydrolyse plus rapide à chaud.

h. $CH_3COOH(aq)$; $CH_3-COO^-(aq)$ (minoritaire) ;

$SO_4^{2-}(aq)$; H_3O^+ prédominant par rapport à $HO^-(aq)$.

i. Parce que l'aspirine est très peu soluble dans l'eau.

j. Sur la différence de solubilité de l'aspirine et des impuretés dans le solvant utilisé.

2. a. $n_{\text{acide}} = 7,25 \times 10^{-2} \text{ mol}$;

$$n_{\text{anhydride}} = 1,6 \times 10^{-1} \text{ mol.}$$

L'acide salicylique est le réactif limitant.

b. $m_{th} = 7,25 \times 10^{-2} \times 180 = 13,05 \text{ g}$.

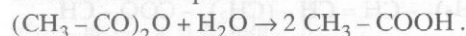
c. $\eta = \frac{m_{\text{aspirine}}}{m_{th}} = 0,83$ soit $\eta = 83 \%$.

21 1. a. Dispositif de chauffage à reflux (cf. exercice 18).

b. Pipettes jaugées (10 mL + 2 mL ou 2 × 5 mL + 2 mL) + pipeteur.

Opérer sous hotte avec gants et lunettes de protection.

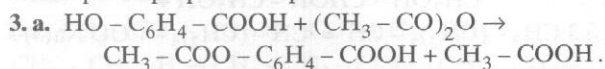
c. Acide éthanoïque.



d. Purification de l'aspirine.

2. a. $R_{f1} = 0,39$; $R_{f2} = 0,39$; $R_{f3} = 0,45$.

b. L'aspirine préparée est pure.



b. $n_{\text{acide sal.}} = 4,35 \times 10^{-2} \text{ mol}$;

$$n_{\text{anhydride}} = 1,27 \times 10^{-1} \text{ mol.}$$

c. L'acide salicylique est le réactif limitant.

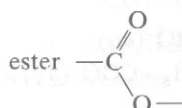
$$n_{th} = 4,35 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

d. $\eta = \frac{m_{\text{aspirine}}}{m_{th}} = \frac{5,32}{4,35 \times 10^{-2} \times 180} = 0,66$

soit $\eta = 66 \%$.

22 I. Acide salicylique : groupe carboxyle $-COOH$ et groupe hydroxyle $-OH$ d'un phénol (et non d'un alcool).

Acide acétylsalicylique : groupe carboxyle et groupe



L'acide acétylsalicylique est un acide plus faible que l'acide salicylique car le pK_A du couple auquel il appartient est plus grand.

II. 1. Masse maximale d'acide acétylsalicylique (HA) dissoute dans un volume $V = 50 \text{ mL}$ d'eau.

– sous forme $\text{HA}(aq) : m_1$

$$m_1 = V \times s_{\text{HA}} = 50 \times 10^{-3} \times 3,4 = 0,17 \text{ g.}$$

– sous forme $\text{A}^-(aq) : m_2$

$$\log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \text{pH} - \text{pK}_A = 2,5 - 3,5 = -1$$

$$\text{d'où } [\text{A}^-] = \frac{[\text{HA}]}{10} \rightarrow m_2 \approx \frac{m_1}{10} = 0,017 \text{ g.}$$

Masse dissoute totale : $m = m_1 + m_2 = 0,187 \text{ g} < 0,32$.

Le comprimé ne se dissout pas entièrement.

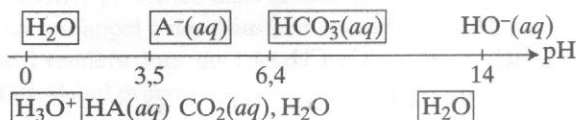
2. Il reste une quantité relativement importante d'acide HA solide qui pourra irriter la muqueuse gastrique.

3. Concentration de la solution

$$c = \frac{m}{M \times V} = \frac{0,187}{180 \times 5 \times 10^{-2}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

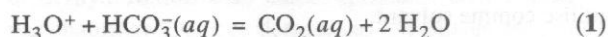
$\text{pH} < -\log_{10} c = 1,7 \rightarrow \text{HA}$ est un acide faible.

III. 1. À $\text{pH} = 8,3 > \text{pK}_A$, la forme prédominante est la forme basique $\text{A}^-(aq)$.

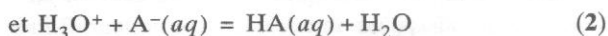


Les espèces présentes en quantité notable dans l'état initial sont encadrées. Les réactions acido-basiques dont

la constante d'équilibre ($K = 10^{\text{pK}_{A_2} - \text{pK}_{A_1}}$) est supérieure à 10^3 et qui sont susceptibles de se produire entre ces espèces s'écrivent :



$$K_1 = 2,5 \times 10^6.$$



$$K_2 = 3,2 \times 10^3.$$

La réaction (2) produit le principe actif $\text{HA}(aq)$.

b. Dans 100 mL de solution de $\text{pH} = 2$, on peut dissoudre une masse d'acide salicylique $m' = m'_1 + m'_2$.

– sous forme $\text{HA}(aq) : m'_1 = V \times s_{\text{HA}} = 0,34 \text{ g.}$

– sous forme $\text{A}^-(aq) :$

$$\log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \text{pH} - \text{pK}_A = -1,5 \rightarrow [\text{A}^-] = 0,032[\text{HA}]$$

soit $m'_2 \approx 1,1 \times 10^{-2} \text{ g.}$

D'où $m' = m'_1 + m'_2 = 0,35 \text{ g.}$

Or un cachet contient 0,50 g d'acide acétylsalicylique. Il précipite donc $0,50 - 0,35 = 0,15 \text{ g}$ d'acide acétylsalicylique dans l'estomac.

3. Quantité d'acide HA produit par un sachet de Catalgine :

$$n_{\text{HA}} = \frac{m_{\text{HA}}}{M_{\text{HA}}} = \frac{0,50}{180} = 2,78 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Masse d'acétylsalicylate de sodium contenue dans un sachet :

$$m_{\text{NaA}} = n_{\text{NaA}} \times M_{\text{NaA}} = 2,78 \times 10^{-3} \times 202 = 0,56 \text{ g.}$$

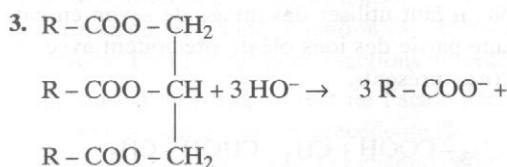
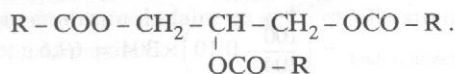
On en déduit :

$$m_{\text{NaHCO}_3} = 0,80 - 0,56 = 0,24 \text{ g.}$$

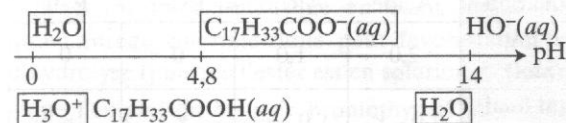
23 I. 1. Une saponification est une hydrolyse basique d'un ester. C'est une transformation rapide à chaud au cours de laquelle l'avancement maximal est atteint (transformation totale).

2. Un corps gras est un triglycéride : triester du glycérol (ou propan-1, 2, 3-triol) et d'un acide gras (acide carboxylique à longue chaîne carbonée).

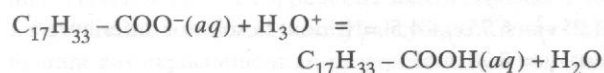
Formule générale :



II.



Les espèces présentes dans l'état initial sont encadrées. La réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :

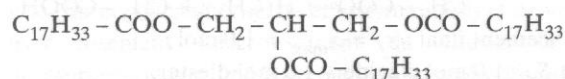


dont la constante d'équilibre a pour valeur :

$$K = 10^{\text{pK}_{A_2} - \text{pK}_{A_1}} = 6,3 \times 10^4.$$

La transformation correspondante est quasi totale. Or $\text{C}_{17}\text{H}_{33} - \text{COOH}$ est peu soluble : il y a précipitation et le savon ne « mousse » pas car il n'y a pratiquement plus d'ions oléate dans la solution.

III. 1. a.



(oléine).

b. $M_{\text{oléine}} = 884 \text{ g.mol}^{-1}$;

$M_{\text{oléate de sodium}} = 304 \text{ g.mol}^{-1}$.

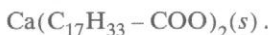
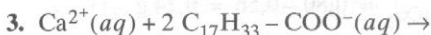
$$m_{\text{oléine}} = \frac{m_{\text{oléate}} \times M_{\text{oléine}}}{3M_{\text{oléate}}} = 96,9 \text{ g.}$$

(Attention : une mole d'oléine conduit à 3 mol d'oléate.)

2. 25 L d'eau de dureté 20° TH contiennent :

$$n = 0,1 \times 20 \times \frac{25}{1000} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol d'ions } \text{Ca}^{2+}(\text{aq}).$$

Il y a apparition d'un précipité d'oléate de calcium, composé très peu soluble.



La transformation correspondante est quasi totale.

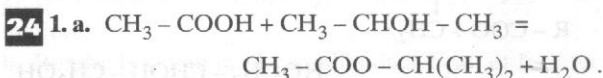
$$n^{\circ} \text{oléate} = \frac{m_{\text{oléate}}}{M_{\text{oléate}}}; n_{\text{oléate précipité}} = 2n_{\text{Ca}^{2+}}$$

$$n_{\text{oléate restant}} = n^{\circ} \text{oléate} - 2n_{\text{Ca}^{2+}}$$

$$\begin{aligned} \text{d'où } m_{\text{savon restant}} &= n_{\text{oléate restant}} \times M_{\text{oléate}} \\ &= \left(\frac{m_{\text{oléate}}}{M_{\text{oléate}}} - 2n_{\text{Ca}^{2+}} \right) \times M_{\text{oléate}} \end{aligned}$$

$$m_{\text{savon restant}} = \left(\frac{100}{304} - 0,10 \right) \times 304 = 69,6 \text{ g}.$$

Conclusion : il faut utiliser davantage de savon en eau dure car une partie des ions oléate précipitent avec les ions $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ présents.



b.

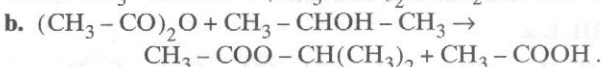
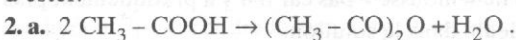
Équation	Acide + Alcool = Ester + Eau			
État initial (mol)	2,0	1,0	0	0
État final (mol)	$2,0 - x_f$	$1,0 - x_f$	x_f	x_f

$$K = \frac{(x_f)^2}{(2 - x_f)(1 - x_f)} = 2,25 \text{ conduit à l'équation :}$$

$$1,25x_f^2 - 6,75x_f + 4,5 = 0 \text{ dont la solution inférieure à 1 est } x_f = 0,78 \text{ mol.}$$

État S_2 : 1,22 mol d'acide ; 0,22 mol d'alcool ; 0,78 mol d'ester et 0,78 mol d'eau.

c. Si on élimine l'eau formée, on déplace l'état d'équilibre et on peut atteindre un avancement final $x_f = 1,0$ mol. État final S_3 : 1,0 mol d'acide ; 1,0 mol d'ester.



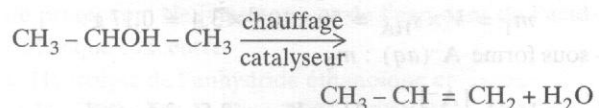
Avancement final : $x_f = x_{\text{max}} = 1,0$ mol.

État S_4 : 1,0 mol d'acide + 1,0 mol d'ester.

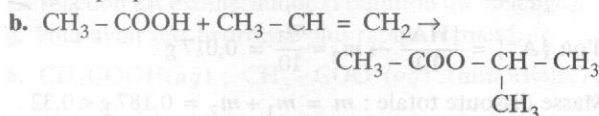
L'état S_4 est identique à l'état S_3 .

c. Dans la 1^{re} méthode, on élimine l'eau après avoir formé l'ester alors que dans la seconde, on élimine l'eau avant de former l'ester (en déshydratant l'acide).

3. a. Oui en éliminant l'eau non plus à partir de l'acide mais de l'alcool ; c'est la déshydratation d'un alcool (ou réaction d'élimination d'eau).



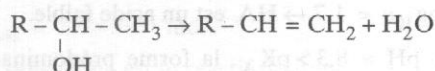
R est le propène.



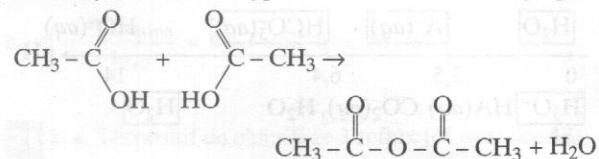
C'est une réaction d'addition (inverse d'une réaction d'élimination).

L'ester se formant en milieu anhydre ne peut subir d'hydrolyse : l'avancement maximal peut être atteint.

25 1. a. Déshydratation de type 1 sur un alcool :

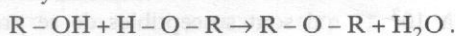


b. Déshydratation de type 2 sur un acide carboxylique :



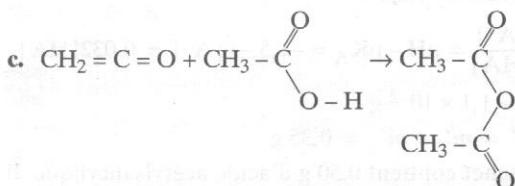
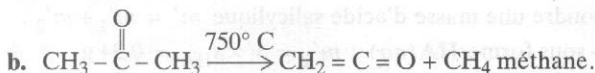
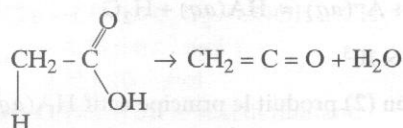
c. La première déshydratation est intramoléculaire, la seconde est intermoléculaire.

2. a. Déshydratation intermoléculaire d'un alcool :



b. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; c'est l'éther ordinaire utilisé comme solvant.

3. a. Déshydratation intramoléculaire de l'acide éthanoïque :



On prépare ainsi l'anhydride éthanoïque ou anhydride acétique.

Contrôle de l'évolution de systèmes chimiques. La catalyse

1. Nos options pédagogiques

Ce dernier chapitre est également consacré au contrôle de l'évolution des systèmes chimiques, mais en insistant plus particulièrement sur un aspect jusqu'alors non développé dans le déroulement du programme, à savoir qu'à une transformation peuvent être associées plusieurs réactions. Le choix des conditions expérimentales et notamment l'emploi d'un catalyseur permettent de favoriser l'une d'elles et donc d'exercer un contrôle.

De ce fait, il est tout naturel d'ouvrir ce chapitre par une allusion à la catalyse. Nous avons choisi la représentation de la catalase pour illustrer la remarquable efficacité de la catalyse enzymatique.

L'activité présentée dans la rubrique *Découvrir et réfléchir* fait appel à des transformations déjà vues en classe de Première lors de l'étude de l'oxydation ménagée d'un alcool primaire, à savoir sa transformation en aldéhyde ou en acide carboxylique.

- La première partie du 1^{er} paragraphe du *Cours* a pour objectif de rappeler aux élèves quelques transformations chimiques vues antérieurement qui peuvent donner lieu à des réactions compétitives. C'est le cas de l'oxydation des alcools primaires déjà évoquée dans l'activité précédente, et aussi de la compétition entre déshydrogénation et déshydratation d'un alcool (primaire ou secondaire) par chauffage. Dans ce dernier cas le contrôle est exercé par le choix du catalyseur.

- La seconde partie du paragraphe 1 du *Cours* étudie la transformation que subit l'acide acétylsalicylique (l'aspirine) sous l'action des ions hydroxyde. Cette transformation met en jeu deux réactions :

- une réaction acido-basique au niveau du groupe carboxyle ;
- une réaction d'hydrolyse basique au niveau du groupe ester.

Nous avons choisi d'écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse basique avec la base conjuguée et non avec l'acide acétylsalicylique lui-même, puisqu'un transfert de proton est considérablement plus rapide qu'une hydrolyse basique. Dans ces conditions, la transformation met en jeu deux réactions successives ce qui facilite l'établissement du tableau d'évolution du système chimique, en prenant pour état initial de la seconde réaction l'état intermédiaire résultant de la Première.

L'établissement de ce tableau, a priori complexe, a pour objectif de montrer qu'une simplification apparaît si l'on choisit convenablement les conditions expérimentales. On peut en effet amener l'élève à se poser la

question : dans quelles conditions peut-on négliger la seconde réaction devant la première ? Cette question est importante puisqu'elle conditionne la possibilité d'effectuer un titrage direct de l'acide acétylsalicylique contenu dans un comprimé d'aspirine.

Connaissant les caractéristiques cinétiques de ces deux réactions successives, l'élève est à même de choisir les conditions permettant :

- soit d'éliminer la seconde réaction (avancement $x_2 = 0$) ;
- soit au contraire de faire en sorte qu'elle atteigne son avancement maximal.

Dans ce dernier cas, la transformation est modélisée par la réaction globale dont l'équation (3) est la somme des équations (1) et (2) des deux réactions précédentes.

L'application au titrage direct de l'acide acétylsalicylique vient conclure l'étude précédente. Il importe que l'élève sache analyser et justifier chaque détail du protocole expérimental, en particulier on peut lui faire remarquer :

- qu'un titrage pH-métrique en étant moins rapide qu'un titrage colorimétrique peut favoriser un début d'hydrolyse (puisque l'ester est en solution dans l'eau) ;
- que l'emploi du bleu de bromothymol au lieu de la phénolphthaléine évite d'atteindre un pH trop basique qui favoriserait un début d'hydrolyse basique.

- Pour clore le commentaire de ce paragraphe notons que la réaction globale (3) peut être mise à profit dans un titrage indirect de l'acide acétylsalicylique. Celui-ci ne figurant pas explicitement au programme nous n'en faisons pas état au niveau du cours, mais le présentons néanmoins au niveau des *Exercices* (Exercice n° 21).

- Le second paragraphe du *Cours* est entièrement consacré à la catalyse et aux catalyseurs. Nous avons choisi une approche expérimentale basée sur la dismutation de l'eau oxygénée que les élèves ont déjà rencontrée en cinétique comme exemple de transformation lente (p. 34). Ce choix permet d'illustrer les trois types de catalyse (homogène, hétérogène et enzymatique) et de visualiser aisément l'accroissement de vitesse de la décomposition par un dégagement gazeux plus intense.

La sélectivité de la catalyse est illustrée principalement en catalyse hétérogène par des réactions pour la plupart déjà rencontrées en classe de Première, comme la déshydrogénation ou la déshydratation d'un alcool suivant que l'on opère en présence de cuivre ou d'alumine.

La participation du catalyseur en catalyse homogène est décrite dans la dismutation de l'eau oxygénée catalysée par les ions du fer (sans pour autant entrer dans le

mécanisme de la réaction qui, plus complexe, fait intervenir des radicaux libres $\text{HO}^\cdot$). Il s'agit de l'interprétation classique de la catalyse d'oxydoréduction dont on trouvera d'autres exemples au niveau des *Exercices* (*Exercice résolu* et exercices n° 13, 14 et 15).

Quelques applications industrielles viennent clore ce chapitre en illustrant l'importance de la catalyse. Elles concernent la synthèse des matières de base de la grande industrie chimique comme l'acide sulfurique, ou l'ammoniac. À propos de ce dernier composé on peut à nouveau illustrer l'efficacité remarquable de la catalyse enzymatique en signalant que les légumineuses parviennent à réaliser sa synthèse dans des conditions beaucoup plus douces de température et de pression grâce aux enzymes localisées dans les nœdosités de leurs racines.

• Pour terminer signalons que l'autocatalyse n'est plus au programme. Nous l'avons donc seulement évoquée dans un exercice dans la rubrique « Pour aller plus loin » (*Exercice* n° 23).

2. Découvrir et Réfléchir

Contrôler l'évolution d'un système chimique par le choix des conditions expérimentales

L'élève redécouvre dans cette activité qu'un mélange donné de réactifs peut évoluer selon deux réactions compétitives (qui dans le cas présent sont successives). Le choix des conditions expérimentales précisé par les figures 1 et 2 permet de contrôler l'évolution du système de manière à obtenir soit l'aldéhyde que l'on élimine du milieu réactionnel par distillation au fur et à mesure de sa formation, soit l'acide carboxylique.

→ Réponse à l'énigme du chapitre

Enzyme. Le terme « enzymes gloutons » a été utilisé dans une publicité pour vanter les mérites d'un produit pour lessive. Mais il a été rapidement retiré par crainte d'effrayer les ménagères.

3. Activité expérimentale

Contrôle de qualité sur l'aspirine

Cette séance est avant tout consacrée au titrage de l'acide acétylsalicylique contenu dans un comprimé d'aspirine. Cette manipulation vient tout naturellement illustrer un exemple de contrôle de l'évolution d'un système chimique par le choix des conditions expérimentales. C'est là l'occasion pour l'élève de mettre en pratique les connaissances théoriques vues en cours pour justifier le protocole utilisé.

Ce titrage sera effectué durant la phase d'élution d'une chromatographie sur couche mince, également proposée dans cette séance. On débutera donc la séance par cette chromatographie qui n'avait pu être réalisée lors des travaux pratiques précédents faute de temps disponible. Ces deux manipulations se complètent fort bien dans le cadre d'un contrôle de qualité.

→ Réponses aux questions

1^{re} manipulation : chromatographie sur couche mince

1. On détermine les R_f suivant :

A : 0,56 ; B : 0,56 et 0,72 (traces) ; C : 0,56 et D : 0,72.

2. Le produit préparé est identique à l'aspirine. Souillé par une trace d'acide salicylique à l'état brut, il devient pur après une recrystallisation.

2^e manipulation : titrage de l'acide acétylsalicylique

1. L'équation de la réaction de titrage est l'équation (1) du paragraphe 1-2 (p. 308).

2. On mesure un volume $v_b = 11,1 \text{ mL}$ d'où l'on tire :

$$c_a = \frac{c_b \times v_b}{v_a} = \frac{0,10 \times 11,1}{100} = 1,11 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On en déduit

$$n_a = c_a \times V = 1,11 \times 10^{-2} \times 0,25 = 2,77 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

d'où $m_a = n_a \times M = 2,77 \times 10^{-3} \times 180 = 0,499 \text{ g}$.

Soit une valeur très proche de 500 mg correspondant à l'indication « Aspirine 500 ».

3. L'autre réaction susceptible de se produire est l'hydrolyse basique du groupe ester. On peut la négliger dans les conditions utilisées (température ambiante, réactif limitant : ion hydroxyde, $\text{pH} < 7,6$, titrage colorimétrique) car elle est associée à une transformation qui, rapide à chaud, reste lente à température ambiante.

4. Étude de documents

Phénomènes catalytiques

Le document 1 illustre un cas de catalyse enzymatique particulièrement spectaculaire mis en œuvre dans le système défensif d'un coléoptère ; on y retrouve la dismutation de l'eau oxygénée.

Le second document schématise les réactions qui se déroulent à l'échelle microscopique à la surface du catalyseur en catalyse hétérogène. L'exemple du pot catalytique devrait retenir l'attention des élèves.

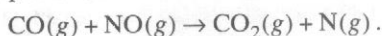
→ Réponses aux questions

1. a. Le catalyseur (l'enzyme) n'est délivré qu'au niveau du vestibule. En l'absence de catalyseur, le système est en état de blocage cinétique.

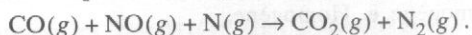
b. La projection d'un jet de liquide est due à la surpression du gaz provenant d'une part de l'ébullition du

liquide et d'autre part du dégagement de dioxygène libéré par la décomposition de l'eau oxygénée.

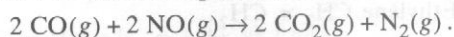
2. Pour les 4 premières étapes, la transformation est modélisée par la réaction :



Pour les 4 étapes suivantes, la réaction a pour équation :



La somme de ces deux équations s'écrit :



Conclusion : le pot catalytique catalyse l'oxydation du monoxyde de carbone (poison toxique) en dioxyde de carbone et la réduction du monoxyde d'azote (l'un des agents conduisant aux pluies acides) en diazote inoffensif.

5. Réponses aux exercices

1 a. Réactif ; conditions expérimentales. b. Primaire ; aldéhyde ; acide carboxylique. c. Aldéhyde ; cétone ; alcène. d. Réactions ; acido-basique ; carboxyle ; hydrolyse basique ; ester.

2 a. Vrai. b. Faux. c. Faux. d. Faux. e. Faux.

3 a. Diluée ; à froid ; en ajoutant la soude à l'acide ; par colorimétrie.

b. Homogène et enzymatique.

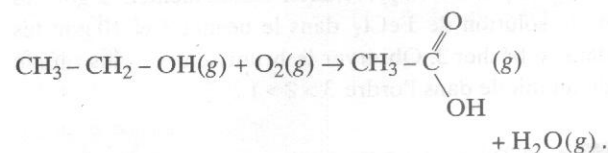
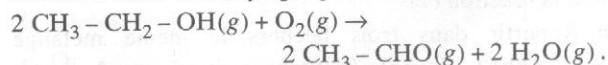
c. De sa surface.

d. Enzymatique.

6 a. Le caractère exothermique de la réaction.

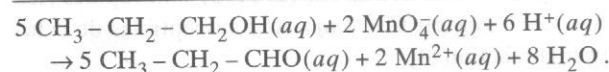
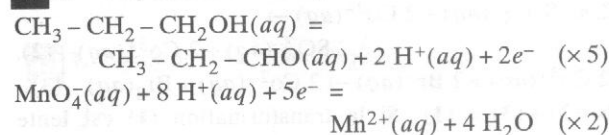
b. Aldéhydes et acides carboxyliques.

c. Oxydation d'un alcool en aldéhyde et oxydation d'un alcool en acide carboxylique par le dioxygène de l'air.



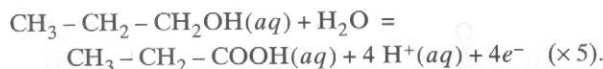
d. Catalyse hétérogène.

7 a. – Oxydation en aldéhyde :

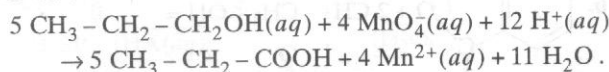


– Oxydation en acide carboxylique :

On combine la demi-équation d'oxydoréduction du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ($\times 4$) à la suivante :



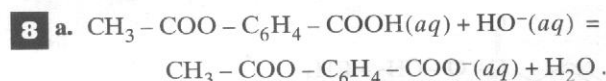
D'où :



b. Protocole A $\rightarrow$ l'aldéhyde (éliminé du milieu réactionnel par distillation pour éviter son oxydation en acide carboxylique).

Protocole B $\rightarrow$ l'acide carboxylique (excès d'oxydant).

c. Dans le protocole A, $[\text{MnO}_4^-]$ est faible (car ajouté goutte à goutte et consommé) ainsi que $[\text{R}-\text{CHO}]$ (car éliminé par distillation). La vitesse de l'oxydation de l'aldéhyde est quasi nulle. Dans le protocole B, $[\text{MnO}_4^-]_i$ est élevée et $[\text{R}-\text{CHO}]$ s'accroît au cours du temps ; n'étant pas éliminé, sa vitesse d'oxydation n'est plus négligeable.



$$K = 10^{\text{pK}_{\text{A}_2} - \text{pK}_{\text{A}_1}} = 10^{14-3,5} = 3,2 \times 10^{10}$$

$\rightarrow$ transformation totale.

b. $\text{pH}_E > 7$ car l'ion acétylsalicylate est une base faible.

À priori la phénolphtaléine est l'indicateur qu'il conviendrait d'utiliser.

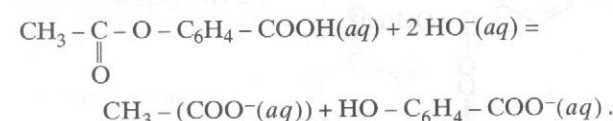
c. L'équivalence a lieu lorsque la quantité d'ions $\text{HO}^-\text{(aq)}$ ajoutés est égale à la quantité initiale d'acide titré : $(n_{\text{OH}^-})_E = (n_{\text{HA}})_i$.

$$\begin{aligned} (n_{\text{HA}})_i &= c_b \times V_{bE} = 1,0 \times 10^{-1} \times 17,5 \times 10^{-3} \\ &= 1,75 \times 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

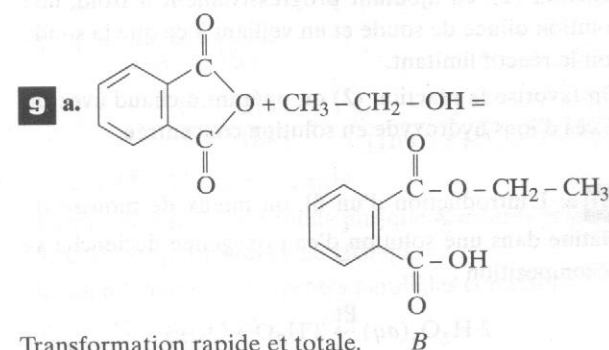
$$m_{\text{HA}} = n_{\text{HA}} \times M_{\text{HA}} = 1,75 \times 10^{-3} \times 180 = 0,315 \text{ g}.$$

e. Oui car $320 - 16 < 315 < 320 + 16$.

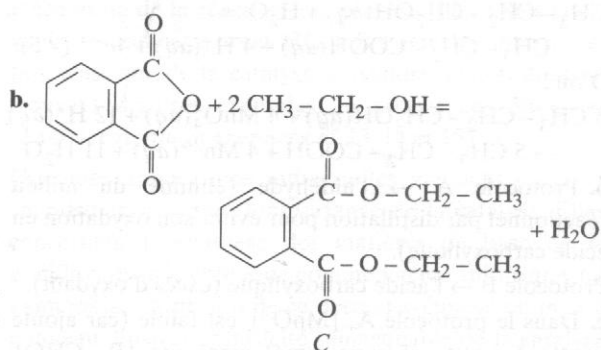
f. L'hydrolyse basique de l'ester :



g. Pour éviter l'hydrolyse basique de l'ester, il faut éviter d'être à pH basique. Il est donc préférable de choisir le bleu de bromothymol dont le virage au bleu se produit à $\text{pH} = 7,6$, pH qui est moins basique que celui du virage au violet de la phénolphtaléine.



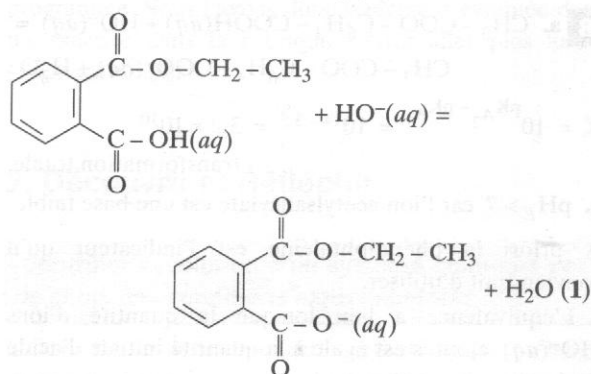
Transformation rapide et totale.



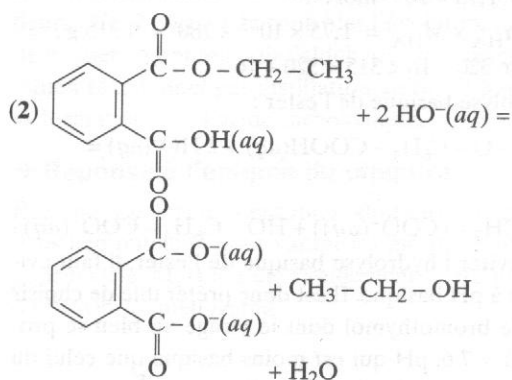
C s'obtient à partir de B par une réaction d'estérification : la transformation associée est lente et limitée.

c. Pour améliorer le rendement en C, on peut utiliser un excès d'éthanol.

d. Une réaction acido-basique (1).



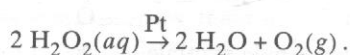
Une hydrolyse basique de l'ester (qui se produit sur la base conjuguée formée très rapidement par la réaction (1)).



e. On évite la transformation (2) donc on favorise la réaction (1), en ajoutant progressivement à froid, une solution diluée de soude et en veillant à ce que la soude soit le réactif limitant.

On favorise la réaction (2) en opérant à chaud avec un excès d'ions hydroxyde en solution concentrée.

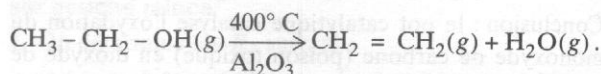
10 a. L'introduction d'un fil, ou mieux de mousse de platine dans une solution d'eau oxygénée déclenche sa décomposition :



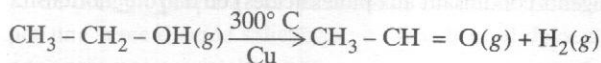
b. La catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée par l'ion $\text{Fe}^{3+}(aq)$. Les ions $\text{Fe}^{3+}(aq)$ réduits en $\text{Fe}^{2+}(aq)$ dans une 1^{re} étape sont régénérés dans une seconde étape.

11 a. Hétérogène; b. Homogène. c. Hétérogène. d. Homogène. e. Homogène.

12 1. Éthylène $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$.



2. a. Une aldéhyde : l'éthanol $\text{CH}_3 - \text{CHO}$.

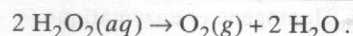
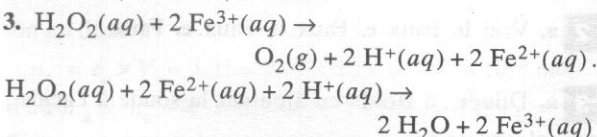


b. Catalyseur.

c. Sélectivité du catalyseur.

13 1. Espèce qui augmente la vitesse d'une réaction sans figurer dans l'équation de la réaction et sans modifier l'état d'équilibre du système.

2. a. 1 et 3 ; b. 2 et 7 ; c. 4 et 5.



14 a. $\text{I}^-(aq)$; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(aq)$.

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

c. (2) + (3) = (1). La transformation associée à (1) est lente alors que les transformations associées à (2) et à (3) sont rapides : les ions $\text{Fe}^{2+}(aq)$ ou $\text{Fe}^{3+}(aq)$ catalysent la réaction (1).

d. Répartir dans trois béchers le même mélange $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(aq) + 2 \text{I}^-(aq)$. Ajouter simultanément 2 gouttes de la solution de FeCl_3 dans le bécher 2 et 10 gouttes dans le bécher 3. Observer le brunissement plus rapide dû au diiode dans l'ordre $3 > 2 > 1$.

15 1. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(aq) + 2 \text{Br}^-(aq) \rightarrow$

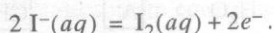
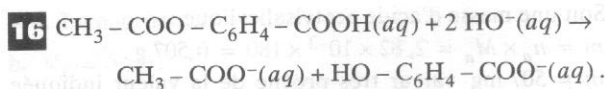
$2 \text{SO}_4^{2-}(aq) + \text{Br}_2(aq)$ (1)
(couleur rouge orangé du dibrome).

2. a. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(aq) + 2 \text{Co}^{2+}(aq) \rightarrow$

$2 \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2 \text{Co}^{3+}(aq)$ (2).
 $2 \text{Co}^{3+}(aq) + 2 \text{Br}^-(aq) \rightarrow 2 \text{Co}^{2+}(aq) + \text{Br}_2(aq)$ (3).

b. (2) + (3) = (1). Si la transformation (1) est lente alors que les transformations (2) et (3) sont rapides ; les ions $\text{Co}^{2+}(aq)$ ou $\text{Co}^{3+}(aq)$ sont susceptibles de catalyser la réaction (1).

c. Les transformations mettant en jeu les ions du cobalt doivent être plus rapides que la transformation associée à la réaction (1).



b. Oui, car les ions H_3O^+ sont consommés par la première demi-équation et la seconde n'en produit pas.

c. $n_{\text{I}^-}^\circ = [\text{I}^-] \times V_1 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$

$n_{\text{H}_2\text{O}_2}^\circ = [\text{H}_2\text{O}_2] \times V_2 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}.$

$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V_3 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}.$

Le réactif limitant est l'eau oxygénée.

d. Une mole H_2O_2 conduisant à 1,0 mol de diiode, l'avancement maximal est $x_{\text{max}} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}.$

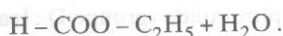
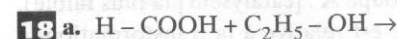
Le volume total étant $V = 30 \text{ mL}$ soit $3,0 \times 10^{-2} \text{ L}$, on

a $[\text{I}_2]_{\text{max}} = \frac{x_{\text{max}}}{V} = 6,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$

2. a. On détermine le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point O(0, 0) par exemple à partir des coordonnées du point P (300 s ; $6,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

$v_t = 0 = \frac{6,6 \times 10^{-3} - 0}{300 - 0} = 2,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \text{ s}^{-1}.$

b. La courbe relative à la réaction catalysée se situe au-dessus de la courbe précédente. Issue du point O(0, 0), elle admet la même asymptote horizontale correspondant à $[\text{I}_2]_{\text{max}} = 6,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$



b. La courbe 2 se situe au-dessus de la courbe 1.

c. On détermine graphiquement (par le coefficient directeur de la tangente à chaque courbe au point d'abscisse 150) :

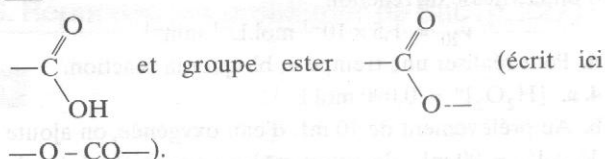
$v_1 = 3,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

et $v_2 = 4,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ s}^{-1}.$

Les ions $\text{H}^+(aq)$ catalysent la réaction.

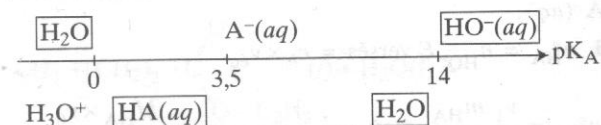
d. La vitesse diminue au cours de la transformation car la concentration des réactifs diminue.

19 1. 2 groupes caractéristiques : groupe carboxyle

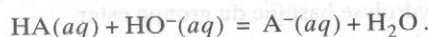


2. $c_{th} = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V} = \frac{0,5}{180 \times 0,5} = 5,56 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$

3. a.



La réaction de l'acide le plus fort avec la base la plus forte a pour équation :



b. $K = 10^{\text{pK}_{\text{A}_2} - \text{pK}_{\text{A}_1}} = 10^{14 - 3,5} = 3,2 \times 10^{10}.$

La transformation correspondante est quasi totale ce qui justifie son utilisation pour un titrage.

c. pH_E est basique car l'ion acétylsalicylate $\text{A}^-(aq)$ est une base faible.

d. À l'équivalence $n_{\text{HO}^- \text{ ajoutés}} = n_{\text{HA}}^\circ.$

$c_{\text{exp}} \times V_{\text{HA}} = c_{b_E} \times V_{b_E}$

d'où

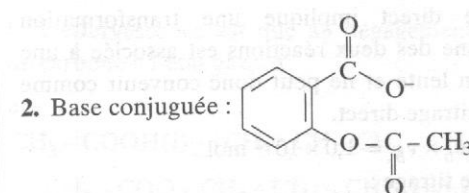
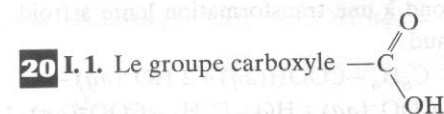
$c_{\text{exp}} = \frac{5,0 \times 10^{-2} \times 10,9 \times 10^{-3}}{0,1} = 5,45 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$

$c_{\text{exp}} < c_{th}$. Mais la différence est faible :

$\frac{\Delta c}{c_{\text{exp}}} = \frac{5,56 - 5,45}{5,45} \approx 2\%.$

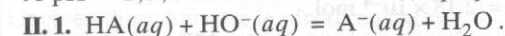
La différence observée peut provenir d'une légère erreur sur la concentration de la solution titrée de soude qui serait légèrement supérieure à celle indiquée.

e. Il faut opérer rapidement et à froid pour éviter l'hydrolyse basique du groupe ester.



3. HA prédomine 3,6 A⁻ prédomine → pH

À pH = 2,8, c'est la forme acide HA qui prédomine.



2. $K = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] \times [\text{HO}^-]} =$

$\frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \times \frac{1}{[\text{HO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{\text{A}}}{K_e}.$

$K = 10^{\text{pK}_e - \text{pK}_A} = 2,5 \times 10^{10}.$

La transformation est totale puisque K est très grand.

3. a. Une pipette jaugée de 10,0 mL.

b. La méthode des tangentes parallèles conduit à

$v_{\text{eq}} = 11,2 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 7,5.$

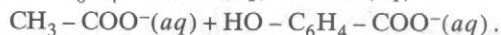
c. À l'équivalence, on a une solution de la base $A^-(aq)$.

d. $n_{HA}^0 = n_{HO^-} - E \text{ versés} = c_b \times v_{\text{éq.}}$

$$n_{HA}^0 = \frac{v_1}{v_0} \frac{m_{HA}}{M_{HA}} \text{ d'où } m_{HA} = c_b \times v_{\text{éq.}} \times \frac{M_{HA} \times v_0}{v_1}$$

$m_{HA} = 0,504 \text{ g}$ soit 504 mg .

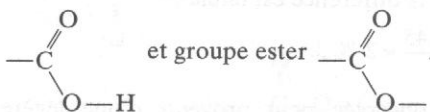
4. a. L'hydrolyse basique du groupe ester.



b. Pour éviter cette réaction, il faut ajouter rapidement la solution de soude diluée à froid et veiller à ce que les ions HO^- ne soient pas en excès.

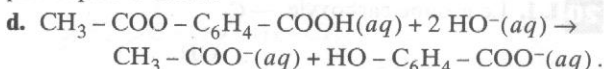
c. Un titrage colorimétrique est préférable car il peut être conduit plus rapidement qu'un titrage pH-métrique. On prendra un indicateur coloré qui ne vire pas en milieu trop basique, donc de préférence le bleu de bromothymol (virage au bleu à $\text{pH} = 7,6$) plutôt que la phénolphthaléine.

21 1. a. Groupe carboxyle (acide carboxylique)



b. Une réaction acido-basique portant sur le groupe carboxyle et une réaction d'hydrolyse basique portant sur le groupe ester.

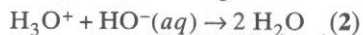
c. La réaction acido-basique correspond à une transformation extrêmement rapide. La réaction d'hydrolyse basique correspond à une transformation lente à froid plus rapide à chaud.



e. Un titrage direct implique une transformation rapide : ici l'une des deux réactions est associée à une transformation lente et ne peut donc convenir comme support d'un titrage direct.

2. a. $n_{\text{HO}^-}^0 = c_b \times v_b = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}.$

b. Réaction de titrage :



$$n_{\text{HO}^- \text{ titrés}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ versés}} = c_A \times v_{A_E}$$

$$n_{\text{HO}^- \text{ titrés}} = 2,18 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

c. Dans la prise d'essai titrée de $10,0 \text{ mL}$ il restait $2,18 \times 10^{-4} \text{ mol}$ d'ions HO^- . Dans la solution S d'un volume de 200 mL , il en restait 20 fois plus soit $4,36 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

On a donc $n_{\text{HO}^- \text{ excès}} = 4,36 \times 10^{-3} \text{ mol}.$

d. $n_{\text{HO}^- \text{ consommés}} = n_{\text{HO}^-}^0 - n_{\text{HO}^- \text{ excès}}$
 $= 5,64 \times 10^{-3} \text{ mol}.$

Or, $n_a = \frac{n_{\text{OH}^- \text{ consommés}}}{2}$

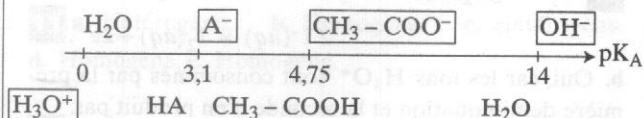
$$n_a = 2,82 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Soit une masse d'acide acétylsalicylique :

$$m = n_a \times M_a = 2,82 \times 10^{-3} \times 180 = 0,507 \text{ g}.$$

$m = 507 \text{ mg}$ valeur très proche de la valeur indiquée de 500 mg .

3. a.



b. Les espèces présentes dans l'état initial sont encadrées : Les réactions qui présentent les constantes d'équilibre les plus grandes sont dans l'ordre des K décroissants :

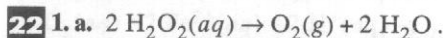
$$\text{H}_3\text{O}^+ \text{ avec } \text{HO}^-(aq), K_1 = 10^{14}.$$

$$\text{H}_3\text{O}^+ \text{ avec } \text{CH}_3 - \text{COO}^-(aq),$$

$$K_2 = 10^{4,75} = 5,6 \times 10^4$$

$$\text{H}_3\text{O}^+ \text{ avec } \text{A}^- \text{ (ion salicylate)} K_3 = 10^{3,1} = 1,3 \times 10^3.$$

Les deux premières transformations sont quasi totales (la 1^{re} est quantitative) mais si on veille à ce que le pH ne tombe pas en dessous de 7 (pH_E pour le titrage des ions HO^- par les ions H_3O^+), l'espèce $\text{CH}_3 - \text{COO}^-$ reste très fortement prédominante par rapport à $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ et ne consomme pas d'ions H_3O^+ . Dès lors le titrage est validé.



b. Accroître la vitesse de réaction sans modifier l'état d'équilibre.

2. a. La concentration plus grande du catalyseur.

b. Il s'agit d'une transformation lente qui est soumise à une catalyse homogène.

3. a. La courbe supérieure correspond à la transformation la plus lente (groupe A : [catalyseur] la plus faible). La courbe inférieure est relative à la transformation la plus rapide (groupe D : [catalyseur] la plus grande).

La courbe médiane correspond au groupe B.

b. Calcul de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ dans le cas du groupe C :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \times V_3 \text{ d'où le tableau :}$$

$t(\text{min})$	0	10	20	30	45	60
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol.L ⁻¹)	90,0	32,5	15,0	7,00	2,50	1,50

La courbe correspondante s'intercale entre la courbe B et la courbe D.

c. Le coefficient directeur de la tangente à la courbe B au point P d'abscisse $t = 20 \text{ min}$ est

$$p = \frac{0 - 0,055}{37 - 0} = -1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

d'où la vitesse de réaction

$$v_{20} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}.$$

d. Pour réaliser une trempe et bloquer la réaction.

4. a. $[\text{H}_2\text{O}_2]^0 = 0,090 \text{ mol.L}^{-1}.$

b. Au prélèvement de 10 mL d'eau oxygénée, on ajoute $V_1 + V_2 = 90 \text{ mL}$ de solution. Le volume total est de 100 mL : l'eau oxygénée a été diluée 10 fois.
 $c = 10[\text{H}_2\text{O}_2]^0 = 0,9 \text{ mol.L}^{-1}.$

5. a. La courbe C.

b. $V_2 = 3 \text{ mL}$.

23 1. L'ion $\text{MnO}_4^-(aq)$ qui confère une coloration violette à la solution ; sa concentration reste constante au cours du temps.

$$A = k[\text{MnO}_4^-]$$

$$[\text{MnO}_4^-]^\circ = \frac{n}{V} = \frac{c_0 \times V_0}{V} = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{d'où } k = \frac{A^\circ}{[\text{MnO}_4^-]^\circ} = 2,25 \times 10^3.$$

2. L'ion $\text{MnO}_4^-(aq)$ dont la concentration diminue au cours du temps.

3. a. $v_t = \frac{1}{V} \left(\frac{dx}{dt} \right)_t$ où x est l'avancement de la réaction.

$$\text{b. } v_t = \frac{d\left(\frac{x}{V}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{[\text{MnO}_4^-]^\circ - [\text{MnO}_4^-]}{2}\right)}{dt}$$

$$v_t = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt}.$$

$$\text{Or } [\text{MnO}_4^-] = \frac{A}{k} \text{ d'où } v = -\frac{1}{2k} \frac{dA}{dt} = \frac{X}{200k}$$

$$\text{soit } X = 200kv = 4,5 \times 10^5 v.$$

c. Tracer la tangente à la courbe au point d'abscisse t considérée. Déterminer son coefficient directeur en min^{-1} . $\left(p = \frac{dA}{dt}\right)$. Multiplier par -100 pour obtenir X .

Pour $t = 150 \text{ s} = 2,5 \text{ min}$,

$$p = \frac{0,82 - 1,80}{\frac{350 - 100}{60}} = -0,235 \text{ min}^{-1}$$

$$\text{d'où } X = -100p = 23,5 \text{ min}^{-1}.$$

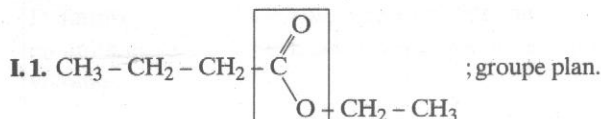
d. v croît au cours du temps jusqu'à 230 s puis décroît ensuite jusqu'à s'annuler pratiquement au-delà de 300 s.

4. a. Augmenter la vitesse de réaction.

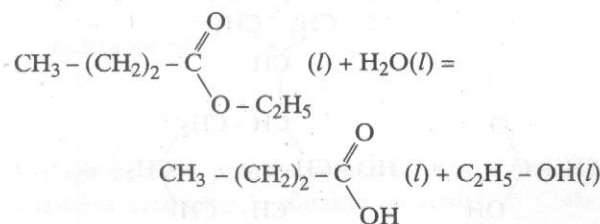
b. La concentration des réactifs qui décroît au cours du temps et dont l'influence finit par l'emporter au-delà de 230 s.

6. Réponses aux problèmes de Bac (p. 327)

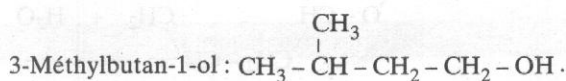
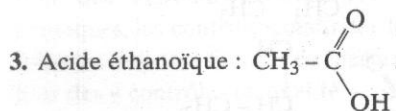
1



2. Hydrolyse.



La transformation correspondante est lente et limitée.



II. 1. a. Accroître la vitesse de réaction.

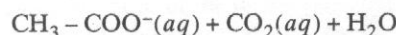
b. Opérer à température plus élevée sans perte de matière volatile.

c. Montage 4 : l'eau de refroidissement doit arriver par le bas du réfrigérant (ce qui élimine le montage 5).

Les montages 1, 2, 6 et 7 correspondent à des distillations ; les vapeurs ne sont pas condensées dans le montage 3.

2. Voir schéma de l'exercice 22 du chapitre 14 ; l'ester moins dense que l'eau constitue la phase supérieure (avec l'alcool n'ayant pas réagi également moins dense que l'eau).

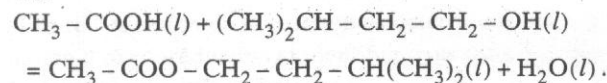
3. a. $\text{HCO}_3^-(aq) + \text{CH}_3 - \text{COOH}(aq) =$



puis $\text{CO}_2(aq) = \text{CO}_2(g)$.

b. L'effervescence est due au dégagement de dioxyde de carbone à l'état gazeux.

4. a.



$$\text{b. } n_{\text{acide}} = \frac{p \times V}{M} = 0,40 \text{ mol}, n_{\text{alcool}} = \frac{m'}{M'} = 0,10 \text{ mol}.$$

L'acide éthanoïque est le réactif en excès.

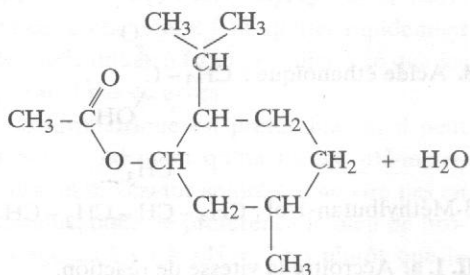
$$\text{c. } \eta = \frac{n_{\text{ester}}^{\text{ef}}}{n_{\text{ester}}^{\text{th}}} = \frac{m_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}} \times \frac{1}{n_{\text{alcool}}} = 0,8 \quad \eta = 80 \%$$

2

I. 1. a. Groupe hydroxyle (famille des alcools).

b. Solide puisque le menthol fond à 41°C .

2. a. La réaction est associée à une transformation lente et limitée.

$$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} + \text{HO}-\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} =$$


$$n_2 = \frac{\rho \cdot V}{M_2} = 1,75 \times 10^{-1} \text{ mol.}$$

$$\text{b. } m_{\text{ester}}^{\text{th}} = n_1 \times M_{\text{ester}} = 12,7 \text{ g.}$$

III. 1. Ampoule à décanter.

Le dioxyde de carbone est responsable de l'effervescence.

3. $\eta = \frac{m_{\text{ester}}^{\text{ef}}}{m_{\text{ester}}^{\text{th}}} = 0,64$ soit $\eta = 64 \%$.

Programme

(Extrait du B.O.E.N. hors série n° 4 du 30 août 2001)

Introduction : les questions qui se posent au chimiste (1 HCE)

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.

Contenus	Compétences exigibles
– 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.	

A – La transformation d'un système chimique est-elle toujours rapide ? (2 TP, 9 HCE)

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 de 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

Il s'agit de 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 ».

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. 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. Ces courbes sont utilisées pour évaluer la vitesse de réaction au cours de la transformation. A cette transformation est associée un temps de demi-réaction qui contraint le choix de la technique d'analyse. Les techniques préconisées sont le titrage d'oxydo-réduction et la spectrophotométrie.

Contenus	Compétences exigibles
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.	– 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.
2. Suivi temporel d'une transformation – Tracé des courbes d'évolution de quantité de matière ou de concentration d'une espèce l'avancement de la réaction au cours du temps : utilisation du tableau descriptif d'évolution du système chimique, exploitation des expériences. – Vitesse de réaction : Définition de la vitesse volumique de réaction exprimée en unité de quantité de matière par unité de temps et de volume.	– Justifier les différentes opérations réalisées lors du suivi de l'évolution temporelle d'un système ; exploiter les résultats expérimentaux. – Définir l'équivalence lors d'un titrage et en déduire la quantité de matière de réactif titré. – 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.

$V = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ où x 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 $t_{1/2}$. – Une nouvelle technique d'analyse, la spectrophotométrie : L'absorbance A , grandeur mesurée par le spectrophotomètre. Relation entre l'absorbance 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.	– Savoir que la vitesse de réaction augmente en général avec la concentration des réactifs et avec la température. – Interpréter qualitativement la variation de la vitesse de réaction à l'aide d'une des courbes d'évolution tracées. – Connaître la définition du temps de demi-réaction $t_{1/2}$. – Déterminer le temps de demi-réaction à l'aide de données expérimentales ou en exploitant des résultats expérimentaux*. – Savoir utiliser, à une longueur d'onde donnée, la relation entre la concentration d'une espèce colorée en solution et l'absorbance.
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.	

B – La transformation d'un système chimique est-elle toujours totale ? (4 TP, 9 HCE)

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.

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 de ces 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.

Des applications sont développées sur des produits de la vie courante : titrages par pH-métrie, conductimétrie ou spectrophotométrie.

Contenus	Compétences exigibles
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 : $\tau = x_{\text{final}}/x_{\text{maximal}}$. – 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.	– Définir un acide ou une base selon Bronsted. – Écrire l'équation de la réaction associée à 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.

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 une température donnée.
- Influence de l'état initial d'un système sur le taux d'avancement final d'une réaction.

- Utiliser la relation liant la conductance G aux concentrations molaires effectives $[X_i]$ des ions X_i 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 d'un système, $Q_{r,eq}$, 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.

3. Transformation 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.
 - 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.

- 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
- À partir de la concentration molaire des ions H_3O^+ ou OH^- , 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.
- 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.

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 TP, 9 HCE)

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 sur 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.

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 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.

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 un lien avec les sciences de la vie.

Contenus	Compétences exigibles
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.	– 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'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.
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 l'évolution spontanée, la valeur du quotient de réaction tend vers la constante d'équilibre. La pile à l'équilibre « pile usée » : quantité d'électricité maximale 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.	– 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 quantités de matière des espèces formées ou consommées à l'intensité du courant et à la durée de la transformation, dans une pile et lors d'une électrolyse.
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.	– 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).

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 TP, 7 HCE)

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 chimi-

ques dans les milieux biologiques ; l'élève découvre que ces systèmes obéissent aussi aux lois physico-chimiques.

Contenus	Compétences exigibles
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 – Hydrolyse d'un ester, écriture de l'équation de la réaction correspondante. – Mise en évidence expérimentale d'un état d'équilibre lors des transformations faisant intervenir des réactions d'estérification et d'hydrolyse. – Définition du rendement d'une transformation. – Définition d'un catalyseur. – Contrôle de la vitesse de réaction : température et catalyseur. – Contrôle de l'état final d'un système : excès d'un réactif ou élimination d'un produit.	– Reconnaître dans la formule d'une espèce chimique organique les groupes caractéristiques. – 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. – 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 la 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.
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.	– Calculer le rendement d'une transformation. – <i>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,</i> – <i>Respecter les consignes de sécurité.</i> – 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.

