

Collection Tomasino

# Chimie

Term

obligatoire

NATHAN

## Crédits photographiques

9 : BSIP ; 10 : bas (D) Roger Viollet ; 10 : bas (G) Roger Viollet ; 10 : (HT) AFP ; 11 : bas Archives Nathan ; 11 : (HT) COSMOS ; 11 : (M) HOAQUI ; 12 : bas (D) Archives Nathan ; 12 : bas (G) REA ; 12 : (HT) JERRICAN/Chandelle ; 12 : (M) Archives Nathan ; 12 : (M) (D) Archives Nathan ; 12 : (M) (G) Archives Nathan ; 13 : bas REA ; 13 : (M) REA ; 14 : Archives Nathan ; 16 : IFP ; 17 : REA ; 18 : REA ; 23 : (M) Archives Nathan ; 27 : REA ; 29 : SIPA PRESS ; 30 : Archives Nathan ; 31 : Archives Nathan ; 32 : bas Archives Nathan ; 32 : (HT) Archives Nathan ; 32 : (M) COSMOS ; 33 : Archives Nathan ; 34 : Archives Nathan ; 35 : Archives Nathan ; 36 : bas Archives Nathan ; 36 : (HT) JERRICAN ; 36 : (M) COSMOS ; 39 : Archives Nathan ; 40 : Archives Nathan ; 43 : Archives Nathan ; 44 : Archives Nathan ; 45 : Archives Nathan ; 47 : JERRICAN ; 48 : Archives Nathan ; 50 : Archives Nathan ; 51 : Archives Nathan ; 55 : Archives Nathan ; 58 : Archives Nathan ; 62 : Archives Nathan ; 65 : Archives Nathan ; 66 : bas Archives Nathan ; 66 : (HT) (G) AKG Paris ; 66 : (M) HOAQUI ; 67 : Archives Nathan ; 68 : Archives ; 69 : Archives Nathan ; 76 : Archives Nathan ; 83 : ARCHIPRESS ; 85 : Leybold ; 93 : HOAQUI ; 95 : JACANA/HOAQUI ; 96 : Archives Nathan ; 97 : (DR) ; 98 : bas Archives Nathan ; 98 : (HT) (D) (DR) ; 99 : Archives Nathan ; 101 : Archives Nathan ; 104 : Archives Nathan ; 105 : bas JERRICAN ; 111 : AKG Paris ; 112 : Archives Nathan ; 114 : Archives Nathan ; 115 : Archives Nathan ; 119 : Archives Nathan ; 121 : COSMOS ; 127 : COSMOS ; 129 : bas Archives Nathan ; 129 : (HT) HOAQUI ; 137 : Archives Nathan ; 140 : Archives Nathan ; 147 : COSMOS ; 148 : bas Archives Nathan ; 148 : (HT) AKG Paris ; 149 : Archives Nathan ; 152 : Archives Nathan ; 156 : Archives Nathan ; 160 : Archives Nathan ; 161 : Archives Nathan ; 171 : HOAQUI ; 173 : AKG Paris ; 174 : Archives Nathan ; 176 : Archives Nathan ; 177 : Archives Nathan ; 181 : Archives Nathan ; 184 : Archives Nathan ; 191 : Archives Nathan ; 192 : Archives Nathan ; 193 : AKG Paris ; 194 : bas Archives Nathan ; 194 : (HT) (G) AKG Paris ; 194 : (HT) (M) AKG Paris ; 194 : (HT) (D) (DR) ; 195 : Archives Nathan ; 196 : Archives Nathan ; 197 : Archives Nathan ; 201 : Archives Nathan ; 202 : bas (D) CNAM Musée des Arts et Métiers ; 202 : bas (G) COSMOS ; 202 : (M) (G) AKG Paris ; 203 : AKG Paris ; 209 : Swatch France ; 210 : bas Archives Nathan ; 210 : (HT) (D) KHARBINE/ TAPABOR ; 210 : (HT) (G) (DR) ; 211 : Archives Nathan ; 212 : Archives Nathan ; 216 : Archives Nathan ; 218 : Archives Nathan ; 225 : DAGLI ORTI G. ; 226 : bas JACANA/HOAQUI ; 226 : (HT) (D) AKG Paris ; 226 : (HT) (G) AKG Paris ; 227 : Archives Nathan ; 229 : Archives Nathan ; 231 : (M) AKG Paris ; 232 : Archives Nathan ; 234 : Archives Nathan ; 235 : REA ; 236 : Archives Nathan ; 241 : COSMOS ; 245 : COSMOS ; 247 : VANDYSTADT ; 249 : Archives Nathan ; 250 : Archives Nathan ; 251 : Archives Nathan ; 253 : Archives Nathan ; 257 : bas REA ; 257 : (HT) JERRICAN ; 263 : GETTY IMAGES France ; 264 : AKG Paris ; 274 : AKG Paris ; 283 : COSMOS ; 284 : Archives Nathan ; 286 : Archives Nathan ; 287 : Archives Nathan ; 289 : Archives Nathan ; 290 : Archives Nathan ; 291 : Archives Nathan ; 296 : (HT) (G) AKG Paris ; 296 : (HT) (D) GETTY IMAGES France ; 297 : Archives Nathan ; 305 : CNRS/ibs ; 306 : AKG Paris ; 307 : Archives Nathan ; 308 : Archives Nathan ; 310 : Archives Nathan ; 311 : Archives Nathan ; 312 : Archives Nathan ; 314 (HT) IFP ; 314 : bas CNRS ; 315 : bas REA ; 315 : (HT) REA ; 318 : (DR) ; 332 : Archives Nathan ; 333 : Archives Nathan ; 336 : Archives Nathan ; 337 : Archives Nathan ; 338 : Archives Nathan.

**Édition :** Gwenn Alvarez

**Conception graphique et couverture :** Marc & Yvette

**Mise en pages :** Alinéa / I.G.S.-Charente Photogravure

**Schémas :** Laurent Blondel

**Photographies d'expérience :** Frédéric Hanoteau

**Iconographie :** Martine Perrin-Jacquet

**Photocomposition - photogravure :** I.G.S.-Charente Photogravure

Les photographies de ce livre ont été réalisées dans les laboratoires du lycée Fénélon à Paris dont nous tenons à remercier le proviseur, Madame Valette.

Avec la collaboration de Madame Nicole Dussieux et Monsieur Jean-Louis Jamot.

© Nathan 2002

9, rue Méchain 75014 PARIS

ISBN : 209-172067-4



"Le photocopillage, c'est l'usage abusif et collectif de la photocopie sans autorisation des auteurs et des éditeurs. Largement répandu dans les établissements d'enseignement, le photocopillage menace l'avenir du livre, car il met en danger son équilibre économique. Il prive les auteurs d'une juste rémunération. En dehors de l'usage privé du copiste, toute reproduction totale ou partielle de cet ouvrage est interdite."

# Avant-propos

Ce manuel de chimie est conforme à la lettre et à l'esprit des nouveaux programmes de la classe de Terminale S entrant en vigueur à la rentrée de septembre 2002 (BO hors série n° 4 du 30 août 2001). Le projet mis en œuvre est différent de ceux de Seconde et de Pre-

mière S : « En classe de Terminale, les transformations chimiques sont abordées dans leur généralité. Dans toute application pratique de la chimie (...), la question de l'état final d'une transformation et du temps caractéristique d'accès à cet état final est cruciale ».

## CONCEPTION DU MANUEL

### ■ Une rubrique Découvrir et Réfléchir

Elle présente les phénomènes, décrit l'évolution historique des connaissances, conduit à une recherche sur Internet, propose quelques activités expérimentales simples...

### ■ Un cours simple mais complet

Dans la rédaction de ce manuel, les auteurs se sont « concentrés » sur les **contenus** du programme et ils ont présenté toutes les notions nécessaires aux **compétences et savoir-faire exigibles**.

Tout le programme est donc traité, mais sans dépasser les notions qui peuvent être exigées.

### ■ Un livre à caractère expérimental

À chaque fois que cela est possible, les notions fondamentales du cours sont introduites à partir d'une **Expérience** (expérience de cours qui pourra être réalisée par le professeur ou expérience délicate à mener présentée sous forme de photographies). L'étude de

cette expérience doit amener les élèves à mettre en évidence les paramètres à considérer ou les relations qui les lient...

Le travail expérimental des élèves a été largement pris en compte ; chaque chapitre comporte au moins une page d'**Activité expérimentale** où sont présentées des manipulations originales et d'autres plus classiques, sous une forme directement utilisable par les élèves en séance de TP.




### ■ Un livre pour l'élève

Ce livre a été conçu pour apporter à l'élève de Terminale S une aide dans son travail de préparation au baccalauréat.

Il y trouvera un cours simple et structuré lui permettant de faire le point sur les connaissances à acquérir. Il pourra s'aider des **Exercices résolus** placés dans le cours ou avant les pages **Exercices** qui sont conçus pour lui apprendre les méthodes de raisonnement et de calcul utilisées en chimie.

Enfin, l'élève dispose, pour s'entraîner, d'un large choix d'exercices dont il trouvera les résultats en fin d'ouvrage pour une sélection de ceux qui ont une difficulté moyenne.

## STRUCTURE D'UN CHAPITRE

- Une page d'ouverture avec photo d'appel, destinée à éveiller la curiosité, la liste des **objectifs** et le plan du chapitre.
- Une ou deux pages de la rubrique **Découvrir et réfléchir** servant d'introduction au chapitre.
- Un **cours simple et concis** se terminant par la rubrique **L'essentiel** qui regroupe en une page les résultats fondamentaux exigibles.
- Une page **Activité expérimentale** présentant des réflexions préalables et un protocole pour les manipulations à réaliser ainsi que des questions d'analyse et de synthèse.
- Une ou deux pages d'**Étude de documents** présentant des articles historiques ou d'actualité, là encore, pour éveiller la curiosité. Une série de questions peut être utilisée pour contrôler la compréhension du texte.
- Une page **Exercice résolu** et commenté comportant, souvent, une **Méthode**, destinée à faire acquérir les modes de réflexion et de résolution des Sciences Physiques.
- Des **exercices** nombreux, classés par difficulté : ,  ou  et répartis en quatre catégories :
  - **Contrôle des connaissances** : exercices simples essentiellement destinés à l'élève pour le contrôle immédiat de ses connaissances ;
  - **Application des connaissances** : exercices en relation directe avec le cours pouvant être utilisés comme exercices en classe ou exercices à chercher à la maison ;

- **Problèmes de synthèse** : problèmes plus complexes nécessitant une bonne connaissance du cours et des qualités de réflexion. Les problèmes posés au baccalauréat ou de type baccalauréat sont indiqués par un logo.
- **Pour aller plus loin** : problèmes nécessitant une réflexion plus élaborée.

### ■ Outils complémentaires

- Les résultats des exercices de la première rubrique figurent dans le manuel, à la fin du livre, ainsi que les résultats des exercices de la deuxième rubrique marqués d'un numéro sur fond vert.
- Des pages de **Savoir-faire expérimental**, présentent, à la fin du livre, un bilan à propos de notions fondamentales utilisées dans une partie ou dans la totalité du livre.
- Un **Lexique** permet de retrouver rapidement la signification des **Mots-Clés**.

*Nous souhaitons que ce livre, conçu pour l'élève de Terminale S, constitue également un outil de travail efficace pour nos collègues professeurs. Les remarques et critiques que ceux-ci voudront nous faire parvenir seront toujours accueillies avec intérêt.*

# Sommaire

<b>1. Les questions qui se posent au chimiste</b> .....	9
<b>DOC</b> La dioxine et les directives SEVESO .....	14
<b>RESOLU</b> .....	19
Exercices .....	21



## PARTIE 1

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

<b>2. Transformations lentes et rapides. Facteurs cinétiques</b> .....	29
<b>EXP</b> Un facteur cinétique: la concentration initiale d'un réactif .....	39
Deux facteurs cinétiques : la concentration initiale des réactifs et la température .....	40
<b>RESOLU</b> .....	41
Exercices .....	43
<b>3. Suivi temporel d'une transformation chimique. Vitesse de réaction</b> .....	47
<b>EXP</b> Suivi d'une réaction par conductimétrie .....	57
Suivi d'une réaction par une méthode chimique ..	58
<b>RESOLU</b> Oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée ....	59
Exercices .....	61
<b>4. La spectrophotométrie</b> .....	65
<b>EXP</b> Titrage d'une solution de chlorure de nickel.....	76
Suivi d'une cinétique chimique par spectrophotométrie.....	77
<b>RESOLU</b> Titrage d'une solution de permanganate de potassium .....	78
Exercices .....	79
<b>5. Interprétation microscopique de la cinétique</b> .....	83
<b>BAI</b> Problèmes de fin de partie .....	91



## PARTIE 2

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

<b>6. Réactions s'effectuant dans les deux sens</b> .....	95
<b>EXP</b> Avancement final de réactions acido-basiques ..	104
<b>DOC</b> La synthèse de l'ammoniac .....	105
<b>RESOLU</b> .....	106
Exercices .....	107
<b>7. État d'équilibre d'un système</b> .....	111
<b>EXP</b> Détermination conductimétrique d'une constante d'équilibre .....	120
<b>DOC</b> L'or peut-il être oxydé ? .....	121
<b>RESOLU</b> Détermination d'une constante d'équilibre .....	122
Exercices .....	123
<b>8. Transformations associées à des réactions acido-basiques</b> .....	127
<b>EXP</b> Étude spectrophotométrique d'un indicateur coloré .....	139
<b>DOC</b> L'aspirine tamponnée effervescente .....	140
<b>RESOLU</b> .....	141
Exercices .....	142
<b>9. Titrages pH-métriques</b> .....	147
<b>EXP</b> Titrage pH-métrique de l'acide éthanoïque contenu dans un vinaigre .....	160
Titrage colorimétrique de l'acide ascorbique contenu dans un comprimé de médicament .....	161
<b>RESOLU</b> Titrage d'un produit de la vie courante .....	162
Exercices .....	163
<b>BAI</b> Problèmes de fin de partie .....	168



### PARTIE 3

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

## 10. Évolution spontanée vers l'état d'équilibre ..... 173

<b>EXP</b>	Réactions mettant en jeu deux couples oxydant/ réducteur du type cation métallique/métal $M^{n+}(aq) / M(s)$ ....	184
<b>DOC</b>	Le procédé qui mettra fin aux pluies acides .....	185
<b>RÉSOLU</b>	.....	186
Exercices	.....	188

## 11. Les piles, fonctionnement en générateur électrique ..... 193

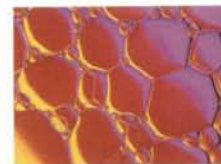
<b>EXP</b>	Comparaison du pouvoir réducteur de quelques métaux à l'aide de piles électrochimiques .....	201
<b>DOC</b>	La pile ou l'autre face de l'électricité.....	185
<b>RÉSOLU</b>	Étude d'une pile électrochimique .....	204
Exercices	.....	205

## 12. Les piles, grandeurs caractéristiques et exemples ..... 209

<b>EXP</b>	Quels facteurs peuvent influencer sur la fém d'une pile ? .....	218
<b>DOC</b>	Le plein d'hydrogène, s'il vous plaît ! .....	219
<b>RÉSOLU</b>	Étude d'une pile électrochimique .....	220
Exercices	.....	221

## 13. Transformations forcées. L'électrolyse ..... 225

<b>EXP</b>	Électrozingage d'une pièce de fer .....	234
<b>DOC</b>	L'accumulateur au plomb.....	235
<b>RÉSOLU</b>	Dépôt électrolytique d'étain .....	236
Exercices	.....	237
<b>BAL</b>	Problèmes de fin de partie .....	241



### PARTIE 4

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

## 14. Les réactions d'estérification et d'hydrolyse ..... 247

<b>EXP</b>	État d'équilibre commun aux réactions d'estérification et d'hydrolyse .....	256
<b>DOC</b>	Le Diester, un ester utilisé comme carburant ....	257
<b>RÉSOLU</b>	.....	258
Exercices	.....	259

## 15. L'état d'équilibre commun aux réactions d'estérification et d'hydrolyse ..... 263

<b>EXP</b>	Préparation d'un arôme alimentaire .....	273
<b>DOC</b>	« Recherche sur les affinités. » .....	274
<b>RÉSOLU</b>	Étude d'une réaction d'estérification .....	275
Exercices	.....	277

## 16. Contrôle de l'évolution de systèmes chimiques par changement de réactif ..... 283

<b>EXP</b>	Synthèse de l'aspirine .....	294
	Saponification d'une huile .....	295
<b>DOC</b>	L'analyse des corps gras par Chevreul.....	296
<b>RÉSOLU</b>	Préparation de l'aspirine.....	297
Exercices	.....	298

## 17. Contrôle de l'évolution de systèmes chimiques. La catalyse ..... 305

<b>EXP</b>	Contrôle de qualité sur l'aspirine .....	317
<b>DOC</b>	Phénomènes catalytiques .....	318
<b>RÉSOLU</b>	.....	319
Exercices	.....	320
<b>BAL</b>	Problèmes de fin de partie .....	327

Savoir-faire expérimental .....	329
• Les chiffres significatifs .....	329
• La précision des mesures .....	330
• La sécurité en chimie. Verrerie en chimie.....	331
• Le conductimètre .....	332
• Le pH-mètre .....	333
• Le spectrophotomètre .....	334
• Séparer un liquide et un solide .....	336
• La distillation fractionnée .....	337
• Le chauffage à reflux. L'extraction par solvant .....	338
• Effectuer une chromatographie sur couche mince .....	339
• Reconnaître la famille d'un composé organique.	
Mise en évidence des groupes caractéristiques.....	340
• Calculs mettant en jeu les quantités de matière .....	341
• Écrire et exploiter l'équation d'une réaction .....	342
• Étudier une transformation en utilisant la grandeur avancement $x$ .....	343

Réponses aux exercices .....	344
------------------------------	-----

Lexique .....	348
---------------	-----

Index .....	352
-------------	-----

# Programme officiel de Terminale S

D'après le BO Hors Série n° 4 du 30 août 2001

## Introduction : les questions qui se posent au chimiste

(1 HCE)\*

- 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)

### 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.

### 2. Suivi temporel d'une transformation

- Tracé des courbes d'évolution de quantité de matière ou de concentration d'une espèce et de l'avancement de la réaction au cours du temps : utilisation du tableau descriptif d'évolution du système chimique, exploitation des expériences.
- Vitesse de réaction :

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

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

et  $V$  le volume de la solution.

Évolution de la vitesse de réaction au cours du temps.

- Temps de demi-réaction noté  $t_{1/2}$  :  
Définition et méthodes de détermination.  
Choix d'une méthode de suivi de la transformation selon la valeur de  $t_{1/2}$ .
- 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 longueur de solution traversée donnée.  
Suivi de la cinétique d'une transformation chimique par spectrophotométrie.

### 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)

### 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.

### 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  $Q_r^{\text{ég}}$ .

- 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.

### 3. Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

- Autoprotolyse de l'eau ; constante d'équilibre appelée produit ionique de l'eau, notée  $K_e$  et  $pK_e$ .
- Échelle de pH : solution acide, basique et neutre.
- Constante d'acidité, notée  $K_A$  et  $pK_A$ .
- Comparaison du comportement en solution, à concentration identique, des acides entre eux et des bases entre elles.
- Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique.
- Diagrammes de prédominance et de distribution d'espèces acides et basiques en solution.
- Zone de virage d'un indicateur coloré acido-basique.
- 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.

## 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)

### 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.

### 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 charge, 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 (fém)  $E$  : mesure, polarité des électrodes, sens de circulation du courant (en lien avec le cours de physique).
- Exemple de pile usuelle.

### 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.

## 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)

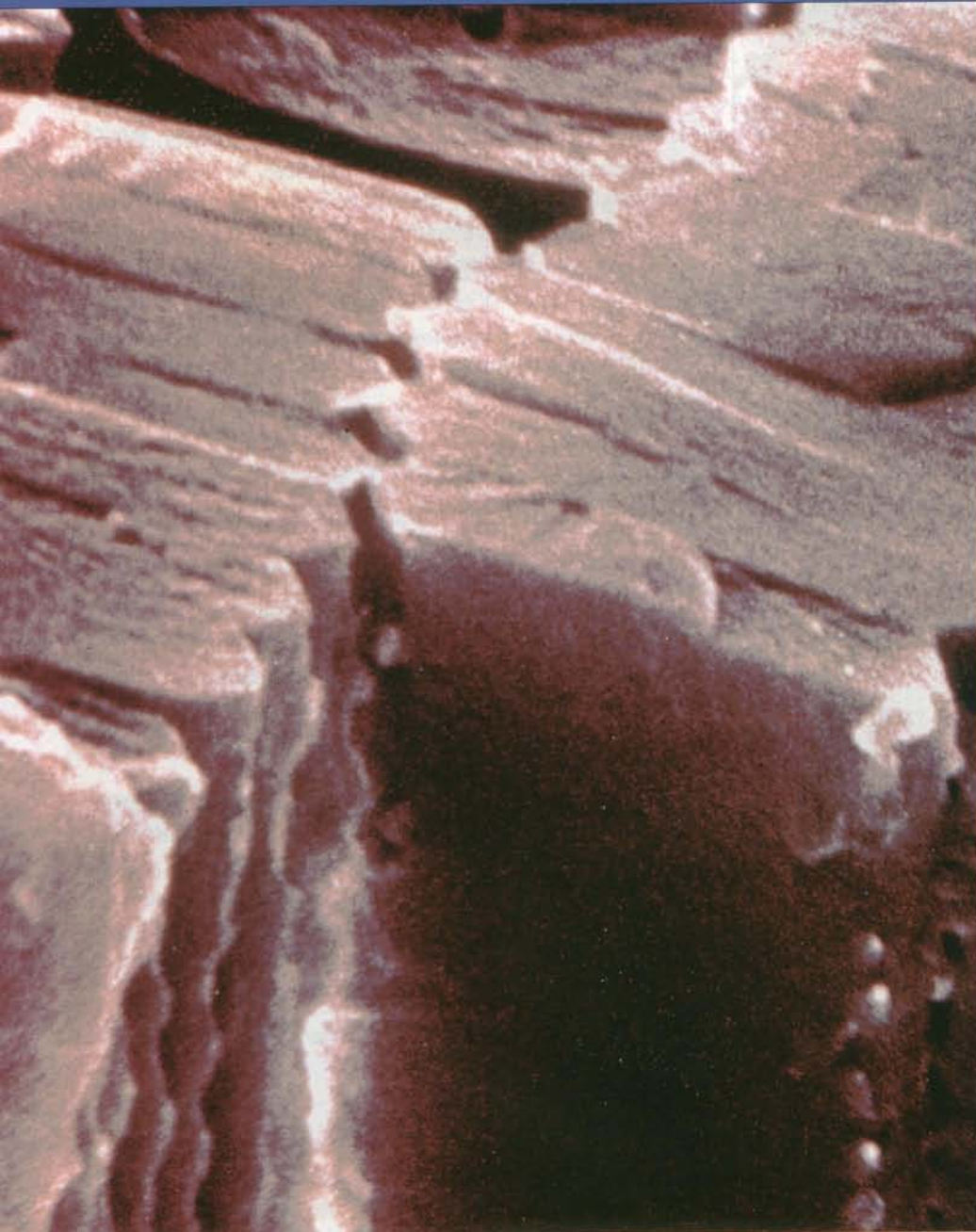
### 1. Les réactions d'estérification et d'hydrolyse

- Formation d'un ester à partir d'un acide et d'un alcool, écriture de l'équation de la réaction correspondante, appelée réaction d'estérification.
- Hydrolyse d'un ester, écriture de l'équation de la réaction correspondante.
- 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.

### 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.

# Les questions qui se posent au chimiste



En ophtalmologie, on utilise des cristallins artificiels en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) (ici, observation au microscope électronique à balayage  $1 \times 3\,000$ ).

« La chimie ne se donne pas en spectacle, mais sans elle, les réalisations que l'on s'accorde à trouver spectaculaires ne pourraient voir le jour » (Jean-Marie Lehn, Prix Nobel de Chimie).

► **À quelles questions le chimiste est-il confronté dans son activité quotidienne ?**

## OBJECTIFS

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

## PLAN DU COURS

- 1 Les activités du chimiste
- 2 Les préoccupations du chimiste

## Qu'est-ce que la chimie ? Une science et un art pour Jean-Marie Lehn, mais aussi un difficile travail de recherche.

### ACTIVITÉ 1

#### La chimie, un art !

« La chimie joue un rôle central, tant par sa place au sein des sciences de la nature et de la connaissance que par son importance économique et son omniprésence dans notre vie quotidienne. Elle ne se donne pas en spectacle, mais sans elle, les réalisations que l'on s'accorde à trouver spectaculaires ne pourraient voir le jour, exploits thérapeutiques, prouesses spatiales, merveilles de la technique, etc.



**Fig. 1** Jean-Marie Lehn, Prix Nobel de Chimie en 1987.

Elle contribue de façon déterminante aux besoins de l'humanité en nourriture et médicaments, en vêtements et habitations, en énergie et matières premières, en transports et communications. Elle fournit des matériaux à la physique et à l'industrie, des modèles et des substrats à la biologie et à la pharmacologie, des propriétés et des procédés aux sciences et aux techniques. Comme l'artiste, le chimiste imprime dans la matière les produits de son imagination créatrice. La pierre, les sons et les mots ne contiennent pas l'œuvre que le sculpteur, le compositeur, l'écrivain en modèlent. De la même manière, le chimiste crée molécules originales, matériaux nouveaux et propriétés inédites à partir des éléments que la nature lui fournit. »

*Liaison, 2 novembre 2000. Extrait d'un discours de Jean-Marie Lehn, Prix Nobel de Chimie.*

► **Donner des exemples d'activités dans lesquelles le chimiste intervient en tant que scientifique et en tant qu'artiste.**

### ACTIVITÉ 2

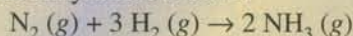
#### L'histoire d'une synthèse



**Fig. 2** F. Haber (à gauche) et C. Bosch (à droite), Prix Nobel de Chimie en 1919.

Fritz Haber (1868-1934) et Carl Bosch (1874-1940) mirent au point la synthèse de l'ammoniac, en 1913, pour la société BASF.

L'équation de la synthèse s'écrit :



Mais, à 25 °C et sous une pression de 1 bar, leurs essais expérimentaux furent vains. Un problème se posait : le diazote réagissait trop lentement avec le dihydrogène ; l'ammoniac n'apparaissait pas.

Ils pensèrent à élever la température ; la transformation se faisait plus rapidement mais un problème de rendement se posait : dans l'état final, la quantité d'ammoniac effectivement obtenue était très inférieure à celle que laissait espérer une transformation totale ; la transformation était limitée.

Ils pensèrent alors à augmenter la pression (les réactifs sont des gaz). Le résultat fut concluant sur l'amélioration du rendement mais il fallait atteindre des pressions de plus de 600 bars. Ils proposèrent alors un compromis : une température et une pression raisonnables (400 °C, 200 bars) et l'emploi d'un catalyseur qui accélèrerait la transformation, sans améliorer toutefois son rendement.

► **Quels sont les paramètres qui, dans la synthèse de l'ammoniac, influent sur :**

- la vitesse de réaction ?
- le rendement de la synthèse ?

#### CHIMIE ET VOCABULAIRE

- **Synthèse** *n. f.* Préparation d'un composé à partir des éléments constituants (synthèse totale) ou de composés de formule plus simple (hémisynthèse).
- **Précipité** *n. m.* Solide apparaissant dans un liquide lors d'une transformation chimique.

#### L'ÉNIGME DU CHAPITRE

**La galénique est une partie de la pharmacie qui étudie la forme et la composition des médicaments.**

**Quelle est l'origine de ce nom ?**

# 1 Les activités du chimiste

## 1.1. Où travaillent-ils ?

Une société hautement industrialisée comme la nôtre doit faire appel à un grand nombre de chimistes pour satisfaire ses besoins dans de multiples domaines.

Environ 250 000 salariés travaillent en France dans quatre secteurs.

### A La chimie lourde

Elle fabrique des produits de base, à faible valeur ajoutée et en gros tonnages, à partir de matières premières facilement accessibles. Cette élaboration nécessite peu d'étapes de réactions mais des installations de grande capacité (acide sulfurique, dichlore, soude, éthylène, propène, éthanol...) [fig. 1].

### B La chimie fine

Elle fabrique, à partir des produits de la chimie lourde et aussi d'extraits de végétaux et d'animaux, des molécules complexes à haute valeur ajoutée, en un grand nombre d'étapes de réactions et en tonnages plus restreints (principes actifs des médicaments, colorants, arômes...) [fig. 2].

### C La parachimie

Elle part des produits de la chimie fine et leur fait subir divers traitements physiques, des mélanges et des conditionnements permettant d'obtenir des produits ayant des fonctions bien déterminées : savons et détergents, produits de beauté, produits ménagers, peintures, laques, vernis...

### D La pharmacie

Elle part des principes actifs élaborés par la chimie fine, les formule pour les rendre assimilables à l'homme et les conditionne sous forme de médicaments.

## 1.2. Quelles sont leurs activités ?

Elles se classent en plusieurs catégories.

### A La création

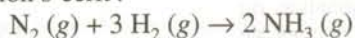
L'industrie chimique est une industrie jeune (un produit sur deux n'a pas plus de dix ans d'âge) qui crée des molécules de plus en plus complexes afin de répondre à des besoins de plus en plus spécifiques (fig. 3).

### B La synthèse

La synthèse des produits chimiques répond à une logique économique : elle permet d'obtenir des substances à moindre coût et à des tonnages importants pour satisfaire aux besoins.

L'ammoniac, par exemple, est à la base de l'industrie des engrais, il s'obtient par synthèse directe entre le diazote (extrait de l'air) et le dihydrogène (préparé à partir du pétrole).

L'équation de la réaction s'écrit :



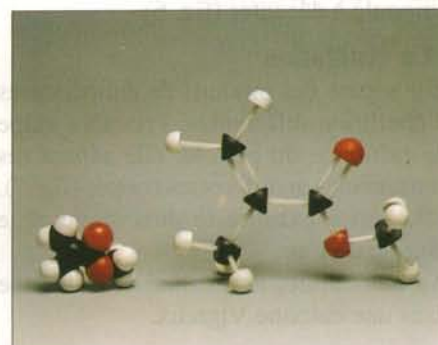
1,5 million de tonnes d'ammoniac sont produites en France par an.



**Fig. 1** Une raffinerie de pétrole traite de 6 à 8 millions de tonnes de pétrole brut par an afin de fournir les produits de base (carburants, éthylène, propène...).

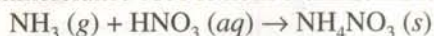


**Fig. 2** L'aniline  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$  est à la base des colorants synthétiques largement utilisés dans l'industrie textile.



**Fig. 3** Le méthacrylate de méthyle (modèles éclaté et compact) conduit par polymérisation au polyméthacrylate de méthyle (Plexiglass® ou Altuglass®) utilisé, entre autres, pour fabriquer des cristallins artificiels.

Par réaction avec l'acide nitrique (fabriqué à partir d'ammoniac), l'ammoniac engendre le nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , qui est l'engrais le plus utilisé en France (commercialisé sous le nom d'ammonitrate) [fig. 4] :



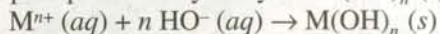
### C La séparation

Les techniques diffèrent suivant l'état physique des espèces à séparer.

#### • La filtration

Elle consiste à séparer les particules solides d'un liquide.

C'est une méthode souvent utilisée pour éliminer les composés polluants présents dans les eaux : les impuretés sont converties en un composé insoluble en ajoutant un précipitant ; par exemple, on élimine les ions métalliques  $\text{M}^{n+} (aq)$  en précipitant les hydroxydes  $\text{M}(\text{OH})_n (s)$  :



En fin de synthèse, une filtration permet d'isoler un produit précipité d'une solution.

Au laboratoire, la filtration peut être simple ou sous pression réduite (fig. 5).

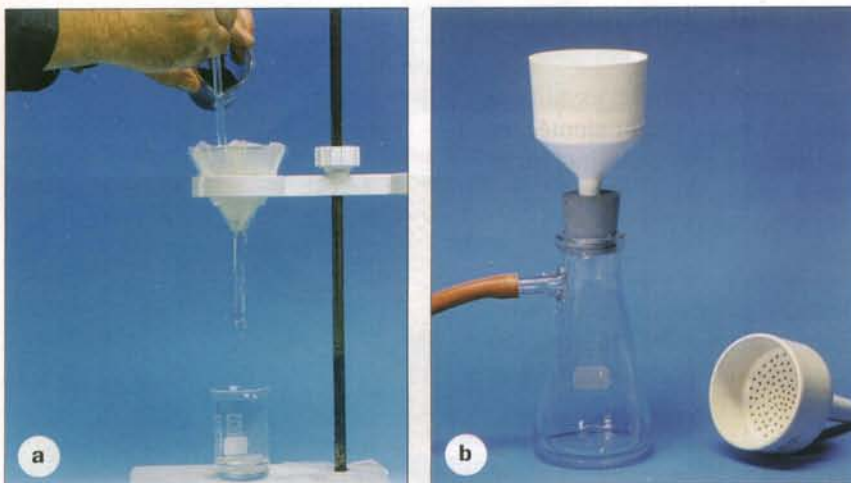


Fig. 5 Deux types de filtration.

a. Filtration simple : le liquide traverse le filtre tandis que les particules solides sont arrêtées.  
b. Filtration sous pression réduite : filtration sur büchner

#### • L'extraction par solvant

L'espèce à séparer, peu soluble dans l'eau, est dissoute dans un solvant organique non miscible à l'eau dans lequel elle est très soluble. On sépare la phase aqueuse de la phase organique dans une ampoule à décanter (fig. 6).

#### • La distillation

Elle sépare des produits de températures d'ébullition différentes. Première étape du raffinage du pétrole, elle sépare ses constituants en différentes coupes (fig. 7). Elle sert à extraire le dioxygène et le diazote de l'air.

Au laboratoire, la distillation s'effectue dans une colonne Vigreux.

#### • La chromatographie

Les produits sont entraînés à vitesses différentes par une phase mobile (éluant) sur phase fixe (colonne ou plaque) [fig. 8].



Fig. 7 Une tour de distillation du pétrole ; elle fournit des coupes de pétrole.



Fig. 4 Le nitrate d'ammonium (de nom commercial ammonitrate) est l'engrais le plus utilisé en France.



Fig. 6 Extraction par le cyclohexane de l'acétate de linalyle, huile essentielle extraite de la lavande. La phase organique moins dense est au-dessus de la phase aqueuse.

► Voir exercice n° 7, page 21



Fig. 8 Chromatogramme obtenu après révélation.

► Voir exercices n° 8 et 9, pages 21 et 22

## D La purification

C'est une activité essentielle dont dépend la qualité des produits finis.

- En métallurgie, l'électrolyse dite à anode soluble (étudiée au chap. 13) permet d'obtenir des métaux très purs : le cuivre est ainsi obtenu à 99,99 %.
- En synthèse organique, la recristallisation permet souvent de purifier le produit que l'on a synthétisé.

## E L'identification

Un produit pur possède des constantes physiques permettant de l'identifier : températures de changement d'état, indice de réfraction, rapport frontal en chromatographie...

## F L'analyse

Elle assure le contrôle de la qualité de l'eau, de l'air, des aliments, des produits issus des synthèses, le dépistage de maladies...

Les techniques sont variées et appropriées : titrages par des méthodes destructives (titrages d'oxydoréduction, acido-basiques) [fig. 9] ou non destructives faisant appel à une grandeur physique (conductimétrie, spectrophotométrie, réfractométrie, chromatographie...).



FIG. 9 Mesure de la teneur en ions phosphate dans une station d'épuration des eaux.

## G La formulation

Elle consiste à rendre « présentables et consommables » les produits industriels en particulier dans le domaine de la pharmacie.

## H Le recyclage

Les matières premières ne sont pas inépuisables ; la récupération et le recyclage des matières plastiques, par exemple, est une nécessité économique (fig. 10).



FIG. 10 Une vie trop longue et une trop faible biodégradabilité rendent nécessaire la collecte des bouteilles en plastique.

## 2 Les préoccupations du chimiste

La fabrication d'un produit consiste à réaliser la transformation d'un système chimique : des réactifs participent à une ou plusieurs réactions aboutissant à des produits parmi lesquels se trouve le produit désiré.

Le chimiste doit s'interroger sur cette transformation.

### 2.1. La transformation est-elle rapide ?

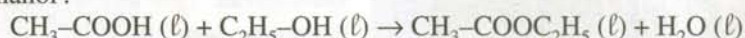
La quantité de produit que l'on peut obtenir par unité de temps est une donnée industrielle importante. Cette notion est liée aux aspects cinétiques concernant les transformations chimiques, c'est-à-dire à leur vitesse.

Or, de nombreuses transformations sont lentes, voire même si lentes qu'elles semblent impossibles.

#### ■ EXEMPLES

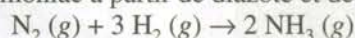
• La préparation d'esters utilisés comme solvants (fig. 11), parfums, arômes à partir d'acides carboxyliques et d'alcools.

C'est le cas de l'éthanoate d'éthyle, obtenu à partir d'acide éthanoïque et d'éthanol :



À 15 °C, la transformation ne parvient à son terme qu'au bout de dix ans !

• La synthèse de l'ammoniac à partir de diazote et de dihydrogène :



À 25 °C et sous une pression de 1 bar, la transformation ne démarre pas.

Dans ces conditions, ces transformations sont inutilisables par l'industrie.

### 2.2. La transformation est-elle totale ?

#### A Transformation totale et transformation limitée

• Une transformation est totale lorsque, dans l'état final, le réactif limitant est entièrement consommé : l'avancement final est alors égal à l'avancement maximal :  $x_f = x_{\text{max}}$ .

• Lorsque l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal, la transformation n'est pas totale ; elle est dite limitée :  $x_f < x_{\text{max}}$ .

#### B Quelques exemples

##### • Synthèse de l'éthanoate d'éthyle

Étudions la transformation d'un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol. Le tableau d'évolution est le suivant.

Équation		$\text{CH}_3\text{-COOH} (\ell) + \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} (\ell) \rightarrow \text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5 (\ell) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$			
État	Avancement $x$ (mol)	Quantité de $\text{CH}_3\text{-COOH}$	Quantité de $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$	Quantité de $\text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5$	Quantité de $\text{H}_2\text{O}$
État initial (mol)	$x_i = 0$	1	1	0	0
Au cours de la transformation (mol)	$x$	$1 - x$	$1 - x$	$x$	$x$
État final (mol)	$x_f = 2/3$	$1/3$	$1/3$	$2/3$	$2/3$



FIG. 11 L'éthanoate d'éthyle est présent dans de nombreux dissolvants, vernis (ou colles).

Si la transformation était totale, l'avancement maximal serait  $x_{\max}$  tel que  $1 - x_{\max} = 0$ , soit  $x_{\max} = 1$  mol.

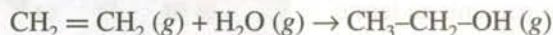
Or  $x_f = 2/3$  mol donc  $x_f < x_{\max}$ .

La transformation est limitée.

• De très nombreuses synthèses industrielles sont limitées :

– celle de l'ammoniac, qui est d'ailleurs d'autant plus limitée que la température est plus élevée ;

– celle de l'éthanol par hydratation de l'éthylène :



Dans le cas d'un mélange en proportions stœchiométriques, soit une mole d'éthylène et une mole d'eau, 0,05 mole seulement est transformée en éthanol :

$$x_{\max} = 1 \text{ mol et } x_f = 0,05 \text{ mol}$$

### C Rendement de la synthèse d'un produit

**Le rendement de la synthèse d'un produit est le quotient de la quantité de matière du produit effectivement obtenue par la quantité de matière maximale qui serait obtenue si la transformation était totale.**

C'est une grandeur sans unité, comprise entre 0 et 1, qui s'exprime souvent en %.

Si la synthèse est une transformation totale, le rendement est de 1, soit 100 %.

Si elle est limitée, il est inférieur à 1.

► Voir exercice n° 10, page 23

#### ■ EXEMPLES

• **Synthèse de l'éthanoate d'éthyle dans les conditions du paragraphe 2.2 B**

Si la transformation était totale,  $n_{\max}$  serait égal à 1 mol.

Or, la quantité de matière d'éthanoate d'éthyle effectivement obtenue vaut :

$$n_{\text{ef}} = 2/3 \text{ mol.}$$

$$\text{Rendement : } \eta = \frac{2/3}{1} = 0,67 = 67 \%$$

• **Synthèse de l'éthanol dans les conditions du paragraphe 2.2 B**

Si la transformation était totale,  $n_{\max}$  serait égal à 1 mol.

Or, la quantité de matière d'éthanol effectivement obtenue vaut :  $n_{\text{ef}} = 0,05$

mol.

$$\text{Rendement : } \eta = \frac{0,05}{1} = 0,05 = 5 \%$$

#### ■ REMARQUE

De nombreuses synthèses, bien qu'elles soient des transformations totales, ont un rendement inférieur à 1.

Les causes sont diverses ; par exemple :

– les transformations sont lentes et on n'attend pas que l'avancement maximal soit atteint ;

– lors des processus de séparation et de purification, une partie du produit synthétisé est perdu.

Les transformations limitées ne sont pas rentables d'un point de vue industriel puisque les quantités de matière de produits obtenus sont inférieures à celles que l'on pourrait espérer en cas de transformations totales.

## 2.3. Quelles solutions ?

En chimie industrielle, il faut produire vite et au moindre coût. Le chimiste doit donc optimiser les processus de fabrication ; il doit chercher à accélérer une transformation lente, améliorer le rendement afin d'obtenir un avancement final le plus proche possible de l'avancement maximal.

## A Comment accélérer une transformation ?

On a recours à divers facteurs parmi lesquels :

### • une élévation de température

La température est un facteur physique qui influe de manière considérable sur la vitesse d'une transformation : une élévation de température provoque une augmentation de la vitesse.

– Dans le cas de la préparation de l'éthanoate d'éthyle, à partir d'un mélange équimolaire, il ne faut plus qu'une journée à 200 °C pour parvenir au terme de la transformation.

– Dans la synthèse de l'ammoniac, en élevant la température, l'ammoniac se forme, mais cette élévation est préjudiciable au rendement.

### • les catalyseurs

Ils permettent d'éviter une trop forte élévation de température pouvant dégrader les produits, être dangereuse ou nuire à la limite de la transformation (fig. 12).

– Dans le cas de la synthèse de l'éthanoate d'éthyle, le catalyseur est l'ion oxonium  $H_3O^+$  ; partant d'un mélange équimolaire, quelques gouttes d'acide sulfurique permettent d'atteindre la limite en une heure environ, à 100 °C.

– Dans le cas de l'ammoniac, un catalyseur à base de fer permet de réaliser efficacement la synthèse à 400 °C.

**Un catalyseur est une substance qui accélère une transformation en restant inaltéré, du point de vue chimique, à la fin de celle-ci.**

### • les concentrations

Les procédés industriels mettent en jeu les concentrations les plus élevées dans le but d'accélérer les transformations. Ainsi lors d'une synthèse à partir de réactifs gazeux, comme celle de l'ammoniac, on a recours à une élévation de la pression : 200 bars.

**Une élévation de température, l'emploi d'un catalyseur, une augmentation de la concentration des réactifs permettent d'accélérer une transformation chimique.**

## B Comment améliorer le rendement d'une transformation non totale ?

### • Utiliser un excès de réactifs

Dans la synthèse de l'éthanoate d'éthyle, le rendement est amélioré avec un excès soit d'acide éthanoïque, soit d'éthanol.

Mélange initial	a	b	c
Quantité d'acide éthanoïque (mol)	1	2	5
Quantité d'éthanol (mol)	1	1	1
Quantité d'éthanoate d'éthyle finale (mol)	0,67	0,85	0,95

$x_{\max} = 1$  mol pour chaque mélange ; on constate que du mélange a au mélange c,  $x_f$  se rapproche de 1 mol.

Les rendements passent de 67 % à 95 %.

### • Éliminer l'un des produits du milieu réactionnel

Dans le cas de la synthèse des esters, l'un des produits étant l'eau, il suffit d'introduire un déshydratant dans le milieu réactionnel (acide sulfurique concentré, par exemple) ou de piéger l'eau avec un appareil nommé Dean et Stark ; on peut aussi par divers procédés (distillation) éliminer l'ester (ces questions seront développées au chapitre 15).



Fig. 12 Quelques aspects des catalyseurs.

• **Remplacer un réactif par une espèce plus réactive**

Certains dérivés d'acides carboxyliques (les anhydrides d'acide par exemple) permettent de synthétiser de façon totale et rapide des esters.

**Un excès de réactif, l'élimination d'un produit, utiliser une espèce plus réactive... permettent d'améliorer le rendement d'une transformation limitée.**

## 2. 4. La sécurité

Les impératifs économiques ne doivent pas faire oublier la sécurité aux chimistes.

L'augmentation de la température peut faire s'emballer une réaction allant même jusqu'à l'explosion ou au déclenchement d'une réaction parasite dangereuse.

Un contrôle strict des températures permet de prévenir des anomalies de fonctionnement. Dans les raffineries, ce sont parfois plus de 150 thermocouples, répartis autour de l'installation, qui mesurent les températures et permettent la conduite des réactions en toute sécurité.

Dans le cas de réactions en phase gazeuse, les pressions souvent élevées sont en permanence surveillées et les installations sont équipées de dispositifs permettant de faire face rapidement à une surpression (soupapes de sécurité, par exemple).

## 2. 5. La protection de l'environnement

Les chimistes sont conscients de la source de pollution que représentent leurs activités.

Des équipements curatifs (stations d'épuration, filtres...) sont installés à la sortie de chaque unité de production (fig. 13).

La tendance actuelle est d'agir en amont : éviter les technologies génératrices de déchets, la diffusion de produits trop polluants au niveau de leur utilisation ou de leur rejet, le gaspillage...



**FIG. 13** Cette usine de traitement dépollue les eaux usées avant de les rejeter à la rivière.

## 1

### Les activités du chimiste

■ Une société hautement industrialisée doit faire appel à un grand nombre de chimistes pour satisfaire ses besoins. Ils se répartissent dans quatre secteurs :

- la **chimie lourde** (ou chimie de base) : gros tonnages de produits à faible valeur ajoutée,
- la **chimie fine** : faibles tonnages de produits à forte valeur ajoutée,
- la **parachimie** : traitement et conditionnement des produits de la chimie fine,
- la **pharmacie** : formulation et conditionnement des médicaments.

■ Leurs activités sont multiples :

- créer des molécules nouvelles
- effectuer la synthèse des produits commerciaux
- séparer les produits d'une transformation chimique
- purifier des produits fabriqués
- analyser des mélanges et identifier des produits
- recycler les matériaux pour économiser les matières premières...



Industrie pétro-chimique à Anvers.

## 2

### Les préoccupations du chimiste

■ La chimie industrielle doit s'adapter aux impératifs économiques et technologiques, à la sécurité et à l'environnement.

La fabrication d'un produit consiste à réaliser la transformation d'un système chimique ; le chimiste doit s'interroger sur :

- la rapidité de cette transformation
- son caractère total ou limité.

■ Une transformation est **totale** si l'avancement final est égal à l'avancement maximal :  $x_f = x_{\max}$ .

Une transformation est **limitée** si l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal :  $x_f < x_{\max}$ .

■ Le **rendement** de la synthèse d'un produit est le quotient de la quantité de matière de produit effectivement obtenue par la quantité maximale qui serait obtenue si la transformation était totale.

C'est une grandeur sans unité comprise entre 0 et 1 et qui s'exprime souvent en %.

■ Pour optimiser le processus de fabrication d'un produit, le chimiste doit trouver les solutions pour :

- accélérer une transformation si elle est trop lente
- s'approcher le plus possible de l'avancement maximal si la transformation est limitée, en veillant en permanence à la sécurité.

Il joue sur la température, la pression, les concentrations, la nature des réactifs, la composition du mélange réactionnel...

■ Les sources d'énergie et de matières premières n'étant pas inépuisables et l'environnement devant être protégé, le chimiste doit recycler et découvrir de nouveaux produits moins néfastes pour l'environnement.

#### Mots-clés

- |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|
| • Synthèse               | • Identification         |
| • Filtration             | • Transformation totale  |
| • Extraction par solvant | • Transformation limitée |
| • Chromatographie        | • Rendement              |
| • Distillation           | • Catalyseur             |

► Voir lexique page 348

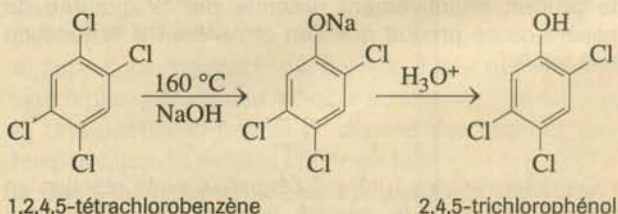
## La dioxine et les directives SEVESO

Les catastrophes de Seveso, Bhopal, Tchernobyl... et de Toulouse, les accidents de Sandoz à Bâle, de la raffinerie de Fezin... ont sensibilisé les autorités aux risques liés à certaines activités industrielles (chimie, agro-alimentaire...) et les ont incitées à mettre en place des directives pour se rapprocher le plus possible du risque zéro.

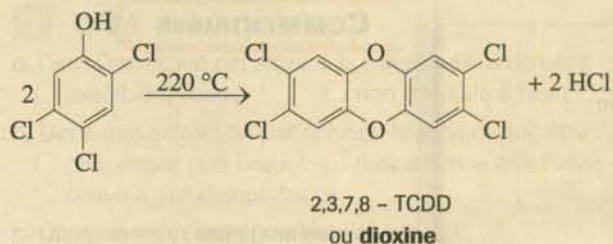
### DOC 1

#### Seveso et la dioxine

Le 2,4,5-trichlorophénol, dérivé chloré du phénol  $C_6H_5-OH$ , est un antiseptique utilisé dans l'industrie pharmaceutique et un intermédiaire dans la fabrication de pesticides. Sa production se fait à partir du 1,2,4,5-tétrachlorobenzène, à une température de 160 °C, selon les réactions d'équation :



Cependant, si la température augmente et atteint 220 °C, un autre produit se forme, la 2,3,7,8-TCDD, soit 2,3,7,8-tétrachlorodibenzoparadioxine, appelée plus simplement **dioxine**, extrêmement toxique :



C'est ce qui s'est passé le 10 juillet 1976, dans la cuve d'un réacteur de l'usine ICMESA à Seveso (Italie) où l'on fabriquait le 2,4,5-trichlorophénol ; une augmentation brutale de la température a provoqué l'apparition de dioxine. La surpression qui suivit provoqua la rupture de la goupille de la valve de sécurité du réacteur et laissa s'échapper la dioxine dans l'air. Presque personne ne remarqua le nuage blanc poussé par un vent léger au-dessus de la commune de Seveso.

Moins de vingt-quatre heures plus tard, les hirondelles moururent les premières, puis ce fut le tour des poules, des lapins, des chats, des chiens. Cinq jours après, les enfants commencèrent à avoir des signes d'inflammation de la peau (chloracnée). La population fut évacuée de la zone contaminée. Le nuage transportait 2,5 kg de dioxine, ce qui correspondrait à 500 000 doses mortelles pour l'homme si l'ensemble de cette quantité était absorbée, ce qui heureusement n'a pas été le cas.

### QUESTION

La fabrication du 2,4,5-trichlorophénol à partir du 1,2,4,5-tétrachlorobenzène consiste à passer d'un groupe caractéristique à un autre ; quels sont ces groupes ?

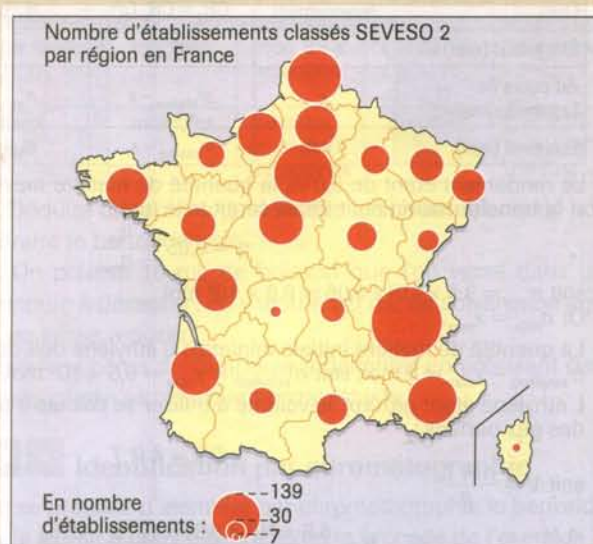
### DOC 2

#### La directive SEVESO 2

L'émotion suscitée par le rejet accidentel de dioxine a incité les États européens à se doter d'une politique commune en matière de prévention des risques industriels majeurs. Le 3 février 1999, la directive, dite Seveso 2, demande aux États et aux entreprises d'identifier les risques associés à certaines activités industrielles dangereuses et de prendre les mesures nécessaires pour y faire face. On y prend en compte de multiples facteurs :

- la mise en œuvre de substances dangereuses dans un procédé de fabrication
- les activités de stockage
- « l'effet domino », c'est-à-dire les conséquences d'un accident d'une installation sur une installation voisine
- une maîtrise de l'urbanisation au voisinage des sites industriels
- le droit à l'information du public sur les risques...

La carte ci-dessous localise les établissements classés SEVESO 2 sur le territoire français.



**ÉNONCÉ**

La synthèse de l'éthanol consiste en l'hydratation de l'éthylène : les conditions optimales correspondent à une température comprise entre 270 et 280 °C, une pression de 70 bars et l'emploi d'un catalyseur à base d'acide orthophosphorique. L'eau est le réactif en excès et l'éthanol est le seul produit de cette transformation. Dans ces conditions optimales, le rendement n'est que de 5,0 % (aussi le recyclage des réactifs n'ayant pas été transformés s'avère indispensable).

1. Écrire l'équation de la réaction.
2. Quel volume minimal d'éthylène doit-on utiliser dans les conditions de la synthèse (la température sera choisie égale à 275 °C) pour obtenir, après un premier passage sur le catalyseur, 200 litres d'éthanol liquide ?

**DONNÉES**

- Masse volumique de l'éthanol :  $\rho = 0,79 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$
- Masse molaire de l'éthanol :  $M = 46,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $R = 8,31 \text{ SI}$
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .

**MÉTHODES**

**Utiliser la masse volumique (ou la densité) d'un liquide**

- La formule de définition :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

permet de calculer :

- la masse :  $m = \rho V$
- le volume :  $V = \frac{m}{\rho}$

Veiller à être cohérent avec les unités.

- La densité  $d$  est numériquement égale à la masse volumique exprimée en  $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  ou  $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

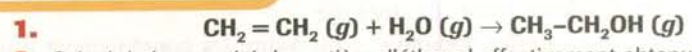
**Calculer le rendement d'une transformation**

- Le rendement est le quotient de la quantité de matière de produit effectivement obtenue par la quantité de matière de ce produit que l'on obtiendrait si la réaction était totale :

$$\eta = \frac{x_{\text{ef}}}{x_{\text{max}}}$$

- On détermine  $x_{\text{max}}$  grâce à l'équation de la réaction en considérant que le réactif limitant est totalement consommé.

**SOLUTION**



2. Calcul de la quantité de matière d'éthanol effectivement obtenue :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V}$$

Soit :  $n = \frac{\rho V}{M} = \frac{0,79 \times 200 \times 10^3}{46,0} \approx 3,4 \times 10^3 \text{ mol}$ .

Dressons le tableau d'évolution :

État	Avancement	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 (g)$	+	$\text{H}_2\text{O} (g)$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} (g)$
État initial (mol)	$x_i = 0$	$n'_{\text{éthylène}}$		$n'_{\text{H}_2\text{O}}$		0
Au cours de la transformation	$x$	$n'_{\text{éthylène}} - x$		$n'_{\text{H}_2\text{O}} - x$		$x$
État final (mol)	$x = x_f$	$n'_{\text{éthylène}} - x_f$		$n'_{\text{H}_2\text{O}} - x_f$		$x_f$

Le rendement étant de 5,0 %, la quantité de matière maximale d'éthanol obtenue si la transformation était totale serait telle que :

$$\eta = 0,05 = \frac{n_{\text{ef}}}{n_{\text{max}}}$$

soit  $n_{\text{max}} = 3,4 \times 10^3 / 0,05 = 6,8 \times 10^4 \text{ mol}$ .

Or  $n_{\text{max}} = x_{\text{max}}$ .

La quantité de matière initiale minimale d'éthylène doit donc être telle que :

$n'_{\text{éthylène}} - x_{\text{max}} = 0 \text{ mol}$ , soit  $n'_{\text{éthylène}} = x_{\text{max}} = 6,8 \times 10^4 \text{ mol}$ .

L'éthylène étant gazeux, le volume à utiliser se calcule à partir de l'équation d'état des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

soit  $V = \frac{nRT}{P}$ .

A.N.  $V = \frac{6,8 \times 10^4 \times 8,31 \times (273 + 275)}{70 \times 10^5} \approx 45 \text{ m}^3$

**COMMENTAIRES**

Attention aux unités :  $\rho$  est en  $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  donc  $V$  doit être en mL.

Appliquer la définition du rendement.

Attention aux unités dans l'équation d'état des gaz parfaits ; on obtient  $V$  en  $\text{m}^3$ .

## CONTRÔLE DES CONNAISSANCES

### 1 Trouver les mots manquants

- Une transformation chimique est totale si l'avancement ... est ... à l'avancement ...
- Une transformation est limitée si l'avancement ... est ... à l'avancement ...
- Le rendement de la synthèse d'un produit est le quotient de la quantité de matière de produit ... obtenue par la quantité de matière qui serait obtenue si la transformation était ...
- On peut accélérer une transformation chimique par ..., par l'emploi de ... ou en augmentant les ...
- Pour améliorer le rendement d'une transformation limitée, on peut utiliser un excès de ..., éliminer un ..., utiliser une espèce plus ...

### 2 Vrai ou faux ?

- Lors d'une extraction par solvant, il faut que le solvant organique soit non miscible à l'eau.
- Une distillation permet de séparer des espèces de températures d'ébullition différentes.
- Une chromatographie permet à la fois de séparer et d'identifier une espèce.
- Le rendement d'une synthèse peut être supérieur à 1.
- On peut accélérer une transformation chimique par chauffage.

### 3 QCM

- Dans l'extraction par solvant, le solvant utilisé doit être :  
 miscible à l'eau ;       non miscible à l'eau.
- Dans une extraction par solvant, le solvant doit être :  
 plus dense que l'eau ;     moins dense que l'eau ;  
 cela n'a pas d'importance.
- Dans une chromatographie, l'éluant est :  
 la phase fixe ;             la phase mobile.
- Dans une distillation fractionnée, le produit le plus volatil est séparé du mélange :  
 en premier ;                 en dernier.
- Le rendement d'une transformation chimique s'exprime en :  
 mol ;                          sans unité.

### 4 Apprendre à rédiger

Expliquer en quelques lignes les questions que doivent se poser les chimistes afin d'optimiser les synthèses industrielles.

### 5 Savoir-faire expérimental

Proposer les diverses étapes à suivre pour extraire l'huile essentielle de lavande et mettre en évidence la présence d'acétate de linalyle dans celle-ci.

## APPLICATION DES CONNAISSANCES

### 6 Activités du chimiste

Le tableau ci-dessous fournit quelques données sur des produits de la chimie lourde en France.

Les chiffres correspondent à des productions mensuelles moyennes de l'année 2000 en kilotonnes (kt).

Composés	Production (kt)
acide chlorhydrique	22,5
hydroxyde de sodium (soude)	140,2
ammoniac	127,3
polychlorure de vinyle	104,1

- Quelles sont les principales utilisations de ces composés justifiant les tonnages importants produits ?
- Rechercher dans votre environnement des produits usuels qui les renferment.

## Techniques de laboratoire

### 7 Extraction par solvant : faire le bon choix

Le benzaldéhyde est une molécule à odeur caractéristique d'amandes amères dont on sait faire la synthèse au laboratoire. À défaut d'extrait d'amandes amères, plus coûteux, il est souvent utilisé pour aromatiser les pâtisseries et certaines boissons, comme le sirop d'orgeat.

On se propose d'extraire par solvant le benzaldéhyde d'une boisson.

#### DONNÉES

	Benzaldéhyde	Eau	Ether diéthylique (1)	Éthanol (2)
<b>Benzaldéhyde</b> $C_7H_6O$	$t_b = 178\text{ °C}$ $t_f = -56\text{ °C}$ $d = 1,04$	soluble	très soluble	très soluble
<b>Eau</b> $H_2O$	peu miscibles	$t_b = 100\text{ °C}$ $t_f = 0\text{ °C}$ $d = 1,00$	peu miscibles	miscibles en toutes proportions
<b>Ether éthylique</b> $C_4H_{10}O$	miscibles	non miscibles	$t_b = 35\text{ °C}$ $t_f = -116\text{ °C}$ $d = 0,71$	miscibles
<b>Éthanol</b> $C_2H_6O$	miscibles	miscibles en toutes proportions	miscibles	$t_b = 78\text{ °C}$ $t_f = -114\text{ °C}$ $d = 0,80$

a. Dédurre du tableau de données le solvant approprié pour extraire le benzaldéhyde.

b. On prélève 10 mL de boisson que l'on verse dans une ampoule à décanter ; on y ajoute 5,0 mL de solvant ; on agite et on laisse reposer.

Faire le schéma de l'ampoule à décanter en précisant dans quelle phase se trouve le benzaldéhyde.

### 8 Identification par chromatographie

On se propose d'identifier par chromatographie le benzaldéhyde extrait d'une boisson (selon le procédé de l'exercice 7). L'éluant est l'éther éthylique.

Sur une plaque de chromatographie sur couche mince (CCM), on dépose des microgouttes de :

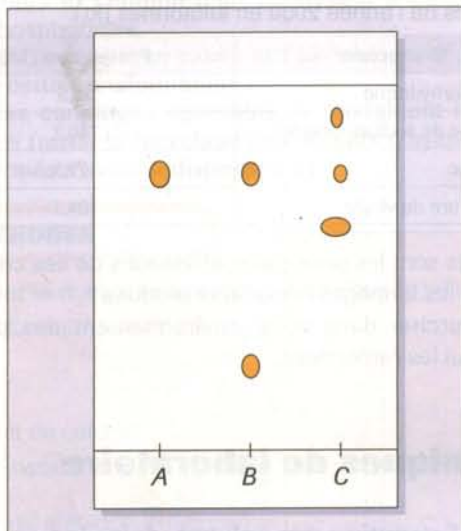
A : benzaldéhyde de synthèse

B : essence d'amandes amères

C : boisson étudiée

La plaque est ensuite introduite dans la cuve ; après repérage du front de solvant et séchage, on révèle aux rayons ultraviolets.

On obtient le chromatogramme ci-dessous.



a. Montrer que le chromatogramme révèle la présence de benzaldéhyde dans la boisson.

b. La boisson est-elle parfumée à l'arôme de synthèse ou à l'extrait naturel ?

## 9 •• Hydrodistillation des feuilles d'estragon

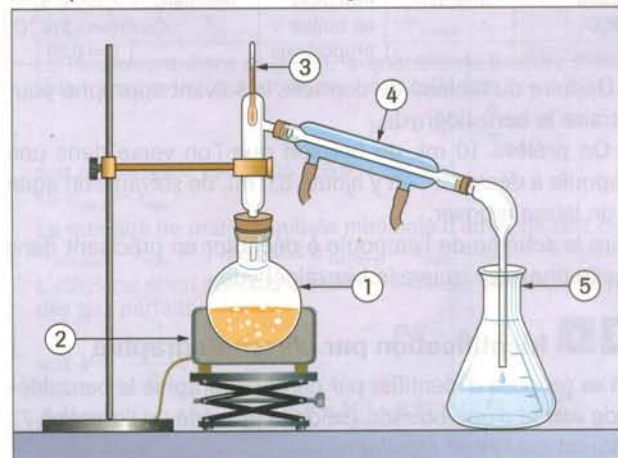
L'estragole existe dans les essences d'estragon (70 à 75 %), de basilic (70 à 75 %), d'anis et de fenouil ; l'anéthole existe dans les essences d'anis et de fenouil. L'essence d'estragon est obtenue par hydrodistillation des feuilles d'estragon.

### 1. Hydrodistillation des feuilles d'estragon

#### Mode opératoire

Dans un ballon de 500 mL, on introduit 200 mL d'eau distillée, des feuilles finement découpées d'estragon frais et quelques grains de pierre ponce (ou des billes de verre).

On réalise le montage d'hydrodistillation représenté ci-dessous et on porte à ébullition le mélange contenu dans le ballon.



On laisse se poursuivre la distillation jusqu'à obtenir environ 50 mL de distillat ; le distillat est trouble car il est composé d'un mélange hétérogène, la phase aqueuse et la phase huileuse (contenant l'estragole), mal séparées.

On ajoute au distillat 5,0 g de chlorure de sodium, que l'on dissout par agitation. On verse ensuite le distillat dans une ampoule à décanter et on introduit 10 mL de dichlorométhane. Après agitation et décantation, on récupère la phase organique.

On ajoute ensuite du sulfate de magnésium anhydre ; après filtration, on obtient une solution H (« huile essentielle »).

#### Questions

1. Quel est le rôle de l'eau introduite dans le ballon ?

2. Dans le schéma du montage d'hydrodistillation, nommer les différentes parties numérotées de 1 à 5 et préciser la fonction des tubulures latérales du dispositif 4.

3. Justifier l'ajout du chlorure de sodium au distillat en utilisant les données.

4. a. Faire le schéma de l'ampoule à décanter, après agitation et décantation.

Préciser les positions de la phase aqueuse et de la phase organique.

Justifier à partir des données.

b. Quelle précaution liée à la sécurité doit-on prendre lors de l'agitation de l'ampoule à décanter ?

c. Pourquoi, après décantation, récupère-t-on la phase organique plutôt que la phase aqueuse ?

5. Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?

#### DONNÉES

Substance	estragole	dichlorométhane	eau	eau salée
Densité	0,96	1,34	1,00	≈ 1,10
Solubilité de l'estragole		très soluble	peu soluble	très peu soluble

### 2. Chromatographie sur couche mince (CCM)

On se propose de vérifier la présence d'estragole dans l'essence d'estragon obtenue par hydrodistillation, ainsi que dans des essences d'estragon, de basilic et d'anis vert du commerce. On souhaite vérifier simultanément la présence d'anéthole dans l'essence d'anis.

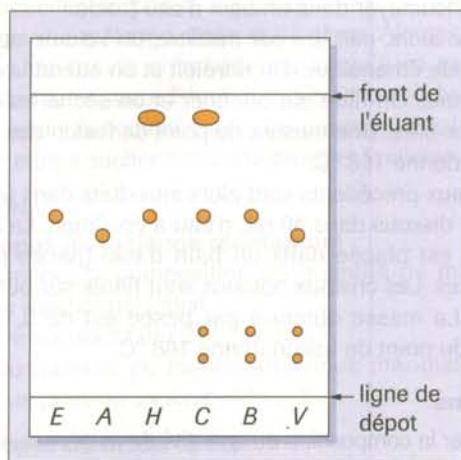
#### Mode opératoire

On réalise les six solutions suivantes, dans le cyclohexane :

- une d'estragole pur : E
- une d'anéthole pur : A
- une de la solution H
- une d'essence d'estragon du commerce : C
- une d'essence de basilic du commerce : B
- une d'essence d'anis vert du commerce : V.

Sur une plaque de silice sensible au rayonnement ultraviolet, on effectue les dépôts de chacune de ces six solutions. L'éluant est un mélange de cyclohexane à 97,5 % et d'éthanoate d'éthyle à 2,5 % en volume. La plaque est révélée avec une lampe émettant des radiations ultraviolettes. Le chromatogramme est reproduit ci-après.

Le chromatogramme permet-il toutes les vérifications attendues ? Justifier.



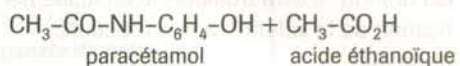
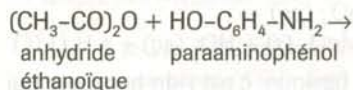
### 10 •• Le rendement de la synthèse du paracétamol



Le paracétamol est un antipyrétique et un analgésique. Il remplace de plus en plus l'aspirine car il présente moins de contre-indications.

Il ne présente cependant pas ses propriétés anti-inflammatoires.

La synthèse du paracétamol est réalisée à partir d'anhydride éthanoïque et de paraaminophénol suivant la réaction d'équation :



Le rendement de cette synthèse est de 79,7 %.

Un comprimé d'Efferalgan contient 0,33 g de paracétamol ; il y a 20 comprimés par boîte.

a. Calculer la quantité de matière de paracétamol contenue dans une boîte d'Efferalgan.

b. Calculer le volume minimal d'anhydride éthanoïque à utiliser pour préparer le paracétamol contenu dans les 20 comprimés de la boîte.

#### DONNÉE

\* Densité de l'anhydride éthanoïque : 1,08.

### 11 Exercice de correction

Lire l'énoncé, puis la solution annotée d'un élève. Rédiger une correction détaillée de l'exercice.

#### Énoncé

On a extrait une huile essentielle des feuilles d'eucalyptus. La solution aqueuse obtenue contient de l'eucalyptol que l'on désire extraire.

On dispose de deux solvants :

- l'alcool (densité : 0,80) qui est miscible à l'eau en toutes proportions et dans lequel l'eucalyptol est très soluble.
- le cyclohexane (densité : 0,78) qui est non miscible à l'eau et dans lequel l'eucalyptol est très soluble.

a. Quel solvant faut-il choisir ?

b. Où se situe la phase contenant l'eucalyptol dans l'ampoule à décanter ?

#### Solution annotée d'un élève

a. On peut utiliser l'alcool car l'eucalyptol y est très soluble. *Non : il faut envisager le problème dans son ensemble.*

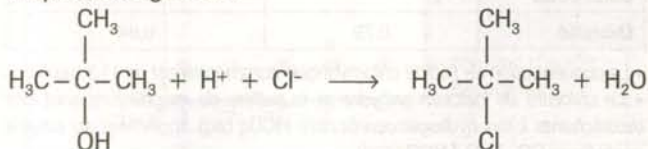
b. L'eucalyptol est dans la phase alcoolique qui est la phase supérieure car  $d = 0,80 < 1$ .  
*Non : l'eau et l'alcool ne forment pas deux phases séparées.*

## PROBLÈMES DE SYNTHÈSE

### 12 •• Synthèse du 2-chloro-2-méthylpropane

Le 2-chloro-2-méthylpropane est un halogénoalcane obtenu par réaction entre l'acide chlorhydrique concentré et le 2-méthylpropan-2-ol.

L'équation de la réaction associée à la transformation chimique envisagée est :



#### Mode opératoire

Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire environ 8,0 g de chlorure de calcium anhydre ; sous la hotte, ajouter 25 mL de 2-méthylpropan-2-ol, 60 mL d'acide chlorhydrique commercial et un barreau magnétique. Adapter un réfrigérant à air et placer sous agitation sous la hotte pendant une vingtaine de minutes.

Transvaser le mélange réactionnel dans une ampoule à décanter ; après décantation, deux phases se séparent : la phase inférieure aqueuse et la phase supérieure organique. Éliminer la phase aqueuse ; ajouter à la phase organique une solution d'hydrogencarbonate de sodium saturée.

Procéder à des dégazages réguliers.

Laisser décanter et éliminer de nouveau la phase aqueuse. Transvaser la phase organique dans un bécher et la sécher en y ajoutant du sulfate de magnésium anhydre. Filtrer et transvaser le filtrat dans un ballon.

Procéder à la distillation fractionnée du filtrat ; recueillir dans un second erlenmeyer, préalablement taré, la fraction passant entre 49 °C et 51 °C.

Peser l'erlenmeyer et son distillat.

## Questions

### 1. À propos du mélange réactionnel

- Calculer les quantités de matière initiales d'ions  $H^+$ , d'ions  $Cl^-$  et de 2-méthylpropan-2-ol introduites dans l'erlenmeyer.
- Quel est le réactif limitant ?
- En déduire la quantité de matière de 2-chloro-2-méthylpropane que l'on peut espérer obtenir.

### 2. À propos du mode opératoire

- Sachant que la transformation chimique est limitée, mais devient totale en éliminant l'un des produits de la réaction au fur et à mesure de sa formation, quel est le rôle du chlorure de calcium anhydre ajouté au mélange réactionnel initial ?
- Faire le schéma de l'erlenmeyer surmonté du réfrigérant à air. Pourquoi chauffer ? Pourquoi adapter un réfrigérant à air ?
- Pourquoi ne conserver que la phase organique dans l'ampoule à décanter ? Pourquoi est-elle au-dessus de la phase aqueuse ?
- Quel est le rôle de l'ajout d'hydrogencarbonate de sodium dans l'ampoule à décanter ? Justifier la nécessité de dégazer.
- Lors de la distillation fractionnée, pourquoi ne recueille-t-on que la fraction comprise entre 49 et 51 °C ?
- La masse du distillat recueilli dans l'erlenmeyer final est de 20 g. Calculer le rendement de cette synthèse ; conclure.

## DONNÉES

Composé	2-méthylpropan-2-ol	2-chloro-2-méthylpropane
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	74,1	92,6
$t_b$ (°C) sous 1,013 bar	82,8	50,9
Solubilité dans l'eau	grande	faible
Densité	0,79	0,84

- La concentration de l'acide chlorhydrique commercial est de  $11,3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .
- Le chlorure de calcium anhydre et le sulfate de magnésium sont des desséchants. L'ion hydrogencarbonate  $HCO_3^-(aq)$  appartient au couple acide/base  $CO_2, H_2O / HCO_3^-(aq)$ .

## 13 Synthèse et analyse d'un médicament : le paracétamol

### Mode opératoire

On introduit dans un erlenmeyer 6,0 g de paraaminophénol, 50 mL d'eau et 4,0 mL d'acide éthanoïque pur. Le mélange est placé sous agitation dans un bain-marie à 80 °C pen-

dant 10 minutes. Le paraaminophénol est alors dissous. La solution est ramenée à la température ambiante en plongeant l'erlenmeyer dans un bain d'eau froide.

On ajoute alors, millilitre par millilitre, un volume de 8,0 mL d'anhydride éthanoïque. On refroidit et on attend la cristallisation totale. On filtre sur büchner et on sèche les cristaux sur papier-filtre. Une mesure du point de fusion des cristaux obtenus donne 166 °C.

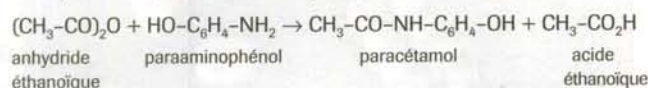
Les cristaux précédents sont alors introduits dans un erlenmeyer et dissous dans 40 mL d'eau à ébullition. La solution obtenue est placée dans un bain d'eau glacée pendant 20 minutes. Les cristaux obtenus sont filtrés sur büchner et séchés. La masse obtenue par pesée est de 5,1 g et la mesure du point de fusion donne 168 °C.

## Questions

- Calculer la composition en quantité de matière du mélange réactionnel initial. Y a-t-il un réactif en excès ?
- Quelle quantité de matière maximale de paracétamol peut-on espérer obtenir ?
- En déduire le rendement de la synthèse.
- Pourquoi la température de fusion relevée à la fin de la première filtration n'est-elle que de 166 °C ?
- La technique de purification utilisée dans ce mode opératoire s'appelle « purification par recristallisation ». Justifier cette appellation.

## DONNÉES

- La synthèse du paracétamol est réalisée à partir d'anhydride éthanoïque et de paraaminophénol suivant l'équation :



- Température de fusion du paracétamol : 168 °C.

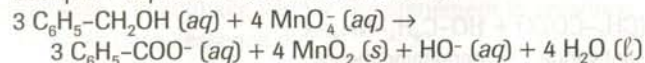
- Densité de l'anhydride éthanoïque : 1,08 ;  $M = 102,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$$M_{\text{paraaminophénol}} = 109,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{paracétamol}} = 151,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## 14 Synthèse de l'acide benzoïque

L'acide benzoïque  $C_6H_5-COOH$  se prépare par oxydation de l'alcool benzylique par l'ion permanganate en milieu basique. L'équation de la réaction s'écrit :



Dans ce milieu réactionnel basique, c'est l'ion benzoate qui est obtenu ; il sera transformé en acide benzoïque par acidification de la solution après réaction.

### Mode opératoire

Introduire dans un ballon environ 2,0 g de carbonate de sodium, 100 mL d'eau distillée, 4,5 g de permanganate de potassium et 2,5 mL d'alcool benzylique. Ajouter quelques grains de pierre ponce.

Chauffer à reflux le mélange réactionnel pendant une vingtaine de minutes.

Un précipité brun de dioxyde de manganèse apparaît dans le ballon.

Après avoir refroidi le ballon, filtrer son contenu sous pression réduite à l'aide d'un büchner et d'une fiole à vide reliée à une trompe à eau. Rincer à l'eau distillée.

Verser le filtrat dans une ampoule à décanter ; ajouter environ 40 mL de dichlorométhane ; agiter et dégazer plusieurs fois. Recueillir la phase aqueuse dans un erlenmeyer refroidi par un mélange d'eau et de glace. Ajouter progressivement de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de cristaux. Filtrer à nouveau sur büchner. Essorer. Recueillir les cristaux sur une coupelle préalablement tarée ; mettre à sécher dans une étuve et finalement peser.

### Questions

#### 1. À propos du mélange réactionnel

- Déterminer la composition en quantité de matière du mélange réactionnel initial.
- Y a-t-il un réactif limitant ? Lequel ?
- Quelle quantité de matière théorique maximale d'acide benzoïque peut-on espérer obtenir ?

#### 2. À propos du mode opératoire

- Pourquoi a-t-on recours au chauffage à reflux ?
- Quel est le rôle du carbonate de sodium ?
- Pourquoi conserve-t-on le filtrat lors de la filtration à l'aide du büchner ?
- Pourquoi ne conserve-t-on que la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter ?
- Lors de l'ajout d'acide chlorhydrique, quelle réaction chimique se produit dans le bécher aboutissant à une cristallisation ?

#### 3. Le rendement de la synthèse

La pesée finale aboutit à 1,52 g d'acide benzoïque. Quel est le rendement de cette synthèse ?

### DONNÉES

#### • Pour l'acide benzoïque

- Formule  $C_6H_5-COOH$ .
  - Masse molaire :  $122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
  - Conservateur alimentaire ; son code est E 210.
  - Solide blanc qui fond à  $122 \text{ }^\circ\text{C}$ .
  - Très peu soluble dans l'eau.
  - À  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sa solubilité est de  $2,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  ; elle baisse à  $1,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , à  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ .
  - Assez soluble dans les solvants organiques comme le dichlorométhane de densité 1,32.
  - Base conjuguée de l'ion benzoate  $C_6H_5-COO^- (aq)$ .
- Le benzoate est très soluble dans l'eau.

#### • Pour l'alcool benzylique

- Formule  $C_6H_5-CH_2OH$ .
- Masse molaire :  $108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Température d'ébullition :  $204,7 \text{ }^\circ\text{C}$  ; de fusion :  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Densité : 1,04.
- Très peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans le dichlorométhane.

#### • Pour l'ion carbonate $CO_3^{2-} (aq)$

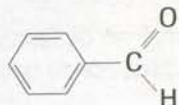
- Base conjuguée de l'ion hydrogénocarbonate ; ils forment le couple acide/base :  $HCO_3^- (aq) / CO_3^{2-} (aq)$ .

#### • Pour le permanganate de potassium

- Solide cristallisé ionique de formule  $KMnO_4$  ;
- Masse molaire :  $158,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 15 Essence d'amande amère

L'essence d'amande amère a une odeur bien caractéristique, qu'elle donne au sirop d'orgeat, au kirsch fantaisie ou encore aux pâtisseries à la frangipane. Cette odeur est celle du benzaldéhyde :



On se propose d'extraire cet arôme et de vérifier sa présence, grâce à une chromatographie.

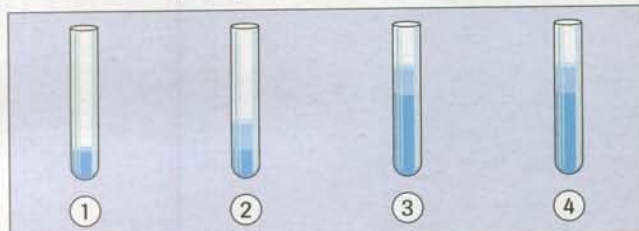
### A. Extraction à l'éther

Le benzaldéhyde est très peu soluble dans l'eau alors qu'il est totalement miscible à l'éther.

On réalise l'expérience suivante. On dispose de quatre tubes à essais contenant :

- tube n° 1 : 2,0 mL d'éther et quelques gouttes de benzaldéhyde pur ;
- tube n° 2 : 2,0 mL d'éther et 1,0 mL d'essence d'amande amère du commerce ;
- tube n° 3 : 2,0 mL d'éther et 7,0 mL de kirsch fantaisie ;
- tube n° 4 : 2,0 mL d'éther et 7,0 mL de sirop d'orgeat.

Après agitation vigoureuse, on laisse reposer, et on obtient les différents aspects pour les tubes (figure suivante).



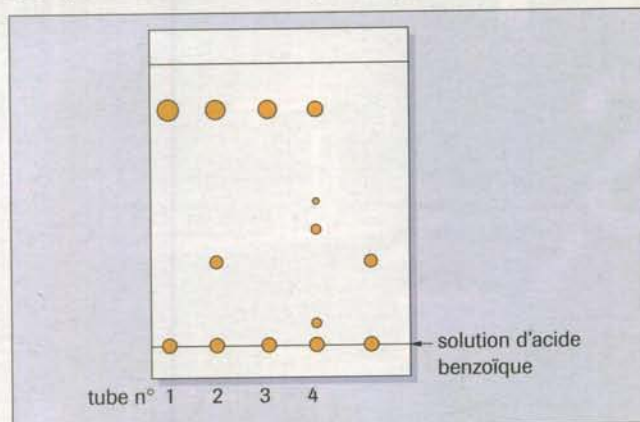
Interpréter.

### B. Chromatographie révélée aux ultraviolets

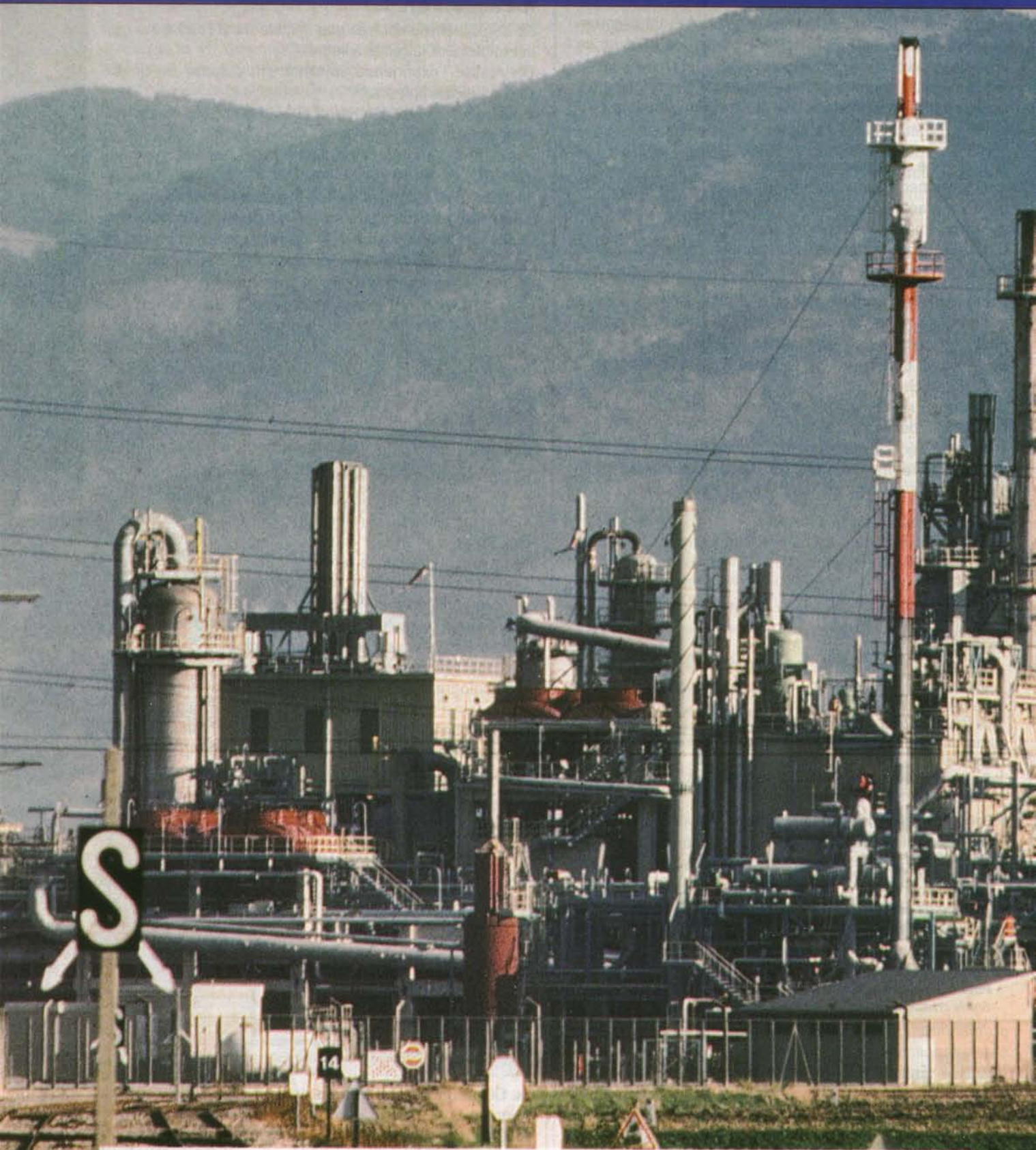
Le benzaldéhyde est incolore. Pour repérer sa présence, on utilise une plaque à chromatographie sensible aux ultraviolets. La plaque, placée sous une lampe à ultraviolets, présente une fluorescence verte.

Une tache d'une solution contenant un composé organique qui comporte un cycle benzénique, apparaît brune sur une telle plaque lorsqu'elle est soumise aux ultraviolets, car le composé organique absorbe les radiations.

Sur une plaque sensible aux ultraviolets, on réalise une chromatographie des phases éthérées des quatre tubes à essais, ainsi que d'une solution d'acide benzoïque. L'éluant est un mélange acétone-cyclohexane. Le chromatogramme obtenu lorsque l'on place la plaque sous la lampe à ultraviolets après élution est donné par la figure ci-dessous.

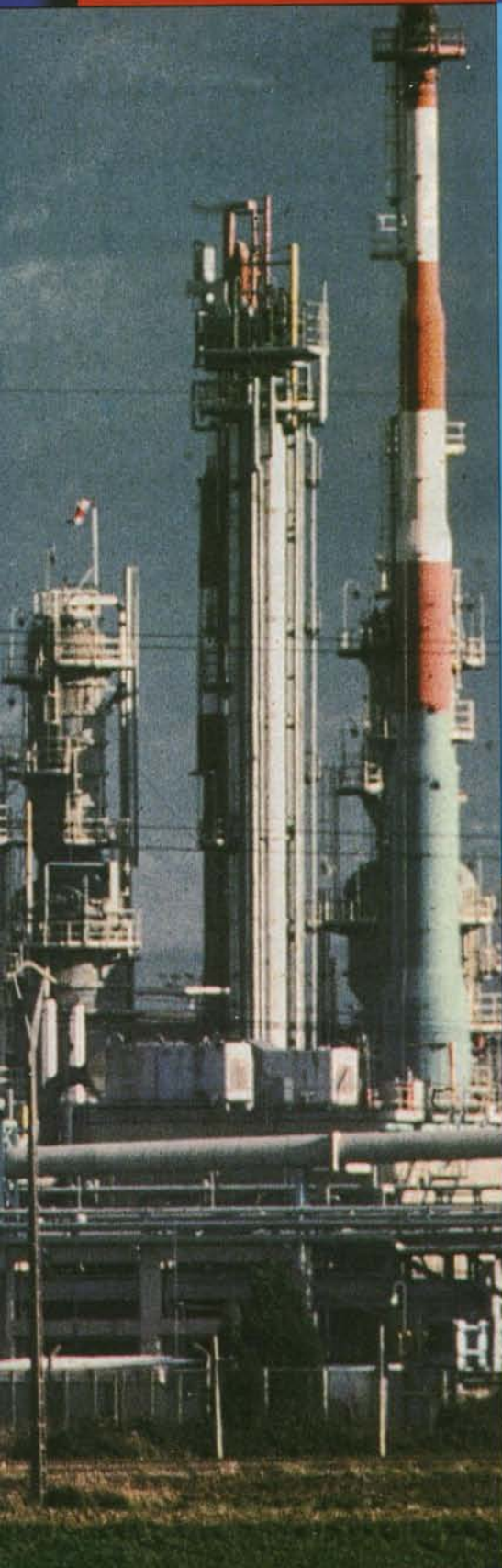


- Que représentent les traits en haut et en bas du chromatogramme ?
- Que peut-on déduire du chromatogramme fourni ?
- Calculer, avec l'éluant et le support utilisé, le rapport frontal  $R_f$  pour le benzaldéhyde et l'acide benzoïque.
- L'acide benzoïque se forme à partir de l'aldéhyde benzoïque. Quel réactif peut-on faire entrer en réaction ? Écrire l'équation-bilan de la réaction correspondante.



Complexe chimique près de Strasbourg.

L'industrie chimique fabrique une multitude de produits utilisés dans tous les domaines de l'activité humaine : engrais, carburants et combustibles, caoutchouc, savons et détergents, parfums et produits de beauté, peintures et vernis, médicaments...



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

## **S O M M A I R E**

<b>Chapitre 2 : Transformations lentes et rapides. Facteurs cinétiques .....</b>	<b>29</b>
<b>Chapitre 3 : Suivi temporel d'une transformation chimique. Vitesse de réaction .....</b>	<b>47</b>
<b>Chapitre 4 : La spectrophotométrie .....</b>	<b>65</b>
<b>Chapitre 5 : Interprétation microscopique de la cinétique .....</b>	<b>83</b>

## SAVOIRS

■ L'équation d'état des gaz parfaits est  $PV = nRT$  avec  $P$  pression en pascals (Pa),  $V$  volume en  $m^3$ ,  $n$  quantité de matière en moles (mol),  $T$  température absolue en kelvins (K).

■ La concentration molaire d'une solution d'un soluté  $S$  est définie par :  $c = \frac{n_s}{V}$

$n_s$  : quantité de matière de soluté (en mol)

$V$  : volume de la solution (en L)

$c$  : concentration molaire (en  $mol \cdot L^{-1}$ )

■ La concentration molaire d'une espèce chimique  $X$  en solution est définie par :  $[X] = \frac{n_x}{V}$

$n_x$  : quantité de matière de  $X$  (en mol)

$V$  : volume de la solution (en L)

$[X]$  : concentration molaire (en  $mol \cdot L^{-1}$ )

■ L'avancement  $x$  d'une transformation, exprimé en mol, permet de décrire l'évolution de la transformation.

Au cours d'une réaction totale, l'avancement maximal  $x_{max}$  correspond à la disparition complète du réactif limitant.

■ La conductance  $G$  d'une solution électrolytique est définie par :  $G = \frac{I}{U}$

$I$  : intensité du courant électrique (en A)

$U$  : tension (en V)

$G$  : conductance (en S)

■ La conductance s'exprime par :  $G = \sigma \times \frac{S}{\ell}$

$S$  : surface de la cellule (en  $m^2$ )

$\ell$  : distance entre les deux plaques (en m)

$G$  : conductance de la solution (en S)

$\sigma$  : conductivité de la solution (en  $S \cdot m^{-1}$ )

Elle est proportionnelle à la concentration  $c$  de la solution.

■ La conductivité  $\sigma$  d'une solution d'un composé ionique  $MX$  de concentration  $c$  est donnée par :  $\sigma = (\lambda_{M^+} + \lambda_{X^-}) \times c$

$\lambda$  : conductivité molaire ionique (en  $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ )

$c$  : concentration de la solution (en  $mol \cdot m^{-3}$ )

$\sigma$  : conductivité de la solution (en  $S \cdot m^{-1}$ )

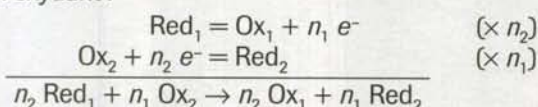
### ■ Couple oxydant/réducteur

- Oxydant : espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.

- Réducteur : espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.

- Un couple oxydant/réducteur est constitué de deux espèces chimiques conjuguées qui échangent des électrons selon la demi-équation d'oxydoréduction :  $Ox + n e^- = Red$ .

- Une réaction d'oxydoréduction est une réaction entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple. La réaction consiste en un transfert d'électrons du réducteur vers l'oxydant :



### ■ Titrage

- Titrer une espèce chimique dans une solution, c'est déterminer sa concentration molaire dans la solution.

- À l'équivalence d'un titrage, le réactif titrant et le réactif titré ont entièrement réagi.

## SAVOIR-FAIRE

### EXPÉRIMENTAUX

- Réaliser la dilution d'une solution aqueuse.
- Réaliser un titrage d'oxydoréduction et conductimétrique.
- Utiliser un capteur de pression.
- Utiliser un conductimètre.

### THÉORIQUES

- Trouver l'équation d'une réaction d'oxydoréduction connaissant les couples oxydant/réducteur qui interviennent.
- Dresser le tableau permettant de suivre l'évolution d'une transformation chimique grâce à l'avancement  $x$ .
- Calculer l'avancement  $x_{eq}$  à l'équivalence d'un titrage d'oxydoréduction et en déduire la concentration inconnue de la solution à titrer.
- Calculer la conductivité d'une solution à partir de la conductance.
- Calculer la concentration d'une solution à partir de la conductivité de la solution.

# Transformations lentes et rapides. Facteurs cinétiques



Feu d'artifice célébrant l'an 2000.

Les transformations chimiques mises en œuvre dans un feu d'artifice sont associées à des réactions d'oxydoréduction très rapides.

► **Qu'est-ce qu'une transformation lente ? une transformation rapide ?**

## OBJECTIFS

- Écrire l'équation de la réaction associée à une transformation d'oxydoréduction.
- Mettre en évidence expérimentalement des transformations lentes et rapides.
- Montrer, à partir de résultats expérimentaux, l'influence des facteurs cinétiques sur la vitesse de réaction.

## PLAN DU COURS

- 1 Rappels sur les couples oxydant/réducteur
- 2 Transformations rapides et lentes
- 3 Facteurs cinétiques

## Certaines transformations d'oxydoréduction peuvent être lentes, d'autres rapides. On peut mettre en évidence deux facteurs cinétiques.

### ACTIVITÉ 1

#### Expérience de la bouteille bleue

■ Dans un ballon de 1 L, mettre 600 mL d'eau, 10 g d'hydroxyde de sodium en pastilles, 15 g de glucose et quelques gouttes de bleu de méthylène. Boucher. Laisser reposer (fig. 1).

Qu'observe-t-on ?

■ Agiter énergiquement (fig. 2), qu'observe-t-on ? Laisser reposer de nouveau et recommencer (fig. 3 et 4).

► 1. Le contenu de la bouteille se colore-t-il aussi rapidement qu'il se décolore ?

► 2. Quel est le nouveau paramètre à prendre en compte ?

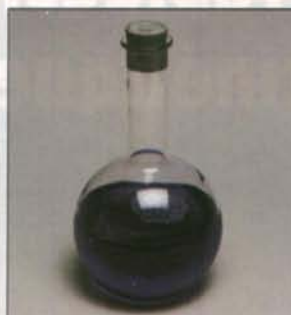


FIG. 1 Couleur foncée.



FIG. 2 Couleur plus pâle.



FIG. 3 Incolore.



FIG. 4 Couleur foncée.

### ACTIVITÉ 2

#### Première expérience

■ Dans un ballon, verser le réactif de Tollens et ajouter 5,0 g de glucose.

■ Placer le ballon dans un bain-marie à une température d'environ 60 °C.

■ Agiter de temps en temps le liquide dans le ballon (fig. 5). Qu'observe-t-on ?



FIG. 5 Caractérisation d'un aldéhyde par formation d'un miroir d'argent.

#### Deuxième expérience

■ À une solution d'iodure de potassium, ajouter de l'eau oxygénée acidifiée.

Qu'observe-t-on ?

■ Refroidir l'erlenmeyer en le plongeant dans la glace (fig. 6). On pourra ainsi titrer le diiode formé à une date  $t$ .

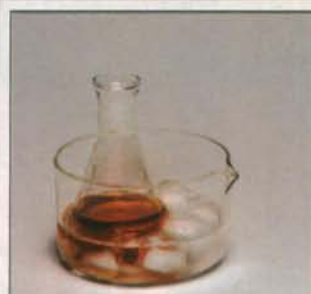


FIG. 6 Formation de diiode en oxydant une solution d'iodure  $I^- (aq)$  par de l'eau oxygénée.

► 1. Quels sont les deux effets opposés recherchés dans les expériences ci-dessus ?

► 2. Quel est le facteur mis en cause ?

### CHIMIE ET VOCABULAIRE

■ **Cinétique** *n. f. et adj.* (grec *kinētikos*, mobile). Relatif au mouvement, en particulier à la vitesse.

*N. f.* CHIM. La cinétique chimique est l'étude de la vitesse des réactions chimiques.

*Adj. PHYS.* L'énergie cinétique est l'énergie que possède un corps du fait de sa vitesse  $mv^2/2$  pour un solide en mouvement de translation).

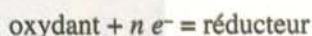
### L'ÉNIGME DU CHAPITRE

**Pourquoi** ne peut-on pas obtenir un œuf dur en le cuisant dans l'eau bouillante au sommet du Mont-Blanc ?

## 1. 1. Définitions

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

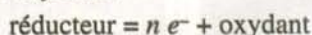
L'espèce obtenue est un réducteur.



Dans une telle transformation, l'oxydant est réduit.

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

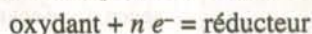
L'espèce obtenue est un oxydant.



Dans une telle transformation, le réducteur est oxydé.

Un couple oxydant/réducteur est l'ensemble d'un oxydant et d'un réducteur qui se correspondent dans les réactions d'oxydoréduction.

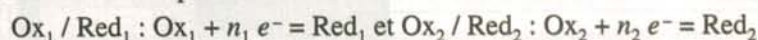
Il est caractérisé par une demi-équation d'oxydoréduction



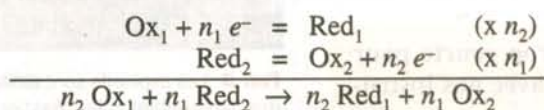
Dans une demi-équation d'oxydoréduction figure le signe = ; elle peut être écrite dans un sens ou dans l'autre.

Une réaction d'oxydoréduction met en jeu deux couples oxydant/réducteur : il y a transfert d'électrons du réducteur de l'un des couples à l'oxydant de l'autre couple.

Soient les deux couples :



L'équation de la réaction d'oxydoréduction entre  $\text{Ox}_1$  et  $\text{Red}_2$  s'écrit en multipliant les demi-équations par  $n_2$  et  $n_1$  de manière à éliminer les électrons :



Dans l'équation de la réaction, on utilise le signe  $\rightarrow$  qui indique le sens d'évolution du système.

## 1. 2. Exemples

## A Réaction entre le zinc métal et une solution d'ions cuivre (II)

Cette transformation met en jeu les couples oxydant/réducteur (fig. 1) :

- ion cuivre (II) / cuivre :  $\text{Cu}^{2+} (aq) / \text{Cu} (s)$
- ion zinc / zinc métal :  $\text{Zn}^{2+} (aq) / \text{Zn} (s)$ .

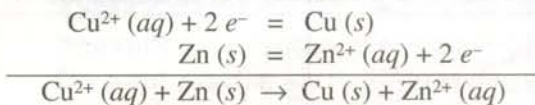
Les demi-équations d'oxydoréduction relatives à chaque couple s'écrivent :

- $\text{Cu}^{2+} (aq) + 2 e^- = \text{Cu} (s)$
- $\text{Zn}^{2+} (aq) + 2 e^- = \text{Zn} (s)$



Fig. 1 La réaction entre le zinc métal et les ions cuivre (II)  $\text{Cu}^{2+} (aq)$  produit un dépôt rouge (ou noirâtre), constitué de fines particules de cuivre.

L'équation de la réaction d'oxydoréduction entre les ions  $\text{Cu}^{2+} (aq)$  et le zinc (s) s'écrit, en combinant les demi-équations :



## B Réaction entre les ions permanganate et les ions fer (II) en milieu acide

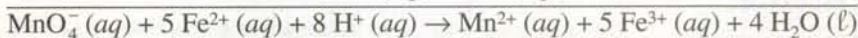
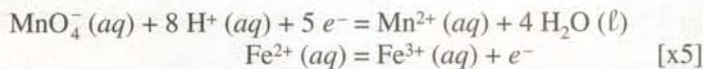
En milieu acide, cette transformation met en jeu les couples oxydant/réducteur (fig. 2) :

- ion permanganate / ion manganèse (II) :  $\text{MnO}_4^- (aq) / \text{Mn}^{2+} (aq)$
- ion fer (III) / ion fer (II) :  $\text{Fe}^{3+} (aq) / \text{Fe}^{2+} (aq)$ .

Les demi-équations d'oxydoréduction relatives à chaque couple s'écrivent :

- $\text{MnO}_4^- (aq) + 8 \text{H}^+ (aq) + 5 e^- = \text{Mn}^{2+} (aq) + 4 \text{H}_2\text{O} (l)$
- $\text{Fe}^{3+} (aq) + e^- = \text{Fe}^{2+} (aq)$

L'équation de la réaction d'oxydoréduction entre les ions  $\text{MnO}_4^- (aq)$  et  $\text{Fe}^{2+} (aq)$  s'écrit :



Le passage de l'état initial à l'état final d'un système chimique se fait-il instantanément ?

Les réactifs mettent-ils une durée plus ou moins longue pour former les produits ?

Est-il possible d'accélérer ou de ralentir une transformation chimique ?



**FIG. 2** Décoloration immédiate de la solution de permanganate de potassium en présence d'une solution de sulfate de fer (II).

## 2 Transformations rapides et lentes

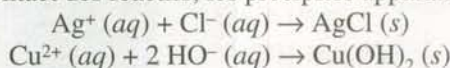
### 2.1. Transformations rapides

Une transformation rapide se fait en une durée trop courte pour que nous puissions en suivre l'évolution à l'œil ou avec nos instruments de mesure.

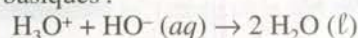
#### ■ EXEMPLES

- La décomposition d'un explosif (fig. 3).
- Les réactions de précipitation, comme la précipitation du chlorure d'argent (fig. 4) et de l'hydroxyde de cuivre (II).

Dès la mise en contact des réactifs, les précipités apparaissent :



- Les réactions acido-basiques :



- Certaines réactions d'oxydoréduction, comme la réaction entre les ions permanganate  $\text{MnO}_4^- (aq)$  et les ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+} (aq)$  en milieu acide, étudiée au paragraphe 1.2 B : la décoloration des ions  $\text{MnO}_4^- (aq)$  est immédiate en présence d'ions  $\text{Fe}^{2+} (aq)$ .



**FIG. 3** Les explosifs sont utilisés pour détruire des immeubles ; la réaction chimique de décomposition est pratiquement instantanée.



**FIG. 4** La réaction entre les ions  $\text{Ag}^+ (aq)$  et  $\text{Cl}^- (aq)$  est immédiate et forme un précipité blanc de chlorure d'argent.

## 2.2. Transformations lentes

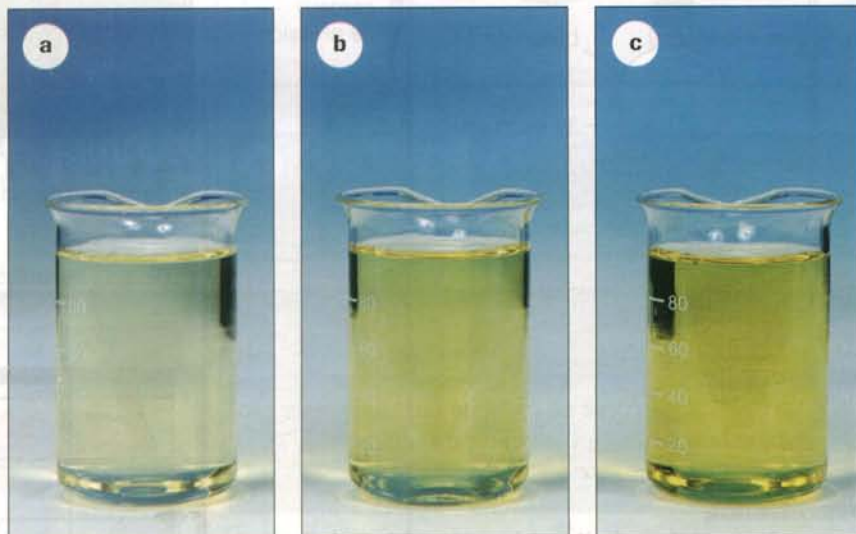
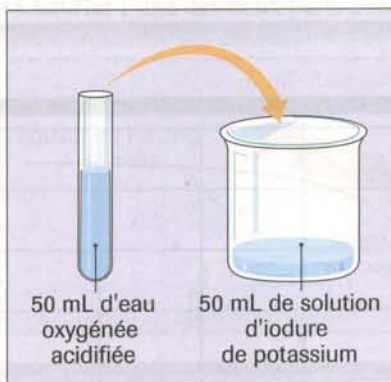
Une transformation lente peut être suivie à l'œil ou par nos instruments de mesure pendant plusieurs minutes, plusieurs heures...

### A Transformation lente suivie à l'œil

Effectuons l'oxydation des ions iodure  $I^- (aq)$  par l'eau oxygénée en milieu acide ; l'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2 (aq)$ .

#### EXPÉRIENCE

• Dans un bécher contenant 50 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration molaire  $0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , verser 50 mL d'eau oxygénée de concentration molaire  $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  acidifiée par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (fig. 5).



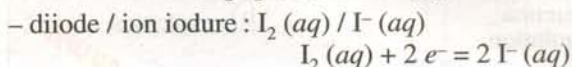
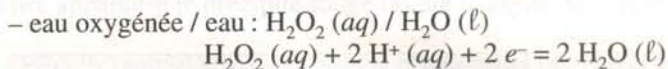
**Fig. 5** Évolution du mélange réactionnel au cours du temps. La coloration jaune :  
a. apparaît  
b. devient plus intense  
c. évolue progressivement vers le brun.

#### OBSERVATION

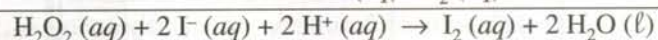
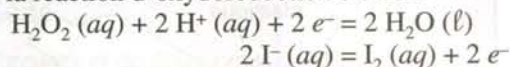
Il apparaît du diiode  $I_2 (aq)$  qui colore progressivement le milieu réactionnel en jaune puis en brun.

#### INTERPRÉTATION

Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont :



L'équation de la réaction d'oxydoréduction s'écrit :



De tous les réactifs et produits, seul le diiode  $I_2$  est coloré.

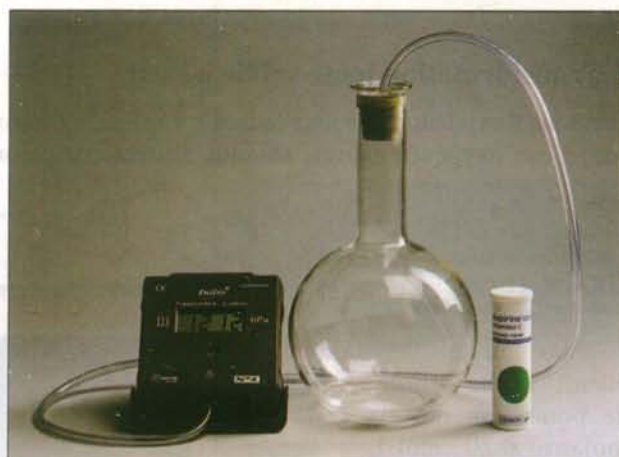
En solution, il apparaît jaune aux faibles concentrations et brun aux concentrations plus importantes. L'observation de la couleur permet donc de suivre l'évolution de la transformation. Il est également possible d'effectuer des mesures quantitatives, par exemple, en effectuant un titrage du diiode apparu [titrage d'oxydoréduction par les ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-} (aq)$ ].

► Voir exercices n<sup>os</sup> 14 et 16, pages 44 et 45

**B Réaction lente suivie avec un instrument de mesure**

**EXPÉRIENCE**

- Dans un ballon de 1 L contenant 30 mL d'eau distillée, introduire un comprimé d'aspirine effervescente ; aussitôt fermer le ballon avec un bouchon traversé par un tuyau de verre relié à un capteur de pression (fig. 6).
- Relever la pression toutes les 15 secondes. Tracer la représentation graphique de l'évolution de la pression en fonction du temps (fig. 7).



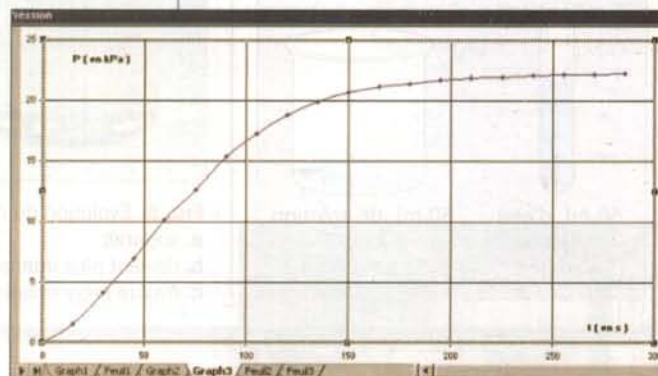
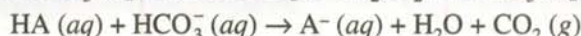
**Fig. 6** Placé dans l'eau, le comprimé d'aspirine effervescente engendre du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  (g).

**OBSERVATION**

Le dégagement de dioxyde de carbone fait augmenter progressivement la pression à l'intérieur du ballon (fig. 7).

**INTERPRÉTATION**

Le comprimé contient de l'aspirine, ou acide acétylsalicylique, et de l'hydrogénocarbonate de sodium. En solution aqueuse, une réaction acido-basique se produit entre l'aspirine, acide que l'on note HA (aq) et l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  (aq), base du couple  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{HCO}_3^-$  (aq) :



**Fig. 7** Relevé informatique des variations de la pression  $P$  en fonction du temps.

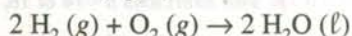
**C Autres exemples de transformations lentes**

- La réaction d'oxydoréduction entre le zinc métal et les ions cuivre (II) étudiée au paragraphe 1.2 A.
- La formation de la rouille.
- La fermentation alcoolique.
- La réaction d'estérification qui sera étudiée ultérieurement.

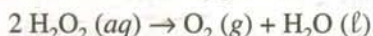
**REMARQUE**

Certaines transformations sont tellement lentes qu'il semble qu'elles ne puissent pas se produire. On dit qu'elles sont cinétiquement bloquées. Exemples :

- la synthèse de l'eau (fig. 8) :

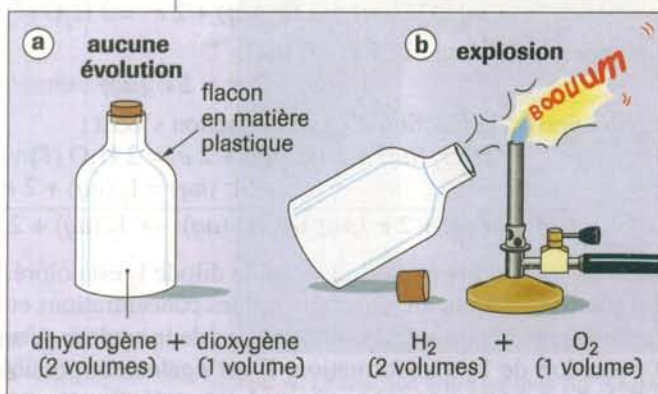


- la décomposition de l'eau oxygénée :



Cette transformation est très lente mais, étant favorisée par la lumière, l'eau oxygénée est vendue dans des flacons colorés.

► Voir exercice n° 18, page 46



**Fig. 8** État de blocage cinétique (a) et réaction (b).

## 3 Facteurs cinétiques

### 3.1. La température

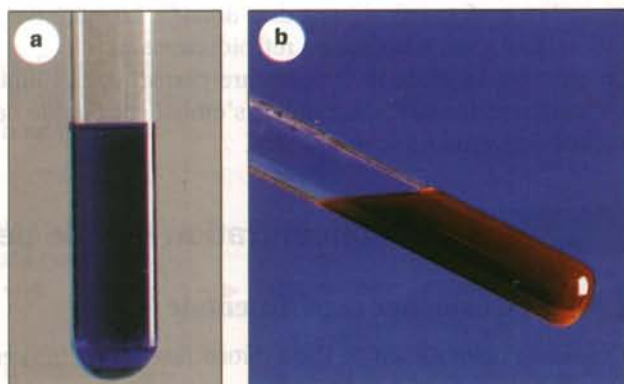
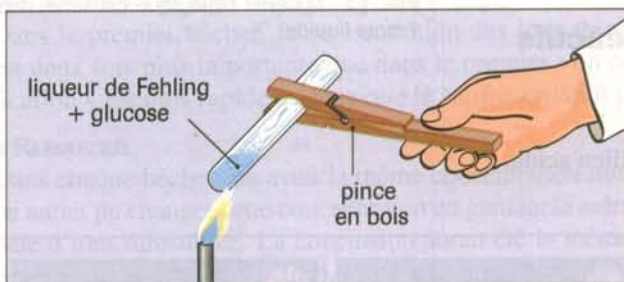
Un facteur cinétique est une grandeur qui influe sur la durée d'une transformation chimique.

#### A Mise en évidence expérimentale

L'un des tests spécifiques des aldéhydes consiste à les faire réagir avec la liqueur de Fehling.

#### EXPÉRIENCE

- Dans un tube à essais, verser 10 mL de liqueur de Fehling et 2,0 mL de solution de glucose de concentration  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Faire deux parts de cette solution.
- Chauffer l'une des deux parts avec précaution (fig. 9).



**Fig. 9** Évolution du mélange réactionnel.  
a. À la température ordinaire.  
b. À chaud.

#### OBSERVATION

On n'observe aucune évolution dans le tube laissé à la température de la salle (fig. 9a). En revanche, un précipité rouge apparaît rapidement dans le tube chauffé.

#### INTERPRÉTATION

À froid, la transformation est très lente. Il est nécessaire de chauffer pour faire apparaître le précipité rouge brique d'oxyde de cuivre (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  (s).

Plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus la durée de la transformation est courte.

#### B Applications

Elles sont nombreuses et de deux types :

- accélérer ou même déclencher une transformation lente ou bloquée,
- ralentir ou même bloquer une transformation gênante ou dangereuse.

#### Accélération ou déclenchement d'une transformation

• De nombreuses synthèses industrielles sont des transformations lentes à température ordinaire ; les contraintes économiques obligent à les réaliser à températures élevées.

## ■ EXEMPLES

Synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , du trioxyde de soufre  $\text{SO}_3$ , réduction des oxydes de fer dans les hauts fourneaux (fig. 10), synthèses organiques.

- On accélère la cuisson des aliments dans un autocuiseur où la température de cuisson est voisine de  $110\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Dans un moteur à explosion, la combustion du mélange air-essence est amorcée par l'étincelle jaillissant de la bougie.

### Ralentissement ou blocage d'une transformation

- Conservation des aliments

Les aliments subissent, sous l'action de microorganismes, des réactions de dégradation altérant leur goût et pouvant conduire à des toxines graves pour la santé. Ils sont donc conservés au réfrigérateur ( $4\text{ }^\circ\text{C}$  environ) et au congélateur ( $-18\text{ }^\circ\text{C}$  environ).

- Les cellules biologiques (spermatozoïdes, ovules, embryons) sont maintenues dans l'azote liquide à  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  pour stopper les réactions biologiques et la division cellulaire (fig. 11).

• La **trempe** consiste à refroidir brutalement un mélange réactionnel afin de bloquer la transformation à une date donnée. Le système garde ainsi la composition qu'il avait à la date du refroidissement.

- Un contrôle strict de la température permet dans l'industrie d'éviter que des transformations exothermiques s'emballent ou que des transformations parasites dangereuses se produisent.



**FIG. 10** Coulée de fonte. La réaction de réduction des oxydes de fer s'effectue entre  $1\ 000$  et  $1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$ .



**FIG. 11** Matériel biologique conservé dans l'azote liquide.

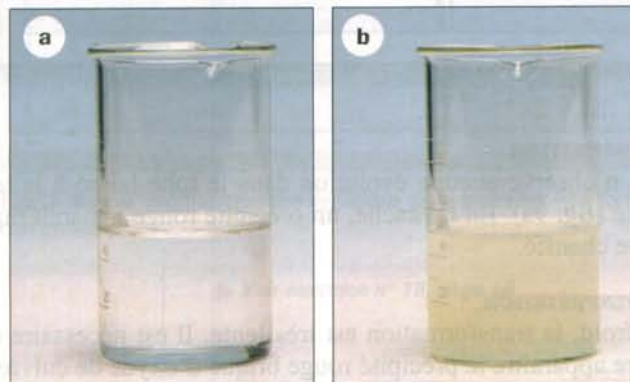
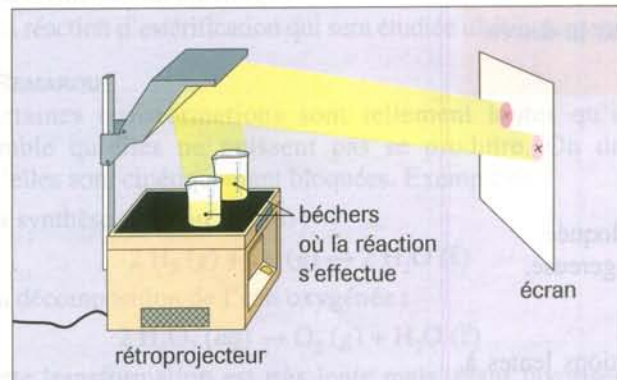
## 3. 2. La concentration initiale des réactifs

### A Mise en évidence expérimentale

On étudie la dismutation de l'ion thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$  en milieu acide.

#### EXPÉRIENCE

- Dessiner une croix noire sous deux béchers.
- Dans le premier bécher, verser  $20\text{ mL}$  de solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire  $0,10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Dans le second bécher, verser  $20\text{ mL}$  de solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire  $0,05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Placer les deux béchers sur la plaque d'un rétroprojecteur et y verser simultanément  $20\text{ mL}$  d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $1,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Observer le contenu des béchers et l'écran (fig. 12).



**FIG. 12** Dismutation des ions thiosulfate.  
**a.**  $t = 0$  : le mélange est limpide ;  
**b.**  $t = 30\text{ s}$  : le soufre apparaît sous forme colloïdale donnant un aspect blanc laiteux à la solution ;  
**c.**  $t = 1\text{ min}$  : le soufre se dépose sous forme d'un précipité jaune. La solution est devenue opaque.

**OBSERVATION**

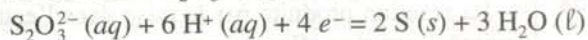
Dans les deux béchers, il apparaît un solide blanc puis jaune. Le premier bécher s'opacifie plus vite que le second (fig. 12).

Sur l'écran, les croix disparaissent progressivement. Celle qui correspond au premier bécher disparaît avant celle qui correspond au second.

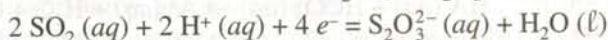
**INTERPRÉTATION**

Les couples oxydant / réducteur mis en jeu sont :

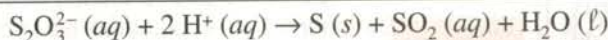
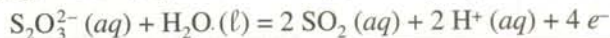
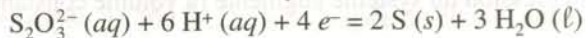
- ion thiosulfate / soufre :  $S_2O_3^{2-} (aq) / S (s)$



- dioxyde de soufre / ion thiosulfate :  $SO_2 (aq) / S_2O_3^{2-} (aq)$



L'équation de la réaction d'oxydoréduction s'écrit :



La réaction observée est une **dismutation** car l'ion thiosulfate y joue à la fois le rôle de réducteur et celui d'oxydant.

Dans les deux béchers, il y a formation de soufre qui apparaît d'abord sous forme colloïdale (aspect blanc laiteux), puis sous forme d'un précipité jaune. Le soufre formé opacifie le milieu réactionnel et, au bout d'une certaine durée, la croix noire devient invisible.

Les deux réactifs sont :  $S_2O_3^{2-} (aq)$  et  $H^+ (aq)$ .

Dans le premier bécher, la concentration des ions thiosulfate [ $S_2O_3^{2-} (aq)$ ] est deux fois plus importante que dans le premier ; on constate que l'opacification y est plus rapide et donc que le soufre apparaît plus vite.

**REMARQUE**

Dans chaque bécher, on avait la même concentration initiale d'ions  $H^+ (aq)$  ; on aurait pu changer cette concentration en gardant la même concentration initiale d'ions thiosulfate. La conclusion aurait été la même : en augmentant la concentration des ions  $H^+ (aq)$ , l'opacification aurait été plus rapide.

► Voir exercice n° 15, page 45

**B Conclusion**

**Plus la concentration initiale des réactifs est grande, plus la durée de la transformation est courte.**

Il existe d'autres facteurs cinétiques que la température et la concentration initiale des réactifs : l'emploi de catalyseurs (qui fera l'objet d'une étude ultérieure), la lumière, le solvant dans lequel la réaction s'effectue. Dans le cas où l'un des réactifs est un solide, son état plus ou moins divisé (plaque, poudre...) c'est-à-dire la surface de contact entre les réactifs...

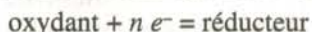
## 1 Rappels sur les couples oxydant/réducteur

■ Un **oxydant** est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.

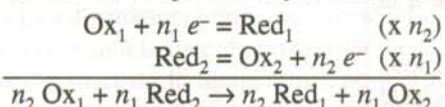
■ Un **réducteur** est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.

■ Un **couple oxydant/réducteur** est l'ensemble d'un oxydant et d'un réducteur qui se correspondent dans les réactions d'oxydoréduction.

Il est caractérisé par une demi-équation d'oxydoréduction :



■ Une **réaction d'oxydoréduction** met en jeu deux couples oxydant/réducteur ; il y a transfert d'électrons du réducteur de l'un des couples à l'oxydant de l'autre couple :



## 2 Transformations rapides et lentes

■ La cinétique chimique étudie la durée d'évolution d'un système chimique de l'état initial à l'état final et les facteurs intervenant sur cette durée.

■ Une **transformation rapide** se fait en une durée trop courte pour que nous puissions en suivre l'évolution à l'œil ou avec nos instruments de mesure.

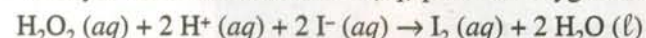
### Exemples

- les réactions de précipitation
- les réactions acido-basiques
- la réaction des ions permanganate  $\text{MnO}_4^- (aq)$  avec les ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+} (aq)$ ...

■ Une **transformation lente** peut être suivie à l'œil ou par nos instruments de mesure pendant plusieurs minutes, plusieurs heures...

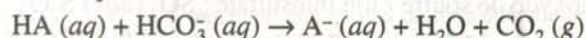
### Exemples

- L'oxydation des ions iodure  $\text{I}^- (aq)$  par l'eau oxygénée :



On suit la réaction grâce à l'apparition de diiode  $\text{I}_2$  qui est coloré.

- La réaction produite par la mise dans l'eau d'un comprimé d'aspirine effervescente :



La transformation produit du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  et la pression du système augmente (à volume constant).

## 3 Facteurs cinétiques

■ Un **facteur cinétique** est une grandeur qui influe sur la durée d'une transformation.

■ La **température** est un **facteur cinétique**.

Plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus la durée de la transformation est courte.

■ La **concentration initiale des réactifs** est un deuxième facteur cinétique ; plus la concentration initiale des réactifs est élevée, plus la durée de la transformation est courte.

■ Une transformation est d'autant plus rapide qu'elle est réalisée à plus haute température et avec des concentrations initiales de réactifs plus grandes.

### Mots-clés

- Oxydant
- Réducteur
- Couple oxydant/réducteur
- Demi-équation d'oxydoréduction
- Facteur cinétique
- Réactif

► Voir lexique page 348

## Un facteur cinétique : la concentration initiale d'un réactif

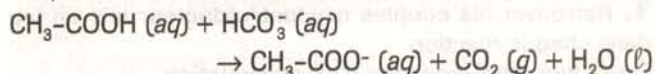
Dire que la concentration initiale d'un réactif est un facteur cinétique, c'est dire que si l'on augmente cette concentration, la durée de la transformation diminue.

### MATÉRIEL

- Ballon de 1 L muni d'un bouchon à un trou.
- Tube à dégagement terminé par un raccord en caoutchouc.
- Agitateur magnétique, barreau aimanté.
- Capteur de pression, balance électronique, papier-filtre.
- Éprouvettes graduées de 100 mL et 500 mL.
- Fiole jaugée de 100 mL, pipette jaugée de 50 mL, poire à pipeter.
- Hydrogénocarbonate de sodium solide.
- Solution d'acide éthanoïque de concentration molaire  $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Eau distillée, chronomètre, thermomètre.

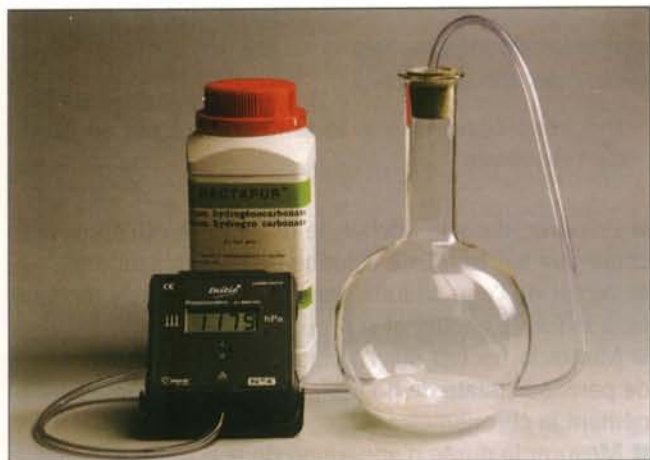
### RÉFLEXIONS PRÉALABLES

- La transformation chimique étudiée est la réaction entre une solution d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)$  et l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^- (aq)$ . L'équation de cette réaction s'écrit :



- Il se dégage du dioxyde de carbone. On se propose de mettre en évidence l'influence de la concentration en acide éthanoïque sur la durée de dégagement de ce gaz.

### DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL



La réaction s'effectue dans le ballon où la pression augmente avant de se stabiliser.

### Manipulation 1

**OBJECTIF :** Suivre l'évolution de la pression en fonction du temps (la réaction a lieu à volume constant).

- Peser 1,25 g d'hydrogénocarbonate de sodium dans un papier-filtre ; fermer le papier.

- Avec l'éprouvette de 100 mL, mesurer 60 mL de solution d'acide éthanoïque de concentration molaire  $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ; les introduire dans le ballon avec le barreau aimanté. Placer sur l'agitateur magnétique.
- Relier le tube à dégagement au capteur de pression.
- Introduire rapidement le papier dans le ballon ; fermer hermétiquement ; déclencher simultanément un chronomètre.
- Relever la pression toutes les 15 secondes jusqu'à stabilisation de celle-ci.
- Tracer le graphique représentant l'évolution de la pression en fonction du temps.

### Manipulation 2

**OBJECTIF :** Mettre en évidence l'influence de la concentration molaire de l'acide éthanoïque sur la durée d'évolution du mélange.

- Préparer 100 mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration molaire  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à partir de la solution à  $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Recommencer l'expérience décrite dans la manipulation 1 avec la même quantité d'hydrogénocarbonate de sodium mais en utilisant un volume de 60 mL de solution d'acide éthanoïque de concentration molaire  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Relever la valeur de la température.
- Mesurer le volume du ballon (en le remplissant d'eau et en mesurant le volume d'eau à l'aide d'une éprouvette graduée de 500 mL).
- Tracer les deux courbes représentant l'évolution de la pression en fonction du temps sur le même graphique.

### QUESTIONS

1. Dans les deux manipulations, montrer que le réactif en défaut est l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^- (aq)$ .
2. Comparer aux mêmes dates les pressions au cours des deux manipulations. Conclure.
3. Dresser le tableau d'évolution de la transformation. En déduire l'avancement maximal si celle-ci est totale.
4. Calculer la pression finale théorique du dioxyde de carbone dans le ballon pour les deux expériences.
5. Comparer avec les mesures.

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

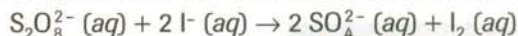
Grâce à des réactions d'oxydoréduction, vous allez montrer expérimentalement que la concentration initiale des réactifs et la température sont des facteurs cinétiques.

### MATÉRIEL

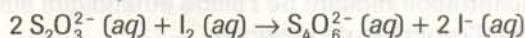
- Bécher de 50 mL.
- Agitateur magnétique.
- Deux éprouvettes graduées de 10 mL.
- Solution d'iodure de potassium KI de concentration  $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Solution de thiosulfate de sodium de concentration  $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Solution de peroxydisulfate de potassium de concentration  $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Eau distillée.
- Chronomètre.
- Cristalliseur.

### RÉFLEXIONS PRÉALABLES

• La transformation étudiée est l'oxydation des ions iodure  $\text{I}^- (\text{aq})$  par les ions peroxydisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} (\text{aq})$ . L'équation de la réaction d'oxydoréduction s'écrit :

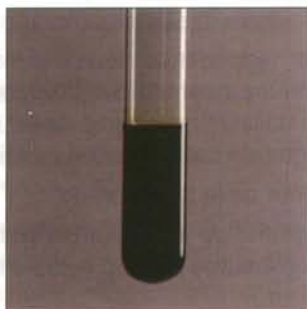


• Elle produit lentement du diiode. Pour étudier les facteurs influant sur la durée d'évolution du système, on réduit le diiode formé par les ions thiosulfate selon l'équation :



Cette réaction est instantanée.

• L'empois d'amidon (ou le thiodène) sert d'indicateur. En présence de diiode, il est bleu-noir très foncé (voir photo ci-dessous) sinon il est incolore.



### Manipulation 1

**OBJECTIF :** Montrer que la concentration initiale des réactifs est un facteur cinétique.

- Dans le bécher, verser les volumes  $V_1$  (mL) de solution d'iodure de potassium,  $V_2$  (mL) de solution de thiosulfate de sodium et  $V_3$  (mL) d'eau conformément au tableau ci-après. Y ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon (ou de thiodène).
- Placer le bécher sur l'agitateur magnétique.
- Mesurer à l'éprouvette 10 mL de solution de peroxydisulfate de potassium.

- Verser la solution de peroxydisulfate de potassium dans le bécher en déclenchant simultanément le chronomètre.
- Mesurer la durée nécessaire pour observer l'apparition d'une coloration bleue.
- Compléter le tableau ci-dessous.

Mélange	$V_1$ (mL)	$V_2$ (mL)	$V_3$ (mL)	Durée (s)
1	10	2,0	0	
2	8,0	2,0	2,0	
3	6,0	2,0	4,0	
4	4,0	2,0	6,0	
5	2,0	2,0	8,0	

### QUESTIONS

1. Retrouver les couples oxydant/réducteur mis en jeu dans chaque réaction. Écrire leur demi-équation d'oxydoréduction. Retrouver les équations d'oxydoréduction données.
2. Expliquer l'apparition de la coloration bleue.
3. Interpréter l'évolution de la durée d'apparition de cette coloration du mélange 1 au mélange 5.

### Manipulation 2

**OBJECTIF :** Montrer que la température est un facteur cinétique.

- Préparer, dans le bécher, le mélange 4 et l'éprouvette contenant les 10 mL de solution de peroxydisulfate.
- Verser de l'eau chaude dans le cristalliseur ; y réchauffer à la fois le bécher et l'éprouvette.
- Mettre le bécher sur l'agitateur et y verser la solution de peroxydisulfate de potassium en déclenchant simultanément le chronomètre.
- Mesurer la durée d'apparition de la coloration bleue.

### QUESTIONS

1. Comparer la durée d'apparition de la coloration dans le mélange 4 au cours de la première série d'expériences et dans la seconde.
2. Interpréter l'évolution de la durée.

## ÉNONCÉ

## RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION

Soient les couples oxydant/réducteur suivants :

- diiode / ion iodure :  $I_2 (aq) / I^- (aq)$
- eau oxygénée / eau :  $H_2O_2 (aq) / H_2O (l)$

On mélange 10 mL d'eau oxygénée de concentration molaire  $0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et 20 mL d'une solution d'iodure de potassium acidifiée de concentration molaire  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La température du milieu réactionnel est de  $20^\circ\text{C}$ .

1. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se produit dans le mélange.
2. Quel changement de couleur observe-t-on ?
3. Montrer que l'eau oxygénée est le réactif limitant.

4. Dresser le tableau d'évolution du système ; en déduire la quantité de diiode apparue si la transformation est supposée totale.

5. On recommence la même expérience à  $20^\circ\text{C}$ , mais cette fois en versant 20 mL d'iodure de potassium de concentration molaire  $0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Montrer que la quantité de diiode apparue en fin d'expérience est la même que dans le cas précédent. Y aura-t-il une différence d'intensité de couleur finale dans les milieux réactionnels en fin d'expérience ? Que va-t-on remarquer ?

6. Que se passe-t-il si, à un moment donné, on place l'un des mélanges dans la glace ?

## MÉTHODES

## Écrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction

- Écrire les demi-équations d'oxydoréduction des deux couples dans les sens correspondant à la transformation effective.
- Multiplier chaque demi-équation par un nombre tel qu'il y ait autant d'électrons échangés par chacune d'elles.
- Faire leur somme.

## Trouver le réactif limitant

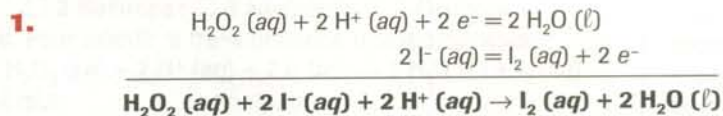
- Pour trouver le réactif limitant, calculer les quantités de matière initiale  $n'$  de chaque réactif.

- Calculer pour chaque réactif le nombre  $k_i = \frac{n'}{a}$

( $a$  : nombre stœchiométrique du réactif  $i$ ).

Le réactif limitant correspond à la plus petite valeur de  $k_i$ .

## SOLUTION



2. Le diiode  $I_2$  est de couleur jaune ou brune en solution aqueuse. La solution passe donc de l'incolore au jaune, puis au brun.

3. Quantité initiale de  $H_2O_2 (aq)$  :

$$n'_{H_2O_2(aq)} = [H_2O_2(aq)] \times V = 0,50 \times 10 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Quantité initiale de  $I^- (aq)$  :

$$n'_{I^-(aq)} = [I^-(aq)] \times V = 1,0 \times 20 \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$k_{H_2O_2} = \frac{5,0 \times 10^{-3}}{1} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

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

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

## COMMENTAIRES

Ne pas oublier les ions  $H^+ (aq)$  pour ajuster les nombres stœchiométriques.

Calcul des quantités initiales de réactifs en appliquant la formule :

$$n_x = [X] V$$

Attention :  $V$  doit être en litres.

Suivre la méthode.

**SOLUTION**

**COMMENTAIRES**

4. Le tableau d'évolution, en désignant par  $x$  l'avancement, est :

Équation		$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2\text{I}^-(aq) + 2\text{H}^+(aq) \rightarrow \text{I}_2(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$				
État	Avancement	Quantité de $\text{H}_2\text{O}_2(aq)$ (mol)	Quantité de $\text{I}^-(aq)$ (mol)	Quantité de $\text{H}^+(aq)$ (mol)	Quantité de $\text{I}_2(aq)$ (mol)	Quantité de $\text{H}_2\text{O}(l)$ (mol)
État initial	$x = 0$	$5,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2}$	excès	0	excès
Au cours de la réaction	$x$	$5,0 \times 10^{-3} - x$	$2,0 \times 10^{-2} - 2x$	excès	$x$	excès
État final	$x = x_{\text{max}}$	$5,0 \times 10^{-3} - x_{\text{max}}$	$2,0 \times 10^{-2} - 2x_{\text{max}}$	excès	$x_{\text{max}}$	excès

Dans l'état final :  $\left. \begin{matrix} 5,0 \times 10^{-3} - x_{\text{max}} \geq 0 \\ 2,0 \times 10^{-2} - 2x_{\text{max}} \geq 0 \end{matrix} \right\} \Rightarrow x_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

d'où  $n_{\text{I}_2(aq)} = x_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

5.  $n_{\text{H}_2\text{O}_2(aq)} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ;  $k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$   
 $n_{\text{I}^-(aq)} = 0,50 \times 20 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ;  $k_{\text{I}^-} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$   
 $k_{\text{H}_2\text{O}_2} = k_{\text{I}^-}$  : les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques.  
 $x_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

$x_{\text{max}}$  a la même valeur qu'à la question 4., donc la quantité de matière de diiode formé est la même.

La couleur finale sera la même car, dans les deux cas, le volume est le même et la quantité de matière de diiode est la même (même concentration).

L'apparition de la couleur brune sera plus lente.

6. En plongeant le mélange dans la glace, la solution se colore moins vite.

Le réactif limitant disparaît entièrement ( $x_{\text{max}} = k$  du réactif limitant).

Quand les nombres  $k$  sont les mêmes pour les réactifs, ils sont dans les proportions stœchiométriques.

La couleur d'une solution dépend de la concentration du soluté.

La transformation est plus lente quand la concentration initiale des réactifs diminue.

La transformation est plus lente quand la température diminue.

## CONTRÔLE DES CONNAISSANCES

### 1 Trouver les mots manquants

- a. Un couple oxydant/réducteur, noté Ox/Red, est caractérisé par une ... - ... d'oxydoréduction qui s'écrit ... ..
- b. Une réaction d'oxydoréduction met en jeu ... couples oxydant/réducteur; il y a transfert d' ... du réducteur de l'un des couples à l'oxydant de l'autre couple.
- c. Plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus la transformation est ... .
- d. Plus la concentration initiale des ... est élevée, plus la transformation est de courte durée.

### 2 Vrai ou faux ?

- a. L'ion  $\text{Ag}^+$  (aq) pouvant capter un électron est un réducteur.
- b. Le fer Fe (s) pouvant céder deux électrons est un réducteur.
- c. La demi-équation d'oxydoréduction du couple  $\text{Cu}^{2+}$  (aq) / Cu (s) s'écrit :
- $$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^- \rightarrow \text{Cu} (\text{s})$$
- d. Dans la réaction d'oxydoréduction d'équation :
- $$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{I}^- (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{I}_2 (\text{aq})$$
- $\text{H}_2\text{O}_2$  (aq) est le réducteur.
- e. Dans la réaction du d., le milieu réactionnel se colore d'autant plus vite en brun que la température est plus élevée.

### 3 QCM

- a. La demi-équation d'oxydoréduction du couple oxydant/réducteur  $\text{I}_2$  (aq) /  $\text{I}^-$  (aq) s'écrit :
- $\text{I}_2 (\text{aq}) + 2 e^- = 2 \text{I}^- (\text{aq})$  ;
- $2 \text{I}^- (\text{aq}) + 2 e^- = \text{I}_2 (\text{aq})$ .
- b. Pour équilibrer la demi-équation du couple  $\text{MnO}_4^-$  (aq) /  $\text{Mn}^{2+}$  (aq), il faut :
- 2 électrons ;  3 électrons ;  5 électrons.
- c. Pour ralentir la transformation d'oxydoréduction :
- $$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{I}^- (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{I}_2 (\text{aq})$$
- il faut :
- diminuer  $[\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})]$  ;  augmenter  $[\text{I}^- (\text{aq})]$ .

### 4 Apprendre à rédiger

Définir :

- a. une transformation lente, une transformation rapide ;
- b. un facteur cinétique.

### 5 Savoir-faire expérimental

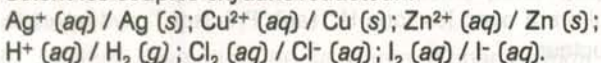
On dispose d'acide chlorhydrique de concentration  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et d'eau distillée. Proposer deux mélanges de composition différente, mais de volume identique 10 mL, permettant de mettre en évidence le rôle de la concentration initiale d'un réactif dans la durée d'évolution d'un système chimique.

## APPLICATION DES CONNAISSANCES

### Couples oxydant/réducteur

#### 6 Demi-équations

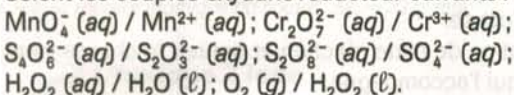
Soient les couples oxydant/réducteur :



Écrire la demi-équation d'oxydoréduction relative à chaque couple.

#### 7 Demi-équations

Soient les couples oxydant/réducteur suivants :

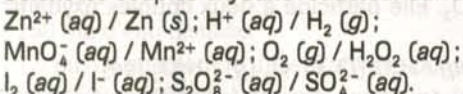


- a. Rechercher le nom de l'oxydant et du réducteur de chaque couple.
- b. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction relative à chacun d'eux.

### Réactions d'oxydoréduction

#### 8 Équations de réactions

Soient les couples oxydant/réducteur suivants :



- a. Écrire l'équation d'oxydoréduction entre les espèces : Zn (s) et  $\text{H}^+$  (aq).
- b. Même question pour les espèces  $\text{MnO}_4^-$  (aq) et  $\text{H}_2\text{O}_2$  (aq).
- c. Même question pour les espèces  $\text{I}^-$  (aq) et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (aq).

#### 9 Équations de réactions

Soient les couples oxydant/réducteur :

- ion peroxydisulfate/ion sulfate :  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} (\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$  ;
- ion tétrathionate/ion thiosulfate :  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} (\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})$  ;
- diiode/ion iodure :  $\text{I}_2 (\text{aq}) / \text{I}^- (\text{aq})$ .

- a. On verse une solution de diiode dans une solution de thiosulfate de sodium (fig. 1). Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui s'effectue. Expliquer la décoloration.
- b. On verse une solution de peroxydisulfate de potassium dans une solution d'iodure de potassium (fig. 2). Qu'observe-t-on ? Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui s'effectue. Expliquer la coloration.



Fig. 1



Fig. 2

**10** La bouteille bleue

L'expérience de la bouteille bleue est décrite dans la rubrique « Découvrir et réfléchir », page 30. Le bleu de méthylène peut exister sous deux formes : l'une BM<sup>+</sup> bleue, l'autre BMH incolore. Ces deux formes constituent un couple oxydant/réducteur.

a. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction relative à ce couple. Bien que la réaction se fasse en milieu basique, on équilibrera avec les ions H<sup>+</sup> (aq). Préciser l'oxydant et le réducteur.

b. Le glucose C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> est le réducteur conjugué de l'ion gluconate C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup> (aq). Écrire la demi-équation d'oxydoréduction relative à ce couple.

c. L'eau est le réducteur du couple O<sub>2</sub> (aq) / H<sub>2</sub>O (l). Écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.

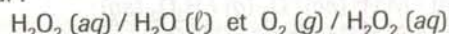
d. Une première réaction d'oxydoréduction a lieu entre l'ion BM<sup>+</sup> et le glucose. Écrire l'équation de cette réaction et donner le changement de couleur qui l'accompagne.

e. Une seconde réaction d'oxydoréduction a lieu entre BMH et le dioxygène dissous dans l'eau. Écrire l'équation de celle-ci et donner le changement de couleur qui l'accompagne.

f. De ces deux transformations, quelle est la transformation lente, la transformation rapide ?

**11** L'eau oxygénée

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Elle participe à deux couples oxydant/réducteur :



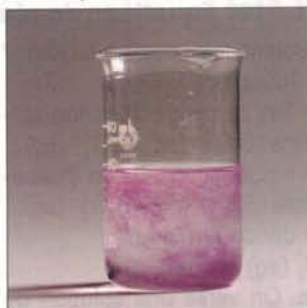
a. Écrire les demi-équations d'oxydation relatives à chaque couple.

b. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction de l'eau oxygénée (réducteur) par l'eau oxygénée (oxydant) ; une telle réaction s'appelle une dismutation.

c. Soit le couple MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> (aq) / Mn<sup>2+</sup> (aq).

Quand on verse une solution acidifiée de permanganate de potassium dans de l'eau oxygénée, on observe un dégagement gazeux (figure ci-contre) ; la solution se décolore.

Quel est ce gaz ? Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui s'effectue.

**12** Exercice de correction

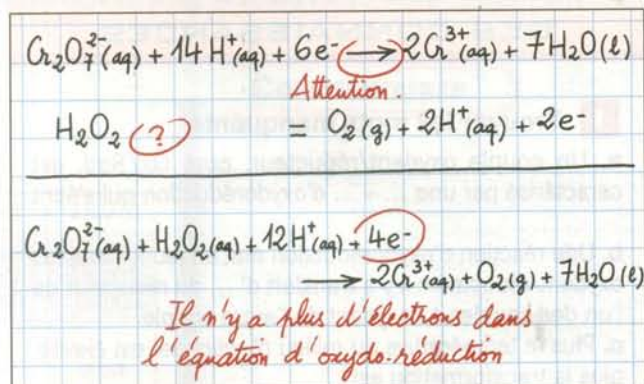
Lire l'énoncé, puis la solution annotée d'un élève. Rédiger une correction détaillée de l'exercice.

**Énoncé**

Soient les couples oxydant/réducteur suivants :

- ion dichromate / ion chrome (III) : Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (aq) / Cr<sup>3+</sup> (aq)
- eau oxygénée / eau : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (aq) / H<sub>2</sub>O (l)
- dioxygène / eau oxygénée : O<sub>2</sub> (g) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (aq).

Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction possible entre l'eau oxygénée et l'ion dichromate.

**Solution annotée d'un élève****PROBLÈMES DE SYNTHÈSE****Facteurs cinétiques****13** Réaction entre les ions iodure I<sup>-</sup> (aq) et les ions peroxodisulfate S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (aq)

On étudie la réaction d'oxydation des ions iodure I<sup>-</sup> (aq) par les ions peroxodisulfate S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (aq).

À cette fin, on réalise des mélanges où les concentrations ont les valeurs répertoriées dans le tableau ci-dessous

Mélange	1	2	3
[S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (aq)] (mmol·L <sup>-1</sup> )	10	20	10
[I <sup>-</sup> (aq)] (mmol·L <sup>-1</sup> )	20	40	20
Température (°C)	18	18	33

a. Soient les couples oxydant/réducteur :

- ion peroxodisulfate / ion sulfate : S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (aq) / SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (aq)
- diiode / ion iodure : I<sub>2</sub> (aq) / I<sup>-</sup> (aq).

Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre les ions iodure I<sup>-</sup> (aq) et les ions peroxodisulfate S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (aq). Quel changement de couleur observe-t-on ?

b. À une même date depuis le début des expériences, que peut-on prévoir sur la coloration observée dans les béchers 1 et 2 d'une part, 1 et 3 d'autre part ? Justifier la réponse.

**14** Réaction entre les ions iodure I<sup>-</sup> (aq) et l'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (aq)

On dispose d'une solution d'iodure de potassium de concentration molaire 0,20 mol·L<sup>-1</sup> et d'une solution d'acide sulfurique de concentration molaire 0,50 mol·L<sup>-1</sup>.

Dans trois béchers numérotés 1, 2, 3, on réalise les mélanges de composition ci-dessous dans lesquels v<sub>I</sub> désigne le volume de solution d'iodure de potassium, v<sub>a</sub> le volume d'acide sulfurique et v<sub>eau</sub> le volume d'eau ajoutée.

Mélange	1	2	3
v <sub>I</sub> (mL)	10	20	30
v <sub>a</sub> (mL)	10	10	10
v <sub>eau</sub> (mL)	30	20	10

À une même date, on verse dans chaque bécher un même volume  $V = 50 \text{ mL}$  d'eau oxygénée de concentration  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Au bout de deux minutes, on observe une coloration jaune de plus en plus foncée du bécher 1 au bécher 3 (figure ci-dessous).



a. Soient les couples oxydant/réducteur :

- diiode / ion iodure :  $\text{I}_2 (\text{aq}) / \text{I}^- (\text{aq})$
- eau oxygénée / eau :  $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) / \text{H}_2\text{O} (\ell)$ .

Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se produit dans le bécher. Justifier l'apparition de la couleur jaune.

b. Quels sont les réactifs ? Calculer leur concentration molaire volumique dans les trois mélanges.

c. Justifier les colorations de plus en plus foncées du bécher 1 au bécher 3.

d. Montrer que, quel que soit le mélange, le réactif en défaut est l'eau oxygénée. En déduire la quantité de matière, puis la concentration du diiode dans chaque mélange réactionnel, lorsque la réaction est terminée. Substitue-t-il alors une différence d'intensité de coloration d'un bécher à un autre ?

### 15 La dismutation de l'ion thiosulfate

L'ion thiosulfate participe à deux couples oxydant/réducteur :

- ion tétrathionate / ion thiosulfate :  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} (\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})$
- ion thiosulfate / soufre :  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq}) / \text{S} (\text{s})$ .

1. L'ion thiosulfate se dismute : il réagit sur lui-même en tant qu'oxydant d'une part, et de réducteur, d'autre part ; écrire l'équation d'oxydoréduction de cette dismutation.

2. La réaction de dismutation est lente ; elle peut être suivie à l'œil par l'apparition de soufre d'aspect laiteux d'abord (soufre colloïdal) suivi d'un précipité jaune. Le milieu réactionnel s'opacifie ainsi progressivement.

Afin d'étudier cette réaction, on procède à la série d'expériences suivantes.

On dispose de solutions de thiosulfate de sodium de concentration  $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , d'acide chlorhydrique de concentration  $1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et d'eau distillée.

On prépare successivement les mélanges précisés dans le tableau ci-après. On verse dans un bécher, sous le fond duquel on a tracé une croix noire, un volume  $v_1$  de solution de thiosulfate de sodium puis un volume  $v_2$  d'eau ; on déclenche un chronomètre à la date précise où un volume  $v_3$  d'acide chlorhydrique est ajouté. On regarde au-dessus du bécher et on note la durée au bout de laquelle la croix n'est plus visible en raison de l'opacification du mélange.

Mélange	$v_1$ (mL)	$v_2$ (mL)	$v_3$ (mL)	Durée (s)
1	10	40	5	125
2	20	30	5	87
3	30	20	5	58
4	40	10	5	25

a. Pourquoi ajoute-t-on un volume  $v_2$  d'eau ?

b. Calculer la concentration des réactifs dans chaque mélange.

c. Justifier l'évolution de la durée d'opacification du mélange 1 au mélange 4.

d. Pour chaque mélange, calculer la masse de soufre apparue en fin de réaction. Y aura-t-il une différence d'opacification dans les béchers en fin d'expérience ?

#### DONNÉE

• Masse molaire atomique du soufre :  $M_S = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 16 L'horloge à iode

Soient les couples oxydant/réducteur :

- diiode / ion iodure :  $\text{I}_2 (\text{aq}) / \text{I}^- (\text{aq})$
- ion tétrathionate / ion thiosulfate :  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} (\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})$
- eau oxygénée / eau :  $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) / \text{H}_2\text{O} (\ell)$ .

Dans un bécher de 500 mL, on verse :

– 20 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration molaire  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et quelques gouttes d'empois d'amidon (ou de thiodène),

– 10 mL d'acide sulfurique de concentration molaire  $0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,

– 250 mL d'eau distillée,

– 1,0 mL de solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire  $0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

L'empois d'amidon est un réactif du diiode : il est bleu-noir très foncé en sa présence, incolore en son absence.

La température est de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

a. Y a-t-il possibilité de réactions d'oxydoréduction dans le mélange réactionnel ? Quelle est la couleur du milieu ?

b. On verse alors rapidement tout en déclenchant un chronomètre 20 mL d'eau oxygénée de concentration molaire  $0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Quelles sont les deux réactions d'oxydoréduction possibles ?

c. L'eau oxygénée oxyde lentement les ions iodure, mais pratiquement pas les ions thiosulfate, qui, en revanche, sont rapidement oxydés par le diiode.

Au bout de 40 secondes, un changement est observé dans le milieu réactionnel. Lequel ? Expliquer.

d. La même expérience est réalisée désormais à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Que va-t-on remarquer ?

e. On change la composition du milieu réactionnel :

– 30 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et quelques gouttes d'empois d'amidon (ou de thiodène) ;

– 10 mL d'acide sulfurique de concentration molaire  $0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;

– 240 mL d'eau distillée ;

– 1,0 mL de solution de thiosulfate de sodium de concentration  $0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

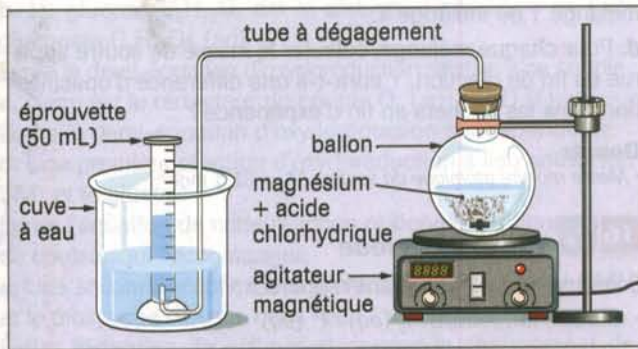
On verse le même volume d'eau oxygénée à la même concentration. Que va-t-on remarquer ?

POUR ALLER PLUS LOIN

**17** ❖ **Variation de volume à pression constante**

Dans un ballon de 250 mL, on verse 10 mL de solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et 20 mL d'eau.

On remplit à ras bord une éprouvette graduée de 50 mL que l'on retourne sur un cristallisoir.



On introduit rapidement, tout en déclenchant un chronomètre, 3 cm d'un ruban de magnésium dans le ballon. On le ferme hermétiquement à l'aide d'un bouchon muni d'un tube à dégagement, raccordé à un tuyau en caoutchouc arrivant au bas de l'éprouvette.

On relève toutes les minutes le volume  $v$  de gaz dégagé dans l'éprouvette.

Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

$t$ (min)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10
$v$ (mL)	0	0	2,9	5,5	8,2	10,9	13	15,9	18,5	21,5	24,6
$t$ (min)	11	12	13	14	15	16	17	18			
$v$ (mL)	26,8	28,5	29,5	30,1	31,0	31,6	31,6				

- Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre le magnésium métal  $\text{Mg}$  (s) et les ions  $\text{H}^+$  (aq).
- Tracer la représentation graphique de l'évolution du volume de gaz dégagé en fonction du temps. À partir de quelle date peut-on considérer la réaction comme terminée ?
- La transformation est-elle lente ou rapide ?
- À partir du graphique, calculer la quantité de matière de dihydrogène en fin d'expérience sachant que la température était de  $20^\circ\text{C}$  et la pression de  $101\,300 \text{ Pa}$ .
- Calculer les quantités de matière de magnésium  $\text{Mg}$  (s) et des ions  $\text{H}^+$  (aq) en début d'expérience. Quel est le réactif limitant ?
- Dresser le tableau permettant de suivre l'évolution de la transformation en fonction de l'avancement  $x$ .
- Déterminer l'état final du système. Comparer avec les résultats expérimentaux.

**h.** On recommence la même expérience avec la même longueur de ruban mais on verse dans le ballon 10 mL d'acide chlorhydrique de concentration  $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On y ajoute toujours 20 mL d'eau distillée. Quelle est l'allure de la courbe obtenue ? Justifier la réponse.

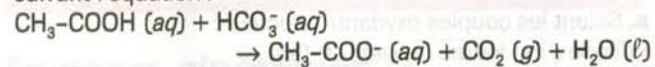
**DONNÉES**

- Masse linéique du ruban de magnésium :  $1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}$
- Masse molaire atomique du magnésium :  $M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $R = 8,318 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

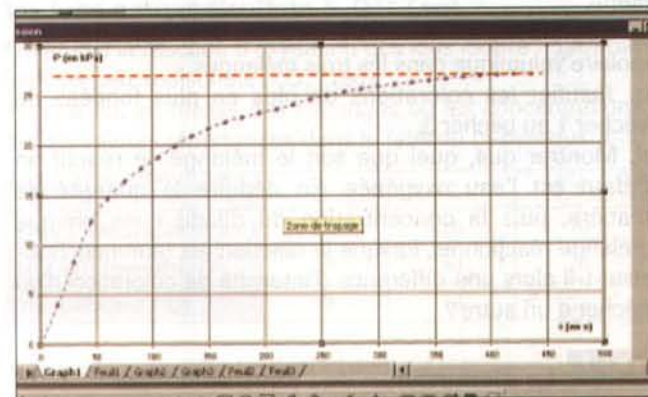
**18** ❖ **Variation de pression à volume constant**

Dans un ballon d'environ 1 L, on verse 60 mL d'une solution d'acide éthanóique de concentration  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On y introduit rapidement 1,25 g d'hydrogénocarbonate de sodium. On ferme hermétiquement le ballon à l'aide d'un bouchon muni d'un tube à dégagement relié à un capteur de pression différentiel.

L'acide éthanóique réagit avec l'ion hydrogénocarbonate suivant l'équation :



On relève la pression du dioxyde de carbone dégagé dans le ballon en fonction du temps. On obtient la représentation graphique ci-dessous.



- La transformation est-elle lente ou rapide ?
- La température étant de  $25^\circ\text{C}$ , le volume du ballon de 1,35 L, déterminer à partir de la représentation graphique la quantité de matière de dioxyde de carbone dégagé en fin d'expérience.
- Déterminer les quantités initiales des réactifs. Quel est le réactif limitant ? Sur le graphique, on lit :
  - en abscisses : le temps en secondes
  - en ordonnées : la pression en kilopascals.
- Dresser le tableau d'évolution de la réaction. Calculer l'avancement maximal. En déduire la quantité de matière théorique de dioxyde de carbone libéré. Comparer avec le résultat expérimental. Conclure.
- Quelle serait l'allure de la courbe si l'expérience avait été réalisée avec de l'acide éthanóique à  $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ?

**DONNÉE**

- $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

# Suivi temporel d'une transformation chimique. Vitesse de réaction



Le toit de l'Opéra de Paris est en cuivre ; du fait de la corrosion, il s'est progressivement recouvert d'une couche de vert de gris très esthétique.

► Comment suivre l'évolution d'une transformation chimique ?

## OBJECTIFS

- Définir l'équivalence lors d'un titrage, en déduire la quantité de matière de réactif titré.
- Représenter les variations des quantités de matière d'un réactif ou d'un produit et de l'avancement de la réaction.
- Connaître la définition de la vitesse volumique de réaction et savoir qu'elle augmente avec la concentration des réactifs et la température.
- Connaître la définition du temps de demi-réaction et savoir le déterminer.

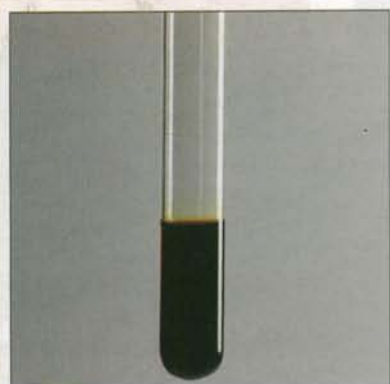
## PLAN DU COURS

- 1 Quelques notions importantes
- 2 Étude cinétique d'une transformation chimique
- 3 Vitesse volumique de réaction
- 4 Temps de demi-réaction
- 5 Méthodes utilisées en cinétique chimique

**L'observation visuelle** permet souvent de suivre l'évolution d'un système chimique, siège d'une transformation.

**ACTIVITÉ**

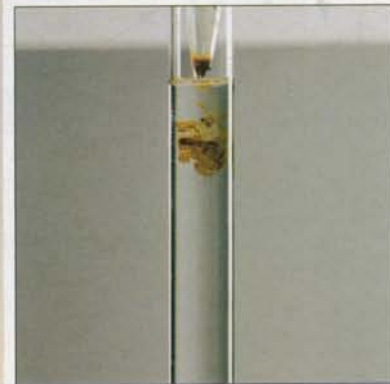
■ Première expérience



**FIG. 1** Dans un tube à essais, introduire 5,0 mL de solution de diiode  $I_2$  de concentration molaire  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

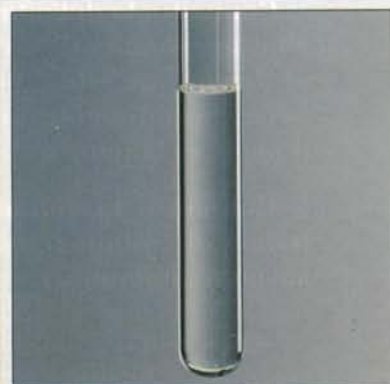


**FIG. 2** Dans un second tube à essais, placer 10 mL de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  de concentration  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

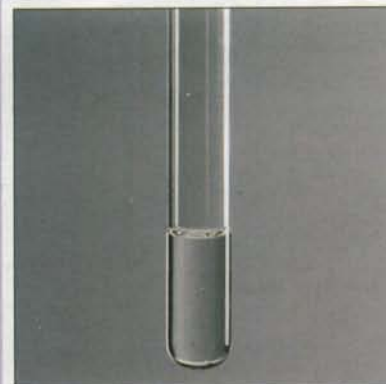


**FIG. 3** Verser le contenu du premier tube dans le second. Observer.

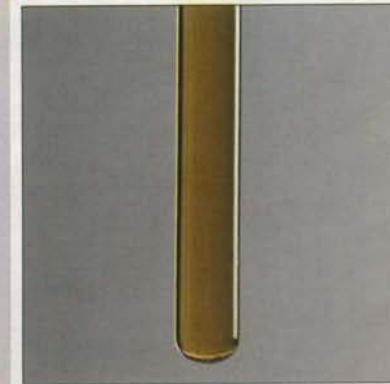
■ Deuxième expérience



**FIG. 4** Dans un tube à essais, introduire 10 mL d'iodure de potassium KI de concentration molaire  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**FIG. 5** Dans un second tube à essais, placer 5,0 mL de peroxodisulfate de sodium  $Na_2S_2O_8$  de concentration  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**FIG. 6** Verser le contenu du premier tube dans le second. Observer pendant plusieurs minutes.

▶ **1.** Écrire l'équation de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate.

▶ **2.** Interpréter les observations. La transformation est-elle lente ou rapide ?

**CHIMIE ET VOCABULAIRE**

- **Temporel** *adj.* Relatif au temps ; situé dans le temps.
- **Avancement** *n. m.* Action de progresser.

**L'ÉNIGME DU CHAPITRE**

**L'eau oxygénée**  $H_2O_2 (aq)$  se décompose spontanément :



**On parvient cependant à conserver l'eau oxygénée. Pourquoi ?**

### 1.1. Système chimique

Un **système chimique** est l'ensemble des corps auxquels on s'intéresse. Certains sont susceptibles de réagir entre eux. Le système est délimité dans l'espace par une surface (l'enveloppe du bécher dans lequel a lieu la transformation, par exemple).

Tout ce qui n'appartient pas au système chimique est le **milieu extérieur**. Le système est fermé s'il n'échange pas de matière avec l'extérieur ; dans ce cas, sa masse est constante (fig. 1). Dans ce chapitre, nous nous placerons dans le cas d'un système fermé dont la température reste constante.

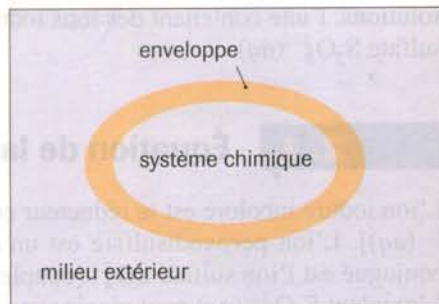


Fig. 1 Système fermé et milieu extérieur.

### 1.2. Avancement d'une réaction chimique

#### A Définition

Soit la réaction chimique d'équation :  $a A + b B \rightarrow c C + d D$ .

La composition initiale du mélange est  $n_A^i$  moles de A et  $n_B^i$  moles de B. À la date  $t$  (après le début de la réaction), il reste  $n_A$  moles de A,  $n_B$  moles de B et il est apparu  $n_C$  moles de C et  $n_D$  moles de D. On peut dresser le tableau :

État du système	Quantité de A (en mol)	Quantité de B (en mol)	Quantité de C (en mol)	Quantité de D (en mol)
Date initiale ( $t = 0$ )	$n_A^i$	$n_B^i$	0	0
Date $t$	$n_A$	$n_B$	$n_C$	$n_D$

Il a donc disparu  $n_A^i - n_A$  moles de A et  $n_B^i - n_B$  moles de B. En tenant compte des nombres stœchiométriques de l'équation de la réaction, on peut remarquer que :

$$\frac{n_A^i - n_A}{a} = \frac{n_B^i - n_B}{b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}$$

La valeur commune de ces rapports s'appelle l'**avancement**  $x$  de la réaction à la date  $t$ . On aura donc :

$$x = \frac{n_A^i - n_A}{a} = \frac{n_B^i - n_B}{b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d} \quad \text{où } x \text{ est exprimé en moles.}$$

#### B Relation entre avancement et concentrations molaires

Dans le cas particulier d'une réaction en solution, au cours de laquelle le volume  $V$  de la solution reste constant, il est possible de faire apparaître la concentration molaire des espèces en solution.

La concentration  $[X]$  d'une espèce en solution est définie par :

$$[X] = \frac{n_x}{V}$$

[X] : concentration molaire (en mol·L<sup>-1</sup>)  
 $n_x$  : quantité de matière de X en solution (en mol)  
 $V$  : volume de la solution (en L)

D'où, en reprenant la relation de définition de l'avancement et en divisant par  $V$  :

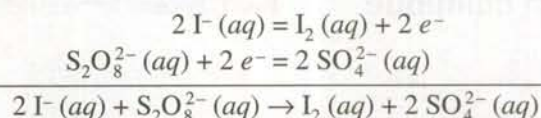
$$\frac{x}{V} = \frac{[A]_i - [A]}{a} = \frac{[B]_i - [B]}{b} = \frac{[C]}{c} = \frac{[D]}{d}$$

## 2 Étude cinétique d'une transformation chimique

Les conditions d'étude nécessitent que la transformation ne soit ni trop lente, ni trop rapide. Nous allons suivre l'évolution d'un mélange de deux solutions, l'une contenant des ions iodure  $I^- (aq)$ , l'autre des ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-} (aq)$ .

### 2.1. Équation de la réaction

L'ion iodure incolore est le réducteur conjugué du diiode  $I_2$  [couple  $I_2 (aq) / I^- (aq)$ ]. L'ion peroxydisulfate est un oxydant puissant, dont le réducteur conjugué est l'ion sulfate  $SO_4^{2-}$  [couple  $S_2O_8^{2-} (aq) / SO_4^{2-} (aq)$ ]. L'oxydant  $S_2O_8^{2-} (aq)$  peut réagir avec le réducteur  $I^- (aq)$  :



### 2.2. Évolution du milieu réactionnel au cours du temps

L'ajout de 50 mL d'une solution incolore d'iodure de potassium à 50 mL d'une solution incolore de peroxydisulfate de sodium (solutions de concentrations voisines) conduit à l'apparition d'une coloration jaune clair évoluant vers le brun. Cette coloration est due à la formation de diiode en solution aqueuse (fig. 2).

L'évolution peu rapide de la couleur permet de conclure que la réaction est lente et permet de suivre son déroulement.

L'étude quantitative de cette réaction nécessite de connaître à différentes dates, les quantités de matière soit des produits formés, soit des réactifs disparus. Le plus simple ici est de déterminer la quantité de matière de diiode formé. On fait pour cela appel à des titrages d'oxydoréduction.

### 2.3. Titrage du diiode

#### A Rappels sur les titrages

• Lors du titrage, il s'effectue une réaction chimique entre le réactif titré et le réactif titrant, appelée **réaction de titrage**.

• Pour qu'une réaction chimique puisse être utilisée comme réaction de titrage, il faut que la transformation associée soit : **univoque**, c'est-à-dire non perturbée par une autre réaction ayant les mêmes réactifs mais des produits différents ; **totale**, c'est-à-dire que la réaction fasse disparaître au moins l'un des deux réactifs mis en présence ; **rapide**, c'est-à-dire qu'elle parvienne à son terme soit de manière instantanée, soit dans un temps bref.

• À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant ont été entièrement consommés. L'avancement  $x$  atteint alors sa valeur maximale, notée  $x_{eq}$ .

• Au cours d'un titrage, l'objectif principal est de repérer l'équivalence. Il existe de nombreuses possibilités ; l'équivalence peut être repérée par :

- un changement de couleur du milieu réactionnel (fréquent dans les titrages d'oxydoréduction) ;
- un changement de couleur d'un indicateur coloré que l'on a introduit dans le milieu réactionnel ;
- le tracé d'une courbe...



**Fig. 2** Évolution de la couleur du mélange au cours de la réaction.

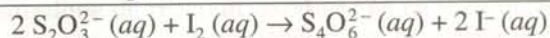
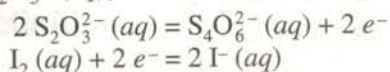
**a.** au bout de 10 s.

**b.** au bout de 30 s.

**c.** au bout de 60 s.

## B Réaction de titrage

Le diiode, appartenant au couple  $I_2(aq) / I^-(aq)$ , peut réagir avec l'ion thiosulfate  $S_2O_3^{2-}(aq)$ , réducteur conjugué de l'ion tétrathionate  $S_4O_6^{2-}(aq)$  [couple  $S_4O_6^{2-}(aq) / S_2O_3^{2-}(aq)$ ] selon la réaction d'équation :



On utilise donc l'ion thiosulfate pour effectuer le titrage du diiode formé.

## C Relation à l'équivalence

Titrons un prélèvement de volume  $v_0$  (en mL) du mélange réactionnel par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $c_1$ . Le volume versé est  $v_1$  (en mL) et à l'équivalence, il est  $v_{1\text{éq}}$ . Dressons le tableau d'évolution de la réaction de titrage.

État	Avancement (en mol)	Quantité de $S_2O_3^{2-}(aq)$ (mol)	Quantité de $I_2(aq)$ (mol)	Quantité de $S_4O_6^{2-}(aq)$ (mol)	Quantité de $I^-(aq)$ (mol)
État initial	$x_i = 0$	$c_1 v_1 \times 10^{-3}$	$n_0 = [I_2] v_0 \times 10^{-3}$	0	0
Au cours du titrage	$x$	$c_1 v_1 \times 10^{-3} - 2x$	$n_0 - x$	$x$	$2x$
À l'équivalence	$x_{\text{éq}}$	$c_1 v_{1\text{éq}} \times 10^{-3} - 2x_{\text{éq}}$	$n_0 - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$2x_{\text{éq}}$

À l'équivalence,  $S_2O_3^{2-}(aq)$  et  $I_2(aq)$  ont entièrement disparu, donc :

$$\begin{cases} c_1 v_{1\text{éq}} \times 10^{-3} - 2x_{\text{éq}} = 0 \\ n_0 - x_{\text{éq}} = 0 \end{cases} \quad \text{d'où} \quad x_{\text{éq}} = n_0 = \frac{c_1 v_{1\text{éq}} \times 10^{-3}}{2}$$

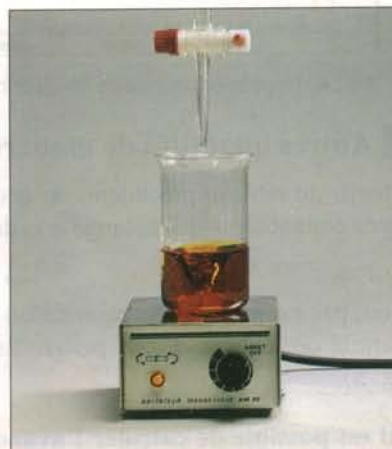
## 2.4. Composition du mélange réactionnel à la date $t$

### A Quantité de matière de diiode formé

#### EXPÉRIENCE

- Verser dans un bécher 100 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration molaire  $0,400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Y ajouter 100 mL d'une solution de peroxydisulfate de potassium de concentration molaire  $0,036 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et déclencher le chronomètre au même instant.
- Dès que le mélange est préparé, en prélever 10 mL et les verser dans un bécher.
- À la date  $t_1$ , ajouter au contenu de ce bécher 50 mL d'eau glacée. Cette opération s'appelle une **trempe**. Son but est d'arrêter la réaction grâce à une dilution et un refroidissement simultanés.
- Refaire les mêmes opérations pour d'autres dates.
- Titrer chacun des prélèvements par une solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire  $0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (fig. 3).

Fig. 3 Titrage du diiode présent dans l'échantillon.



**OBSERVATION**

La quantité de matière de diiode formé, calculée après titrage, est indiquée dans le tableau ci-dessous :

$t$ (en min)	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
$n_{I_2(aq)}$ (en $10^{-3}$ mol)	0,0	0,5	1,0	1,4	1,7	2,1	2,3	2,8	3,1	3,2	3,3

**INTERPRÉTATION**

Le tableau d'évolution de la réaction étudiée est :

Équation	$S_2O_8^{2-}(aq) + 2I^-(aq) \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$				
État	Avancement (en mol)	Quantité de $S_2O_8^{2-}(aq)$ (mol)	Quantité de $I^-(aq)$ (mol)	Quantité de $SO_4^{2-}(aq)$ (mol)	Quantité de $I_2(aq)$ (mol)
État initial ( $t = 0$ )	$x_i = 0$	$cv \times 10^{-3}$	$c'v' \times 10^{-3}$	0	0
À la date $t$	$x$	$cv \times 10^{-3} - x$	$c'v' \times 10^{-3} - 2x$	$2x$	$x = n_{I_2(aq)}$

Ce tableau montre que la quantité de matière de diiode formé à la date  $t$  est égale à l'avancement de la réaction étudiée à cet instant :

$$n_{I_2(aq)} = x$$

Le titrage (par les ions thiosulfate) permet donc d'obtenir les valeurs de l'avancement  $x$  en fonction du temps  $t$ .

Le graphique représentant l'évolution de l'avancement  $x$  en fonction du temps est donné à la figure 4 ci-dessous.

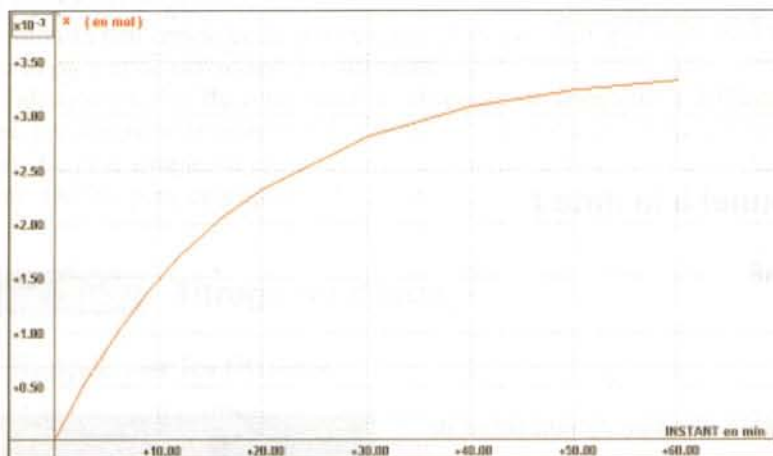


Fig. 4 Tracé informatique de l'évolution de l'avancement  $x$  en fonction du temps.

**B Autres quantités de matière à la date  $t$**

À partir du tableau précédent, on peut calculer les quantités de matière des autres constituants du mélange à la date  $t$  :

$$n_{S_2O_8^{2-}(aq)} = cv \times 10^{-3} - x \quad n_{I^-(aq)} = c'v' \times 10^{-3} - 2x \quad n_{SO_4^{2-}(aq)} = 2x$$

D'où, par exemple, la représentation graphique donnant les variations de la quantité de matière d'ions peroxydisulfate  $n_{S_2O_8^{2-}(aq)}$  en fonction du temps (fig. 5).

Il est possible de calculer l'avancement de la réaction à la date  $t$  si l'on connaît la quantité de matière de l'un des produits formés ou de l'un des réactifs restant à cette date.

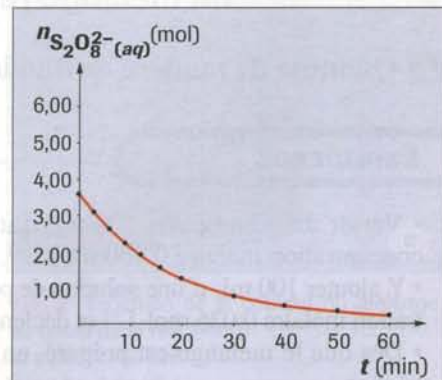


Fig. 5 Évolution de  $n_{S_2O_8^{2-}(aq)}$  en fonction du temps.

### 3 Vitesse volumique de réaction

#### 3.1. Définition

La **vitesse volumique de réaction**, exprimée en unité de quantité de matière par unité de temps et de volume, est définie, dans le système international, par :

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

$v$  : vitesse volumique de réaction (en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )  
 $V$  : volume de la solution (en  $\text{m}^3$ )  
 $dx$  : variation de l'avancement (en mol)  
 $dt$  : durée de la variation (en s)

#### REMARQUES

- Le plus souvent le volume  $V$  de la solution est exprimé en litres ;  $v$  est alors exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .
- Pour une transformation très lente, la durée peut être exprimée en minutes voire en heures. La vitesse  $v$  aura alors comme unité :  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  ou  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

#### 3.2. Détermination de la vitesse de réaction

##### A Principe

Il faut avoir accès à la courbe  $x = f(t)$ , ou à un tableau de mesures qui permet de tracer la courbe précédente, ou qui peut être traité grâce à un tableur.

Dans la définition  $v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$ ,  $\frac{dx}{dt}$  représente la valeur de la dérivée par

rapport au temps de l'avancement  $x$ . La valeur  $\frac{dx}{dt}$  est obtenue en évaluant le coefficient directeur de la tangente à la courbe  $x = f(t)$  à la date  $t$ .

##### B Méthodes

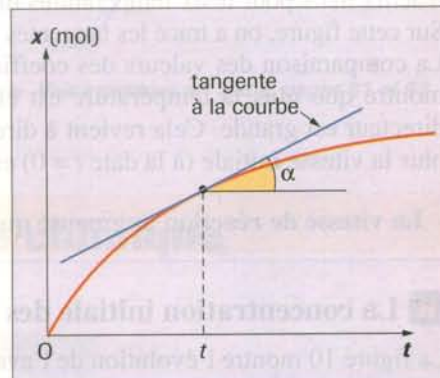
- Méthode graphique (fig. 6) : tracer la tangente à la courbe  $x = f(t)$  à la date  $t$ , calculer la valeur du coefficient directeur de cette tangente (il est égal à  $\tan \alpha$ ) puis diviser par le volume  $V$  de solution.
- Utilisation d'un tableur : à partir des valeurs de  $x$ ,  $t$  et  $V$ , le tableur calcule les valeurs de la vitesse  $v$  aux différentes dates (fig. 7).

#### 3.3. Évolution de la vitesse de réaction au cours du temps

La figure 8 fournit le tracé des tangentes à la courbe  $x = f(t)$  à différentes dates. On peut observer que la valeur du coefficient directeur de la tangente diminue au fur et à mesure que la réaction avance. Comme la transformation a lieu à volume constant, on en déduit que la vitesse de réaction diminue.

Ce phénomène peut être interprété de la façon suivante : quand la transformation progresse, les réactifs sont consommés et leur concentration diminue. Et nous avons vu, au chapitre 2, qu'une diminution de la concentration des réactifs avait pour effet de ralentir la réaction.

**Quand la transformation progresse, la vitesse de réaction diminue.**

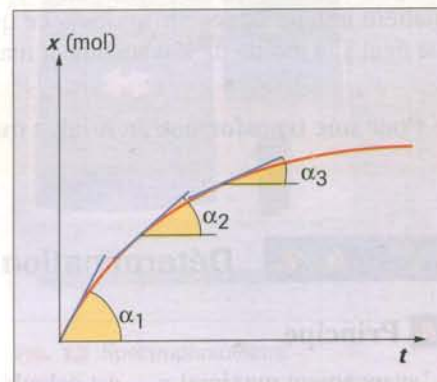


**Fig. 6** Évaluation de la vitesse volumique de réaction. La vitesse est proportionnelle à la valeur du coefficient directeur de la tangente.

$t$ (min)	$x$ ( $10^{-3}$ mol)	$v$ ( $10^{-4}$ mol·L <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )
0	0,0	10
3	0,5	8,0
6	1,0	7,0
9	1,4	6,0
12	1,7	5,0
16	2,1	4,0
20	2,3	3,0
30	2,8	2,0
40	3,1	1,5
50	3,2	1,0
60	3,3	0,5

**Fig. 7** Le tableur calcule la valeur des vitesses volumiques de réaction (pour la réaction du paragraphe 2.4 A).

► Voir exercices n° 5 et 6, page 61



**Fig. 8** Lorsque la transformation s'effectue, l'angle  $\alpha$  diminue et le coefficient directeur de la tangente diminue.

### 3. 4. Facteurs influant sur la vitesse de réaction

#### A La température

La figure 9 donne les courbes  $x = f(t)$  pour une même concentration initiale de réactifs mais pour deux températures différentes :  $\theta_1 = 18\text{ }^\circ\text{C}$  et  $\theta_2 = 35\text{ }^\circ\text{C}$ . Sur cette figure, on a tracé les tangentes aux deux courbes à la date  $t = 0$ . La comparaison des valeurs des coefficients directeurs des deux tangentes montre que plus la température est élevée, plus la valeur du coefficient directeur est grande. Cela revient à dire que plus la température est élevée, plus la vitesse initiale (à la date  $t = 0$ ) est grande. On généralise ce résultat.

**La vitesse de réaction augmente quand la température augmente.**

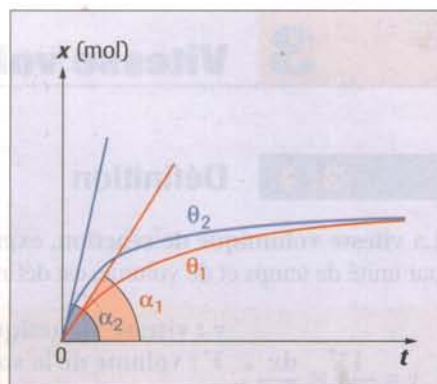
#### B La concentration initiale des réactifs

La figure 10 montre l'évolution de l'avancement  $x$  de la réaction en utilisant des concentrations initiales de réactif limitant différentes.

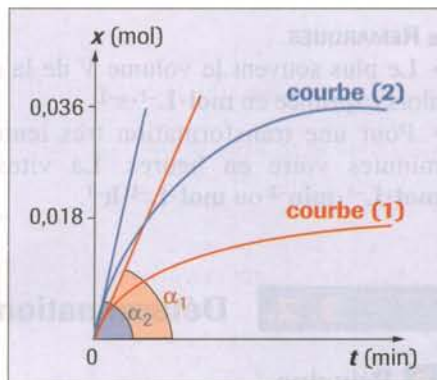
Pour la courbe (1),  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})]_i = 0,018\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et pour la courbe (2),  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})]_i = 0,036\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dans les deux cas, la température est la même. Le tracé des tangentes à l'origine permet d'évaluer les vitesses initiales (à la date  $t = 0$ ).

On peut observer que lorsque la concentration initiale d'un réactif augmente, la valeur du coefficient directeur de la tangente augmente ; donc la vitesse initiale de réaction augmente. On généralise ce résultat.

**La vitesse volumique de réaction augmente quand la concentration initiale des réactifs augmente.**



**FIG. 9** Influence de la température sur la vitesse de réaction ;  $\tan \alpha_2 > \tan \alpha_1$ .



**FIG. 10** Influence de la concentration initiale de l'ion peroxydisulfate sur la vitesse de réaction ;  $\tan \alpha_2 > \tan \alpha_1$ .

## 4 Temps de demi-réaction

### 4. 1. Définition

**Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement  $x$  est égal à la moitié de l'avancement final  $x_f$ .**

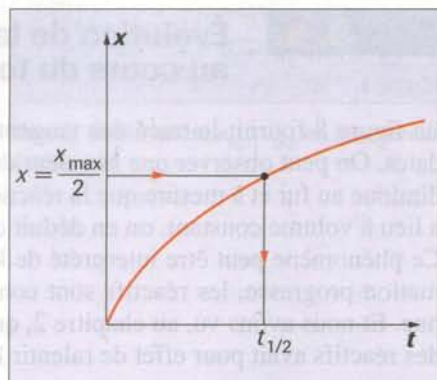
Si la transformation est totale, le temps de demi-réaction correspond au temps nécessaire pour qu'il y ait disparition de la moitié de la quantité de matière initiale de réactif limitant, ce qui revient à dire que l'avancement  $x$  est égal à la moitié de l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$ .

**Pour une transformation totale : quand  $t = t_{1/2}$ ,  $x = \frac{x_{\text{max}}}{2}$ .**

### 4. 2. Détermination de $t_{1/2}$

#### A Principe

L'avancement maximal  $x_{\text{max}}$  est calculé à partir du réactif limitant. Une fois cet avancement calculé, il faut déterminer  $x = \frac{x_{\text{max}}}{2}$ . Sur la courbe  $x = f(t)$ , on doit ensuite reporter cette valeur et mesurer  $t_{1/2}$  (fig. 11).



**FIG. 11** Méthode de détermination du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

**B Exemple**

Reprenons la réaction étudiée au paragraphe 2.4 A.

Au moment du mélange des deux solutions, la quantité de matière des ions peroxydisulfate est :  $0,036 \times 0,100 = 3,60 \times 10^{-3}$  mol et celle des ions iodure est :  $0,400 \times 0,100 = 4,00 \times 10^{-2}$  mol. Le réactif limitant est l'ion peroxydisulfate.

La réaction est totale. L'avancement maximal vaut  $x_{\max} = 3,60 \times 10^{-3}$  mol.

À  $t = t_{1/2}$ ,  $x = x_{\max}/2 = 1,80 \times 10^{-3}$  mol.

On lit alors sur le graphique de la figure 4 :  $t_{1/2} \approx 13,5$  minutes.

► Voir exercices n° 7 et 8, pages 61 et 62

## 5 Méthodes utilisées en cinétique chimique

### 5.1. Méthodes chimiques

La méthode utilisée précédemment est qualifiée de méthode chimique. En effet, on utilise une réaction chimique pour déterminer la concentration dans le milieu réactionnel de l'espèce étudiée.

Cette technique présente certains inconvénients :

- il faut titrer l'une des espèces chimiques participant à la réaction. La réaction de titrage doit être très rapide par rapport à la réaction étudiée ;
- l'étude est effectuée en discontinu ;
- il faut effectuer des prélèvements ou disposer de plusieurs échantillons, ce qui nécessite de travailler sur des quantités relativement importantes de réactifs.

### 5.2. Méthodes physiques

Il existe des grandeurs physiques qui dépendent, par des lois simples, de la concentration de certaines espèces présentes dans le milieu réactionnel. Passons quelques méthodes en revue.

- Conductimétrie : beaucoup de réactions font intervenir des ions dont la concentration évolue au cours du temps ou dont la nature change. La mesure de la conductivité de la solution permet d'accéder à la concentration de ces ions (fig. 12).
- Spectrophotométrie : méthode utilisée quand la réaction met en jeu des espèces colorées (fig. 13).
- pH-métrie : quand il intervient dans la réaction des ions tels que  $H^+(aq)$  ou  $HO^-(aq)$ , on peut utiliser la valeur du pH pour accéder à la concentration de ces ions.
- Cas des gaz : quand la réaction fait intervenir des gaz, il est possible de mesurer la pression à volume constant ou le volume à pression constante pour accéder à la quantité de matière de gaz mis en jeu (relation  $PV = nRT$ ).

Ces méthodes présentent plusieurs avantages :

- les mesures sont en général rapides ;
- les mesures peuvent se faire en continu ;
- il est possible de travailler sur des quantités de matière de réactifs relativement faibles.

C'est pour ces raisons que ces techniques physiques sont de plus en plus utilisées.



Fig. 12 Conductimètre.

► Voir exercices n° 13 et 14, page 64



Fig. 13 Spectrophotomètre.

## 1 Étude cinétique d'une transformation chimique

■ Afin de suivre quantitativement l'évolution d'un milieu réactionnel au cours du temps, on détermine la quantité de matière soit de produits formés, soit de réactifs disparus.

■ À l'équivalence d'un titrage, le réactif titré et le réactif titrant ont entièrement disparu. Il est alors possible de calculer l'avancement à l'équivalence  $x_{eq}$  et d'en déduire la relation entre les concentrations des réactifs titrant et titré.

■ Pour cela, on utilise un tableau d'évolution du système, A est le réactif titré et B le réactif titrant :

Équation	$aA + bB \rightarrow cC + dD$				
État du système	Avancement (en mol)	Quantité de A (mol)	Quantité de B (mol)	Quantité de C (mol)	Quantité de D (mol)
État initial	$x=0$	$n_A = c_A v_A$	$n_B = c_B v_B$	0	0
À l'équivalence	$x_{eq}$	$n_A - a x_{eq}$	$c_B v_B - b x_{eq}$	$c x_{eq}$	$d x_{eq}$

■ À l'équivalence :  $n_A - a x_{eq} = 0$  et  $c_B v_B - b x_{eq} = 0$

$$\text{donc } x_{eq} = \frac{n_A}{a} = c_B \frac{v_B}{b}$$

$$\text{Soit } n_A = \frac{a}{b} \times c_B v_B$$

$$\text{ou } c_A = \frac{a}{b} \times \frac{v_B}{v_A} \times c_B$$

## 2 Vitesse volumique de réaction

■ Elle est définie par :

$v$  : vitesse volumique de réaction  
(en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )

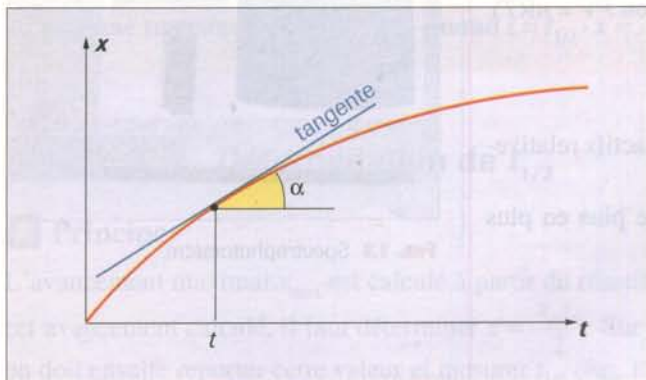
$$v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$$

$V$  : volume de la solution (en  $\text{m}^3$ )

$dx$  : variation de l'avancement (en mol)

$dt$  : durée de la variation (en s)

■ Cette vitesse peut être évaluée en traçant la tangente à la courbe  $x = f(t)$  à la date  $t$  et en mesurant la valeur du coefficient directeur de cette tangente (égale à  $\tan \alpha$ ).



■ La vitesse de réaction diminue quand la transformation progresse.

■ La vitesse de réaction augmente quand la **température** augmente ou quand la **concentration initiale** des réactifs augmente.

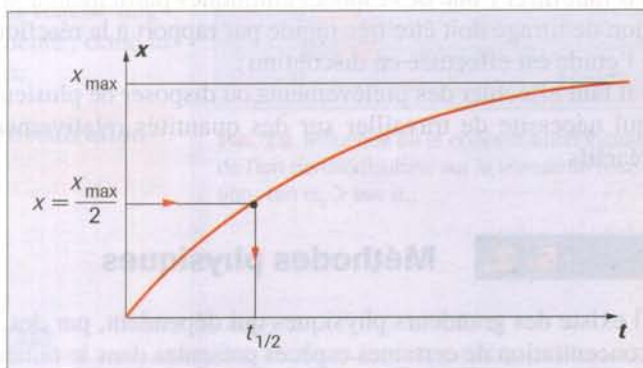
## 3 Temps de demi-réaction

■ Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement  $x$  est égal à la moitié de l'avancement final.

Si la transformation est totale, l'avancement final est égal à l'avancement maximal.

■ Pour déterminer  $t_{1/2}$ , on calcule l'avancement maximal  $x_{max}$  à partir du réactif limitant.

On calcule  $x = \frac{x_{max}}{2}$  et on reporte cette valeur sur la courbe  $x = f(t)$  ; on lit  $t_{1/2}$ .



## 4 Méthodes utilisées en cinétique chimique

■ Méthode chimique : on utilise une réaction chimique pour déterminer la concentration, dans le milieu réactionnel, de l'espèce étudiée.

■ Méthodes physiques : comme la conductimétrie, la spectrophotométrie, la pH-métrie.

### Mots-clés

- Couple oxydant/réducteur
- Tableau d'évolution
- Titration
- Vitesse volumique de réaction
- Équivalence
- Temps de demi-réaction
- Avancement

► Voir lexique page 348

## Suivi d'une réaction par conductimétrie

La réaction étudiée fait intervenir des ions.

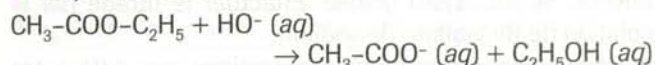
Il est donc possible d'utiliser la conductimétrie comme méthode d'étude.

### MATÉRIEL

- Bécher de 500 mL.
- Fioles jaugées de 100 mL.
- Pipette graduée de 2 mL.
- Poire à pipeter.
- Agitateur magnétique.
- Bain thermostaté à 25 °C (ou travailler à température ambiante).
- Conductimètre ou cellule de mesure, générateur basse fréquence et deux multimètres.
- Ordinateur si le conductimètre possède une sortie analogique.
- Solution de soude de concentration molaire 0,050 mol·L<sup>-1</sup>.
- Acétate d'éthyle pur (densité :  $d = 0,90$ ; masse molaire  $M = 88,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).
- Solution aqueuse d'éthanoate de sodium de concentration molaire 0,050 mol·L<sup>-1</sup>.
- Solution de chlorure de potassium de concentration molaire  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### RÉFLEXIONS PRÉALABLES

- L'équation de la réaction est :



Cette réaction est totale mais lente.

- La réaction consomme des ions HO<sup>-</sup> (aq) et produit des ions CH<sub>3</sub>-COO<sup>-</sup> (aq). La conductivité molaire ionique des ions HO<sup>-</sup> (aq) est très supérieure à celle des ions CH<sub>3</sub>-COO<sup>-</sup> (aq). La conductivité de la solution doit donc diminuer.

### Manipulation 1

**OBJECTIF :** Mesurer la conductivité de la solution au cours de la réaction.

- Placer le bécher sur l'agitateur magnétique ou dans le bain thermostaté à 25 °C.

- Verser dans le bécher 100 mL de la solution de soude (mesurés à la fiole jaugée), puis 100 mL d'eau.

- Mesurer la conductance  $G$ , ou la conductivité  $\sigma$ , de la solution. Cette mesure sera notée  $G_0$  ou  $\sigma_0$ .

La relation entre  $\sigma$  et  $G$  est :

$$\sigma (\text{S}\cdot\text{m}^{-1}) = k (\text{m}^{-1}) \times G (\text{S})$$

On pourra déterminer la valeur de  $k$  sachant qu'une solution de chlorure de potassium de concentration molaire  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a une conductivité de  $1,5 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ .

- Verser dans le bécher 0,50 mL d'acétate d'éthyle pur mesuré avec la pipette graduée de 2 mL. À cette date, déclencher le chronomètre ou lancer les mesures à l'ordinateur.

- Relever les valeurs de la conductance, ou de la conductivité, pendant environ une heure (relever environ 15 points, plus rapprochés au début de la réaction).

- Présenter les résultats sous forme d'un tableau.

### Manipulation 2

**OBJECTIF :** Mesurer la conductivité de la solution lorsque la réaction est terminée.

- Préparer dans un bécher de 500 mL le mélange constitué par :

- 100 mL de la solution d'éthanoate de sodium
- 100 mL d'eau.

- Mesurer la conductance, ou la conductivité, de cette solution. Cette valeur sera notée  $G_\infty$  ou  $\sigma_\infty$ , elle représente la mesure pour la réaction terminée (car il serait trop long d'attendre).

### QUESTIONS

**1.** Montrer que les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques.

**2.** Dresser le tableau d'évolution de la réaction.

**3.** Exprimer :

- $G_0$  ou  $\sigma_0$ , valeurs à la date  $t = 0$ , en fonction de  $\lambda_{\text{HO}^-}$  et  $[\text{HO}^- (\text{aq})]_0$  (concentration initiale des ions hydroxyde).

- $G_\infty$  ou  $\sigma_\infty$ , valeurs à la date  $t_\infty$  en fonction de  $\lambda_{\text{CH}_3\text{-COO}^-}$  et  $[\text{CH}_3\text{-COO}^- (\text{aq})]_\infty$  (concentration finale des ions éthanoate).

- $G$  ou  $\sigma$ , valeurs à la date  $t$ , en fonction de  $\lambda_{\text{HO}^-}$ ,  $\lambda_{\text{CH}_3\text{-COO}^-}$ ,  $[\text{HO}^- (\text{aq})]$  et  $[\text{CH}_3\text{-COO}^- (\text{aq})]$  (concentrations à la date  $t$ ).

**4.** Exprimer l'avancement  $x$  de la réaction en fonction de :

- soit  $G$ ,  $G_0$ ,  $G_\infty$ ,

- soit  $\sigma$ ,  $\sigma_0$ ,  $\sigma_\infty$ .

Calculer  $x$  à chaque date. Regrouper les résultats sous forme d'un tableau.

**5.** Calculer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

**6.** Justifier la méthode utilisée pour mesurer  $G_\infty$  ou  $\sigma_\infty$ .

## Suivi d'une réaction par une méthode chimique

On étudie la réaction entre les ions iodure  $I^- (aq)$  et l'eau oxygénée  $H_2O_2 (aq)$ . Cette réaction produit du diiode qui est titré grâce à une réaction d'oxydoréduction.

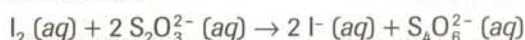
### MATÉRIEL

- Bécher de 250 mL.
- Burette de 25 mL.
- Fiole jaugée de 50 mL.
- Pipette jaugée de 10 mL.
- Pipette jaugée de 2 mL.
- Eau distillée glacée.
- Solution d'eau oxygénée à environ 0,5 volume.
- Solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire  $0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Solution de permanganate de potassium de concentration molaire  $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Empois d'amidon ou solution de thiodène.
- Acide sulfurique de concentration molaire  $3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Agitateur magnétique, barreau aimanté.

### RÉFLEXIONS PRÉALABLES

- L'équation de la réaction étudiée s'écrit :  

$$H_2O_2 (aq) + 2 I^- (aq) + 2 H^+ (aq) \rightarrow I_2 (aq) + 2 H_2O (l)$$
- Le diiode  $I_2 (aq)$  produit est titré par les ions thiosulfate selon la réaction :



### Manipulation 1

**OBJECTIF :** Titrer l'eau oxygénée.

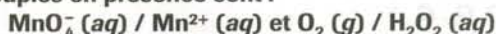
- Prélever un volume  $V = 10 \text{ mL}$  de la solution d'eau oxygénée et le placer dans un bécher avec un barreau aimanté.
- Titrer avec la solution de permanganate de potassium, acidifiée par de l'acide sulfurique, contenue dans la burette graduée.

Eau oxygénée officinale (à 10 volumes).



### QUESTIONS

Les couples en présence sont :



1. Écrire l'équation de la réaction en milieu acide.
2. Dresser le tableau d'évolution du système.
3. En déduire la concentration de la solution d'eau oxygénée.
4. Comment repère-t-on l'équivalence ? Justifier.

### Manipulation 2

**OBJECTIF :** Étude de la réaction entre l'eau oxygénée et les ions iodure.

- Dans un bécher de 250 mL, introduire 50 mL de la solution d'eau oxygénée (mesurés avec une fiole jaugée de 50 mL).  
Acidifier en ajoutant 2,0 mL d'acide sulfurique de concentration molaire  $3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (utiliser une éprouvette graduée et prendre les précautions relatives aux acides concentrés).  
Ajouter 2,0 mL de la solution de thiodène.
- Dans une fiole jaugée de 50 mL, mesurer 50 mL de la solution d'iodure de potassium.
- Déclencher le chronomètre au moment du mélange des deux solutions, homogénéiser le mélange.
- Répartir le mélange, à l'aide d'une pipette jaugée, entre dix béchers, à raison de 10 mL par bécher.
- À la date  $t_1 = 2$  minutes, ajouter dans l'un des béchers environ 50 mL d'eau glacée. Effectuer le titrage par la solution de thiosulfate de sodium.
- Recommencer les mêmes opérations aux différentes dates indiquées dans le tableau ci-dessous. Compléter ce tableau en indiquant les volumes équivalents  $V_{\text{éq}}$  pour chaque titrage.

$t$ (min)	2	6	10	15	20	25	30	40	50	60
$V_{\text{éq}}$ (mL)										

### QUESTIONS

1. Dresser le tableau d'évolution du système étudié. Exprimer, en fonction de l'avancement  $x$ , la quantité de matière de diiode  $n_{I_2(aq)}$  produit à la date  $t$ .
2. La réaction qui sert de support au titrage est :  

$$I_2 (aq) + 2 S_2O_3^{2-} (aq) \rightarrow 2 I^- (aq) + S_4O_6^{2-} (aq)$$
Dresser le tableau d'évolution de cette réaction. Exprimer  $n_{I_2(aq)}$  en fonction de  $V_{\text{éq}}$  et de la concentration molaire de la solution de thiosulfate de sodium.
3. Calculer  $x$  à chaque date  $t$  dans les 100 mL de mélange réactionnel.  
Regrouper les résultats sous forme d'un tableau.
4. Tracer la représentation graphique  $x = f(t)$ .
5. Calculer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .
6. Évaluer la vitesse volumique de réaction aux dates  $t = 0$  et  $t = 30$  minutes.  
Comment évolue cette vitesse ? Justifier.

**ÉNONCÉ**

**OXYDATION DES IONS IODURE I<sup>-</sup> (aq)  
PAR L'EAU OXYGÉNÉE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (aq)**

**1. Préparation du mélange réactionnel**

Dans un bécher, on introduit 50 mL d'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (aq) de concentration molaire 0,056 mol·L<sup>-1</sup>, puis 1,0 mL d'acide sulfurique dont le rôle est d'acidifier le milieu sans intervenir dans les calculs.

On prépare dans un autre bécher 50 mL d'une solution d'iodure de potassium KI de concentration molaire 0,20 mol·L<sup>-1</sup>.

À la date  $t = 0$  (déclenchement du chronomètre), on mélange les deux solutions, on agite et on répartit le mélange entre 9 béchers à raison de 10 mL par bécher (le volume total du mélange sera considéré comme égal à 100 mL).

**2. Titration des échantillons**

À la date  $t_1 = 60$  s, on ajoute 40 mL d'eau glacée au contenu d'un bécher, puis on titre par une solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire  $c = 0,040$  mol·L<sup>-1</sup>.

On reprend les mêmes opérations (trempe et titrage) pour les autres béchers.

Les résultats donnant les différents volumes équivalents sont reportés dans le tableau ci-dessous.

$t$ (s)	60	180	270	360	510	720	900	1 080	1 440
$v_{\text{éq}}$ (mL)	2,2	4,8	6,3	7,3	9,0	10,6	11,7	12,7	13,7

- 1. a.** Dresser le tableau d'évolution de la réaction de titrage.  
**b.** Calculer la quantité de matière  $n_{I_2(aq)}$  dans chaque bécher en fonction de  $c$  et  $v_{\text{éq}}$ .

- c.** En déduire la quantité de matière  $N_{I_2}(t)$  pour la totalité du mélange réactionnel.  
**d.** Compléter le tableau ci-dessous.

$t$ (s)	60	180	270	360	510	720	900	1 080	1 440
$N_{I_2}$ (...)									

- 2. a.** Dresser le tableau d'évolution de la réaction étudiée.  
**b.** En déduire une relation entre  $N_{I_2}(t)$  et l'avancement  $x$ .  
**3.** Tracer le graphique représentant les variations de l'avancement  $x$  en fonction du temps.  
**4.** Tracer les tangentes à cette courbe aux dates  $t = 0$  et  $t = 900$  s.  
**a.** Comment évaluer la vitesse volumique de réaction ?  
**b.** Comment évolue cette vitesse au cours de la réaction ? Interpréter cette évolution.  
**5.** La réaction entre l'eau oxygénée et les ions iodure est supposée totale.  
**a.** Calculer l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$ .  
**b.** En déduire le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

**DONNÉES**

- Équation de la réaction entre I<sup>-</sup> (aq) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (aq) :  
 $H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2I^-(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2H_2O(l)$
- Équation de la réaction de titrage :  
 $2S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(aq) \rightarrow S_4O_6^{2-}(aq) + 2I^-(aq)$

**SOLUTION**

**1. a.** Tableau d'évolution de la réaction de titrage

Équation	$2S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(aq) \rightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$		
État	Avancement	Quantité de S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq) (mol)	Quantité de I <sub>2</sub> (aq) (mol)
État initial	$x = 0$	$cv \times 10^{-3}$	$n_{I_2(aq)}$
À l'équivalence	$x = x_{\text{éq}}$	$cv_{\text{éq}} \times 10^{-3} - 2x_{\text{éq}}$	$n_{I_2(aq)} - x_{\text{éq}}$

**b.** À l'équivalence, le réactif titrant et le réactif titré ont entièrement disparu :

$$\left. \begin{aligned} cv_{\text{éq}} \times 10^{-3} - 2x_{\text{éq}} &= 0 \\ n_{I_2(aq)} - x_{\text{éq}} &= 0 \end{aligned} \right\} n_{I_2(aq)} = \frac{cv_{\text{éq}} \times 10^{-3}}{2}$$

**c.** Le volume de l'échantillon titré est 10 mL, le volume total du mélange réactionnel est 100 mL ; donc, dans ce mélange réactionnel :

$$N_{I_2}(t) = 10 \times n_{I_2(aq)}$$

$$N_{I_2} = 10 \times \frac{cv_{\text{éq}} \times 10^{-3}}{2} \Rightarrow N_{I_2} = 5 cv_{\text{éq}} \times 10^{-3}$$

**d.**  $N_{I_2}(t) = 5 \times 0,040 \times v_{\text{éq}} \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-4} v_{\text{éq}}$

$t$ (s)	60	180	270	360	510	720	900	1 080	1 440
$N_{I_2}$ (10 <sup>-3</sup> mol)	0,44	0,96	1,26	1,46	1,80	2,12	2,34	2,54	2,74

**COMMENTAIRES**

▶ Au cours du titrage, seuls les réactifs interviennent. On peut donc simplifier le tableau en négligeant les produits de la réaction.

▶  $v_{\text{éq}}$  est multiplié par 10<sup>-3</sup> pour tenir compte de l'unité mL à transformer en L.

▶ Il faut tenir compte du volume total du mélange.

▶ On applique la relation précédente et on fait l'application numérique.

**SOLUTION**

**COMMENTAIRES**

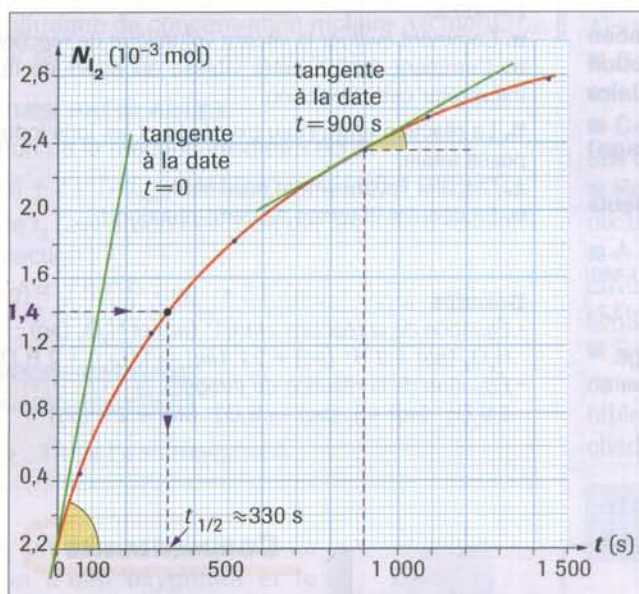
**2. a.** Tableau d'évolution de la réaction étudiée.

État	Avancement (mol)	Quantité de $\text{H}_2\text{O}_2$ (aq) (mol)	Quantité de $\text{I}^-$ (aq) (mol)	Quantité de $\text{I}_2$ (aq) (mol)	Quantité de $\text{H}_2\text{O}$ (l)
À $t = 0$	$x_i = 0$	$0,056 \times 50 \times 10^{-3} = 2,8 \times 10^{-3}$ mol	$0,20 \times 50 \times 10^{-3} = 10 \times 10^{-3}$ mol	0	excès
Date $t$	$x$	$2,8 \times 10^{-3} - x$	$10 \times 10^{-3} - 2x$	$x$	excès

**b.** À la date  $t$ , l'avancement  $x$  est égal à la quantité de matière de diiode formé :

$$x = N_{\text{I}_2}(t)$$

**3.** Courbe  $N_{\text{I}_2} = f(t)$ .



◀ On utilise le tableau de la question 1.d.

**4.** Les tangentes sont tracées sur le graphique ci-dessus.

**a.** Puisque le volume du mélange réactionnel est constant, la vitesse volumique de réaction est proportionnelle à la valeur du coefficient directeur de la tangente.

◀ Résultat du cours.

**b.** La valeur du coefficient directeur de la tangente diminue avec le temps, donc la vitesse de réaction diminue quand la réaction progresse.

◀ Résultat du cours.

Quand la réaction s'effectue, la concentration des réactifs diminue et cela entraîne une diminution de la vitesse de réaction.

**5. a.** Pour calculer l'avancement maximal, déterminons le réactif limitant.

**Équation de la réaction :**



$$k_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{2,8 \times 10^{-3}}{1} = 2,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

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

$k_{\text{I}^-} > k_{\text{H}_2\text{O}_2}$  :  $\text{H}_2\text{O}_2$  est le réactif limitant.

Quand la réaction est terminée,  $\text{H}_2\text{O}_2$  a totalement disparu :  $2,8 \times 10^{-3} - x_{\text{max}} = 0$ .

◀ Quand le réactif limitant a disparu,  $x = x_{\text{max}}$ .

D'où  $x_{\text{max}} = 2,8 \times 10^{-3}$  mol.

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

À partir de la représentation graphique, on trouve :

$$t_{1/2} \approx 330 \text{ s}$$

**1 Trouver les mots manquants**

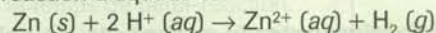
- À l'équivalence d'un titrage, le réactif titré et le réactif titrant ont ...
- La vitesse volumique de réaction est ... à la valeur du ... de la tangente à la courbe  $x = f(t)$  à condition que le volume du mélange réactionnel soit ...
- La vitesse volumique de réaction augmente quand la concentration des réactifs ...
- La vitesse volumique de réaction ... quand la température ...
- Le temps de demi-réaction est calculé quand l'avancement  $x = \dots$

**2 Vrai ou faux ?**

- À l'équivalence, le réactif titrant est en excès.
- La valeur du coefficient directeur de la tangente à la courbe  $x = f(t)$  est égale à la vitesse volumique de réaction.
- Quand la température augmente, la vitesse volumique de réaction augmente.
- Quand la concentration des réactifs diminue, la vitesse volumique de réaction augmente.
- La vitesse volumique de réaction est maximale à la date  $t = 0$ .
- Le temps de demi-réaction représente la durée au bout de laquelle la concentration des réactifs est divisée par 2.
- Le temps de demi-réaction est déterminé pour  $x = \frac{x_{\max}}{2}$ .

**3 QCM**

Soit la réaction d'équation :



On mélange  $1,0 \times 10^{-2}$  mol de zinc et  $3,0 \times 10^{-2}$  mol d'ions  $\text{H}^+$  (aq). La réaction est totale.

- Le réactif limitant est :  
 l'ion  $\text{H}^+$  (aq);       le zinc.
- L'avancement maximal vaut :  
  $3,0 \times 10^{-2}$  mol;      $1,0 \times 10^{-2}$  mol;      $1,5 \times 10^{-2}$  mol.
- Pour  $t = 3$  min, l'avancement vaut  $5,0 \times 10^{-4}$  mol :  
  $t > t_{1/2}$ ;        $t = t_{1/2}$ ;        $t < t_{1/2}$ .
- Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire vaut  $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ . À la fin de la réaction, le volume de dihydrogène obtenu est :  
 0,24 L;       0,72 L;       0,36 L.

**4 Apprendre à rédiger**

Décrire une méthode permettant d'évaluer la vitesse de réaction à une date  $t$ , puis une autre méthode permettant de déterminer le temps de demi-réaction.

**Études cinétiques**

**5 Réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate**

À 25 °C, une solution contenant des ions peroxodisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (aq) et des ions iodure  $\text{I}^-$  (aq) se transforme lentement. Le volume total de solution vaut 200 mL. Le tableau ci-dessous donne l'évolution de l'avancement  $x$  en fonction du temps.

<b>t (min)</b>	0	2,5	5	10	15	20	25	30
<b>x (mmol)</b>	0,0	1,0	1,7	3,0	3,9	4,6	5,1	5,6

- Tracer la courbe  $x = f(t)$  avec les échelles :  
 En ordonnées,  $x$  : 1 cm  $\cong$  1 mmol.  
 En abscisses,  $t$  : 1 cm  $\cong$  2,5 minutes.
- Évaluer la vitesse volumique de réaction aux dates  $t = 0$  et  $t = 10$  min.
- Comment interpréter l'évolution de cette vitesse ?

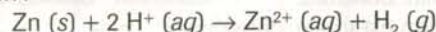
**6 Influence de la température**

On reprend la même expérience que dans l'exercice n° 5 avec les mêmes proportions de réactifs, mais cette fois la réaction a lieu à 15 °C.

Tracer l'allure de la courbe  $x = f(t)$ . Justifier soigneusement l'allure représentée.

**7 Réaction entre l'acide chlorhydrique et le zinc**

L'acide chlorhydrique réagit avec le zinc selon la réaction d'équation :



À la date  $t = 0$ , on introduit une masse  $m = 1,0$  g de zinc dans un ballon contenant  $v = 40$  mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $c = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Pour suivre l'évolution de la réaction, on mesure le volume de dihydrogène  $v_{\text{H}_2}$  obtenu dans des conditions où le volume molaire vaut  $25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

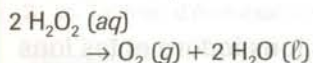
Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

<b>t (s)</b>	0	50	100	150	200	250	300	400	500	750
<b><math>v_{\text{H}_2}</math> (mL)</b>	0	36	64	86	104	120	132	154	170	200

- Calculer, à chaque date  $t$ , la quantité de matière de dihydrogène  $n_{\text{H}_2(\text{g})}$ . Donner les résultats sous forme d'un tableau.
- Dresser le tableau d'évolution de la réaction. En déduire une relation entre l'avancement  $x$  et  $n_{\text{H}_2(\text{g})}$ .
- Tracer la représentation graphique  $x = f(t)$ .
- Évaluer la vitesse volumique de réaction aux dates  $t = 50$  s et  $t = 400$  s.
- La réaction est totale. Déterminer :  
 - le réactif limitant  
 - l'avancement maximal  
 - le temps de demi-réaction.

## 8 •• Décomposition de l'eau oxygénée

L'eau oxygénée est utilisée comme désinfectant. Elle se décompose lentement selon la réaction d'équation :



Cette réaction est très lente, ce qui permet de conserver les solutions assez longtemps. Il est cependant possible de l'accélérer en utilisant un catalyseur.

On prépare un volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'eau oxygénée de concentration  $c$ . À la date  $t = 0$ , on déclenche la réaction par l'ajout du catalyseur. Par une méthode appropriée, on titre au cours du temps la concentration de l'eau oxygénée restant en solution. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :



$t$ (min)	0	1	3	5	7	10	12	15	20
$[\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})]$ ( $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	4,6	4,1	3,2	2,5	2,1	1,5	1,2	0,85	0,60

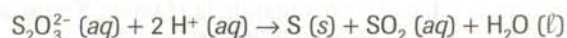
- Calculer la quantité de matière d'eau oxygénée  $n_{\text{H}_2\text{O}_2, (\text{aq})}$  présente à chaque date. Regrouper les résultats dans un tableau.
- Dresser le tableau d'évolution de la réaction. En déduire une relation entre  $n_{\text{H}_2\text{O}_2, (\text{aq})}^t$  : quantité de matière de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $t = 0$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}_2, (\text{aq})}^t$  : quantité de matière de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la date  $t$  et l'avancement  $x$ .
- Calculer  $x$  à chaque date. Regrouper les résultats dans un tableau.
- Tracer la représentation graphique  $x = f(t)$ .
- Évaluer la vitesse volumique de réaction aux dates  $t = 1 \text{ min}$  et  $t = 10 \text{ min}$ . Conclure.
- La réaction est totale, déterminer :
  - l'avancement maximal
  - le temps de demi-réaction.

## 9 •• Dismutation de l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})$

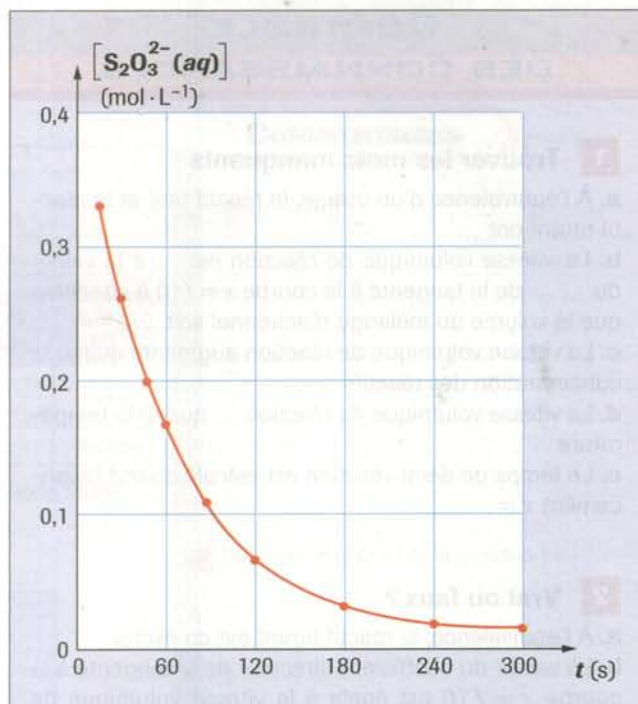
On verse un volume  $v_1 = 10 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $c_1 = 5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans un volume  $v_2 = 40 \text{ mL}$  d'une solution de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de concentration molaire  $c_2 = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le mélange blanchit progressivement par formation de soufre solide.

L'équation de la réaction s'écrit :



On suit la réaction en déterminant par une méthode appropriée la concentration des ions thiosulfate,  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})]$ . Cette évolution est représentée par la courbe ci-après.

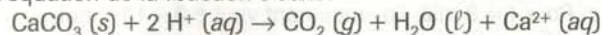


- Calculer la concentration molaire initiale des ions thiosulfate :  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})]_0$ , et celle des ions  $\text{H}^+ (\text{aq})$  :  $[\text{H}^+ (\text{aq})]_0$ .
- Dresser le tableau d'évolution de la réaction. Les quantités de matière seront exprimées en fonction de  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})]_t$ ,  $[\text{H}^+ (\text{aq})]_t$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})]$  et  $[\text{H}^+ (\text{aq})]$ , ces deux dernières concentrations représentent les valeurs à la date  $t$ .
- Déduire du tableau l'expression de l'avancement  $x$  en fonction de  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})]_t$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})]$  et  $V$ , volume total de solution.
- Faire l'application numérique et regrouper les résultats dans un tableau.
- Tracer la représentation graphique  $x = f(t)$ .
- Quel est le réactif limitant ? En déduire l'avancement maximal si la réaction est totale.
- Déterminer le temps de demi-réaction.

## 10 •• Réaction entre le carbonate de calcium et l'acide chlorhydrique

On suit l'évolution de la réaction entre le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  et un volume  $v = 100 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

L'équation de la réaction s'écrit :



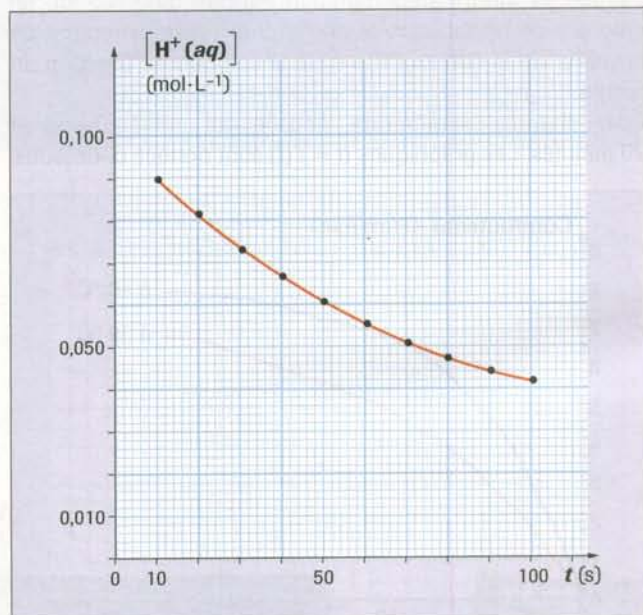
- Dans une première expérience, on mesure la pression du dioxyde de carbone apparu en utilisant un capteur de pression différentiel. Le gaz occupe un volume  $V = 1,0 \text{ L}$ , la température vaut  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , soit  $298 \text{ K}$ .

Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

$t$ (s)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$P_{\text{CO}_2}$ (Pa)	1250	2280	3320	4120	4880	5560	6090	6540	6940	7170

En appliquant la relation des gaz parfaits, calculer la quantité de matière de dioxyde de carbone  $n_{\text{CO}_2(g)}$  à chaque date. Dresser le tableau d'évolution de la réaction. En déduire une relation entre l'avancement  $x$  et  $n_{\text{CO}_2(g)}$ . Tracer la représentation graphique  $x = f(t)$ .

b. Une autre méthode d'étude de la réaction consiste à déterminer  $[\text{H}^+(aq)]$  en fonction du temps. La courbe représentative est donnée ci-dessous.



Calculer la quantité de matière de  $\text{H}^+(aq)$  ( $n_{\text{H}^+(aq)}$ ) à chaque date.

Dresser le tableau d'évolution de la réaction.

Trouver une relation entre l'avancement  $x$ ,  $n_{\text{H}^+(aq)}$  et  $n_{\text{H}^+(aq)}$  : quantité de matière initiale d'ions  $\text{H}^+(aq)$ .

Calculer l'avancement  $x$  à chaque date. Regrouper les résultats sous forme d'un tableau.

Tracer la courbe  $x = f(t)$  sur le même graphique que précédemment. Comparer les deux graphiques. Conclure.

La réaction est totale, le réactif limitant est  $\text{H}^+(aq)$ .

Calculer le temps de demi-réaction.

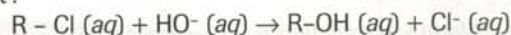
Évaluer la vitesse volumique de réaction aux dates  $t = 0$  et  $t = 50$  s. Conclure.

### 11 Exercice de correction

Lire l'énoncé, puis la solution annotée d'un élève. Rédiger une correction détaillée de l'exercice.

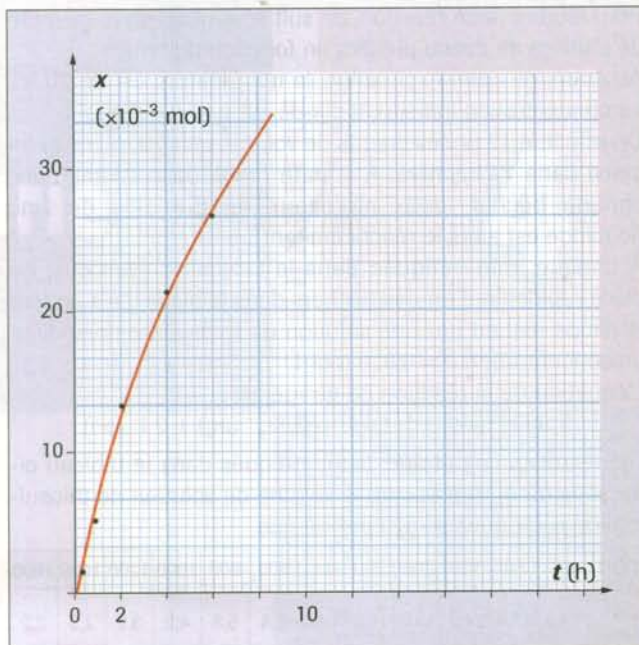
#### Énoncé

Pour étudier la réaction entre un dérivé chloré, noté R-Cl, et une solution d'hydroxyde de sodium dont l'équation s'écrit :



on fait réagir 4,6 g de dérivé chloré et  $1,0 \times 10^{-1}$  mol d'hydroxyde de sodium en solution dans un litre d'eau.

La courbe  $x = f(t)$  donnant l'évolution de l'avancement de la réaction au cours du temps est donnée ci-après.



a. Quel est le réactif limitant ?

b. Que vaut l'avancement maximal ?

c. Déterminer le temps de demi-réaction.

#### DONNÉE

• Masse molaire de R-Cl :  $M = 92,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### Solution annotée d'un élève

a. Quantité de matière de R-Cl :

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

*Il manque l'unité!*

le réactif limitant est R-Cl *Justification?*

b. Avancement maximal :

$$x_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

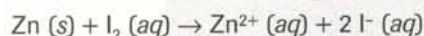
*Il faut justifier*

c. Sur la courbe, on lit  $t_{1/2} \approx 5$  heures  
*Expliquer la méthode.*

## PROBLÈMES DE SYNTHÈSE

### 12 BAL Réduction du diiode

Le « Lugol » est une solution antiseptique à base de diiode  $\text{I}_2$ . Quand on plonge une lame de zinc dans cette solution, on peut observer, au bout d'un temps assez long, une décoloration et une attaque du zinc. L'équation de la réaction est :



Pour étudier cette réaction, on suit l'évolution de la quantité de matière de diiode présent en fonction du temps.

Au cours de cette expérience, la température est de 20 °C. La concentration initiale du diiode est  $c_0 = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On effectue 12 prélèvements de volume  $v_0 = 20 \text{ mL}$  que l'on place dans 12 béchers. À la date  $t = 0$ , on introduit, dans chaque bécher, deux morceaux de grenaille de zinc (le diiode est alors le réactif limitant).

À chaque date indiquée dans le tableau ci-dessous, on place rapidement un des béchers dans la glace, puis on titre le diiode restant par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $c = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

L'équation de la réaction de titrage est :



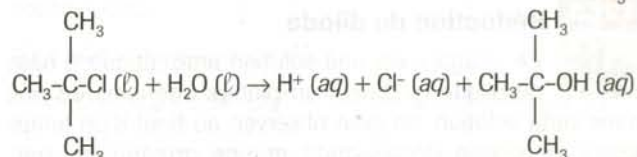
Les résultats des titrages sont indiqués dans le tableau ci-dessous où  $v_{\text{éq}}$  représente le volume de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence.

$t$ (s)	30	60	100	200	300	400	600	800	1000	1200	1400	1600
$v_{\text{éq}}$ (mL)	31,6	27,4	24,2	19,0	15,2	12,5	8,4	5,8	4,2	3,2	2,6	2,2

- Calculer la quantité de matière initiale de diiode notée  $n_0$ .
- Exprimer  $n_{\text{I}_2(\text{aq})}$ , quantité de matière de diiode à la date  $t$  en fonction de  $c$  et  $v_{\text{éq}}$ .  
Calculer  $n_{\text{I}_2(\text{aq})}$  à chaque date.  
Regrouper les résultats sous forme d'un tableau.
- Dresser le tableau d'évolution de la réaction. En déduire une relation entre  $n_{\text{I}_2(\text{aq})}$  restant à la date  $t$ ,  $n_0$  et l'avancement  $x$ . Calculer  $x$  à chaque date. Regrouper les résultats sous forme de tableau.
- Tracer la représentation graphique  $x = f(t)$ .
- Le diiode est le réactif limitant. Calculer l'avancement maximal, en déduire le temps de demi-réaction.
- On a placé les béchers dans la glace avant d'effectuer le titrage. Comment appelle-t-on cette opération ? Quel est son intérêt ?
- Le thiosulfate de sodium est hydraté. Sa formule est  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .  
Quelle masse de solide a-t-il fallu peser pour préparer 500 mL de solution de concentration  $0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ?
- Faire le schéma annoté du montage qui sert au titrage.
- Comment détecter l'équivalence ?

### 13 Réaction suivie par conductimétrie

Le chlorure de tertiobutyle a pour formule  $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-Cl}$ , il peut réagir avec l'eau selon la réaction d'équation :

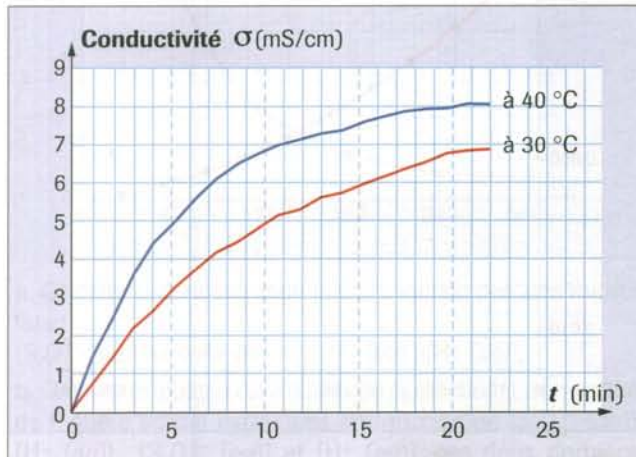


Dans la suite, le chlorure de tertiobutyle sera noté R-Cl et l'alcool tertiobutylique R-OH.

Dans deux béchers différents, préparer exactement le même mélange constitué de 30 g d'eau et 20 g d'acétone.

Placer un des béchers dans un bain thermostaté à 40 °C et l'autre dans un bain à 30 °C. Quand l'équilibre thermique est atteint, plonger la cellule conductimétrique dans les béchers et mettre sous agitation. Ajouter alors 1,0 mL de chlorure de tertiobutyle et déclencher l'enregistrement de la valeur de la conductivité  $\sigma$  de la solution en fonction du temps.

Pour chaque température, l'étude est menée pendant 20 minutes. Les graphiques  $\sigma = f(t)$  sont donnés ci-dessous.

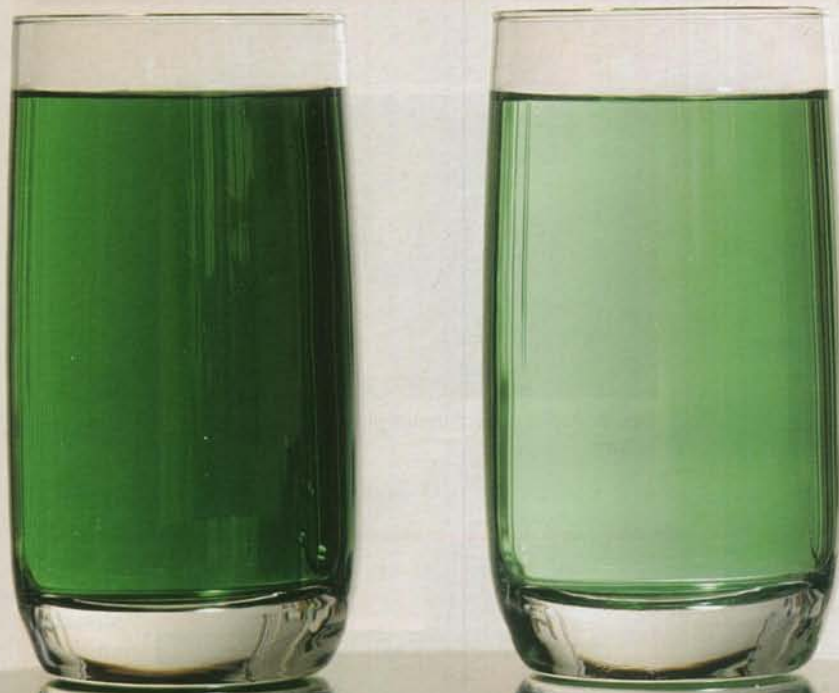


- Calculer la quantité de matière initiale, notée  $n_0$ , de chlorure de tertiobutyle.
- On appellera  $x$  l'avancement de la réaction.  
Dresser le tableau d'évolution du système.  
On fera apparaître trois lignes :  $t = 0$ ,  $t$  et  $t_{\infty}$ .  
À la date  $t_{\infty}$ , la réaction, supposée totale, est terminée.
- Quelles sont les espèces chimiques responsables de l'évolution de la conductivité  $\sigma$  ?  
Exprimer :  
-  $\sigma_{\infty}$ , valeur de  $\sigma$  à  $t_{\infty}$ , en fonction de  $n_0$  et  $V$   
-  $\sigma_t$ , valeur de  $\sigma$  à la date  $t$ , en fonction de  $x$  et  $V$ .  
Montrer que  $x = n_0 \frac{\sigma_t}{\sigma_{\infty}}$ .
- Calculer  $x$  à différentes dates pour les températures de 40 °C et 30 °C. Regrouper les résultats sous forme d'un tableau. On donne  $\sigma_{\infty} = 8,4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  à 40 °C et  $\sigma_{\infty} = 7,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  à 30 °C.
- Tracer les graphiques  $x = f(t)$  pour les deux températures.
- Justifier qualitativement les positions respectives des deux courbes. Admettent-elles la même limite ?
- Calculer dans chaque cas le temps de demi-réaction.

#### DONNÉES

- Pour le chlorure de tertiobutyle :  
- densité :  $d = 0,85$   
- masse molaire :  $92,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

# La spectrophotométrie



Ces deux boissons (menthe à l'eau) contiennent des colorants.  
Pourquoi sont-elles vertes et pourquoi l'une est-elle plus verte que l'autre ?

► Une différence d'intensité de coloration peut-elle être utilisée pour effectuer un titrage ?

## OBJECTIFS

- Savoir utiliser, à une longueur d'onde donnée, la relation entre la concentration d'une espèce colorée en solution et l'absorbance.
- Comprendre le suivi cinétique d'une transformation chimique par spectrophotométrie.

## PLAN DU COURS

- 1 Pourquoi une solution est-elle colorée ?
- 2 Le spectrophotomètre
- 3 La loi de Beer-Lambert
- 4 Titrage à l'aide d'un spectrophotomètre

# La décomposition et la recombinaison de la lumière blanche sont des phénomènes classiques dans l'étude des couleurs.

## UN PEU D'HISTOIRE

En 1671, Isaac Newton décompose la lumière du Soleil grâce à un prisme. Il peut ainsi affirmer : « La lumière blanche est l'addition de lumières colorées. »

Les bandes noires du spectre solaire correspondent à l'absorption par les gaz des atmosphères solaire et terrestre (fig. 2).



**Fig. 1** Isaac Newton (1641-1727).



**Fig. 2** Partie du spectre continu de la lumière solaire. Remarquer les raies noires (raies de Fraunhofer).

## ACTIVITÉ 1

### Décomposition de la lumière blanche

■ Le Soleil émet de la lumière blanche. La lumière se propage en ligne droite.

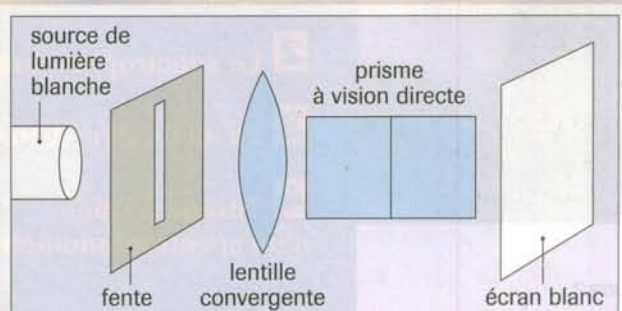
- ▶ 1. Quelles sont les couleurs observées dans l'arc-en-ciel ?
- ▶ 2. Qu'est-ce que la lumière blanche ?



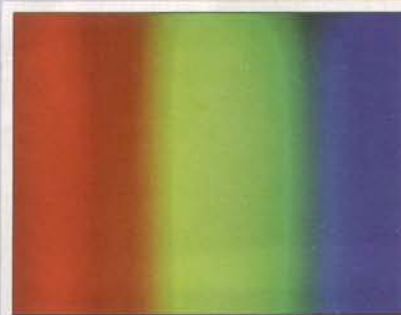
**Fig. 3** Arc-en-ciel, l'un des plus beaux spectacles offerts par la nature.

## ACTIVITÉ 2

### Comment obtenir le spectre de la lumière blanche ?



**Fig. 4** Schéma du montage à réaliser pour analyser la lumière.

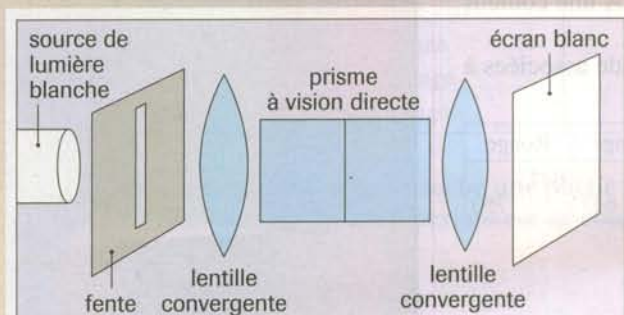


**Fig. 5** Le spectre de la lumière blanche.

- ▶ 1. Comparer les couleurs observées sur l'écran avec celles de l'arc-en-ciel.
- ▶ 2. Quel est l'élément du montage qui joue le même rôle que les gouttes d'eau ?

### ACTIVITÉ 3

## Comment obtenir une lumière colorée ?



**Fig. 6** Schéma du montage qui permet de recomposer la lumière après sa dispersion.

- ▶ 1. Quelle est la couleur observée à la figure 7 ?
- ▶ 2. Pour obtenir la figure 8, on a caché la partie verte du spectre de la lumière blanche. Quelle est la couleur observée ? Que peut-on conclure ?



**Fig. 7** Recomposition de la lumière blanche.



**Fig. 8** Recomposition d'une partie du spectre de la lumière blanche. La partie verte a été supprimée.

### ACTIVITÉ 4

## Spectre d'absorption d'une substance colorée

- ▶ 1. Quelle est la couleur de la solution de permanganate de potassium (fig. 9) ?



**Fig. 9** Solution de permanganate de potassium.

- ▶ 2. Observer le spectre d'absorption de cette solution (fig. 10). Quelle est la partie du spectre absente ?

Comment interpréter la couleur de la solution ?



**Fig. 10** En haut, spectre de la lumière transmise par la solution de permanganate de potassium. En bas, spectre de la lumière blanche.

#### CHIMIE ET VOCABULAIRE

- **Lumière monochromatique** : lumière qui ne comporte qu'une seule radiation lumineuse de longueur d'onde déterminée.
- **Lumière blanche** : lumière contenant toutes les radiations lumineuses dont la longueur d'onde s'étend de 400 à 800 nm.

#### L'ÉNIGME DU CHAPITRE

**La fluorescéine** donne une solution de couleur jaune.

Quel est son aspect si on l'éclaire avec une lumière bleue ?

# 1 Pourquoi une solution est-elle colorée ?

## 1.1. Lumière blanche

La lumière blanche contient toutes les radiations visibles dont les couleurs s'étendent du rouge au violet.

Ces radiations sont caractérisées par leur longueur d'onde  $\lambda$ . À une couleur donnée, il correspond une longueur d'onde donnée.

Le tableau ci-dessous regroupe les différentes longueurs d'onde associées à leur domaine de couleur respectif.

Couleur	Violet	Bleu	Vert	Jaune	Orange	Rouge
Longueur d'onde (nm)	400 – 424	424 – 491	491 – 575	575 – 585	585 – 647	647 – 750

## 1.2. Lumière colorée

Pour obtenir une lumière colorée, reprenons le montage de l'activité 3 de la rubrique Découvrir et Réfléchir page 67.

Quand on retire le vert du spectre continu de la lumière blanche, on obtient une lumière de couleur magenta (violet) (fig. 2a) ; si on ôte le bleu, on obtient une lumière jaune (fig. 2b) ; si on enlève le rouge, on obtient le cyan (bleu vert) (fig. 2c) :



Fig. 2 Quelques lumières colorées obtenues en éliminant une des couleurs primaires du spectre de la lumière blanche.

On dit alors que :

- le vert et le magenta sont des couleurs complémentaires car leur superposition donne du blanc ;
- le bleu et le jaune sont des couleurs complémentaires ;
- le rouge et le cyan sont des couleurs complémentaires (fig. 3).

Des couleurs sont complémentaires si leur superposition donne du blanc.

## 1.3. Solutions colorées

Dans l'activité 4 de la rubrique Découvrir et Réfléchir, nous avons réalisé le spectre d'absorption d'une solution de permanganate de potassium : on envoie sur cette solution le spectre de la lumière blanche et on observe quelles sont les radiations observées.

Nous pouvons obtenir de la même manière les spectres d'absorption de solutions de fluorescéine et de sulfate de cuivre (figures 4 et 5).

La solution de fluorescéine (jaune) absorbe le bleu (fig. 4) ; la solution de permanganate de potassium (violet) absorbe le vert ; la solution de sulfate de cuivre (bleue) absorbe le rouge (fig. 5).



Fig. 1 Le spectre de la lumière blanche peut être décomposé en trois zones correspondant aux trois couleurs primaires : rouge, vert, bleu.

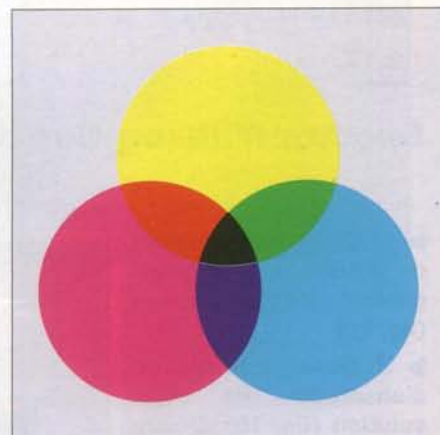


Fig. 3 Les couleurs complémentaires sont opposées sur le dessin.



Fig. 4 Spectre d'absorption d'une solution de fluorescéine.

Le tableau ci-dessous permet d'établir la correspondance entre la longueur d'onde absorbée par la solution et la couleur perçue par l'œil.

Longueur d'onde absorbée (nm)	Couleur absorbée	Couleur perçue
400 – 435	violet	jaune-vert
435 – 480	bleu	jaune
480 – 490	vert-bleu	orangé
490 – 500	bleu-vert	rouge
500 – 560	vert	pourpre
560 – 580	jaune-vert	violet
580 – 595	jaune	bleu
595 – 625	orangé	vert-bleu
625 – 750	rouge	bleu-vert

Une solution est colorée si elle absorbe une partie des radiations de la lumière blanche. La couleur perçue est la couleur complémentaire de la couleur absorbée.

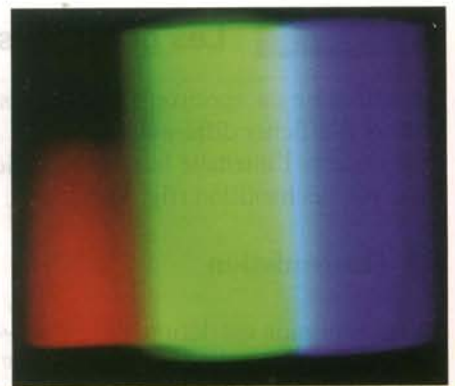


Fig. 5 Spectre d'absorption d'une solution de sulfate de cuivre (II).

## 2 Le spectrophotomètre

### 2.1. Description de l'appareil

Quel que soit le spectrophotomètre utilisé, le principe de fonctionnement est le même. La lumière blanche émise par la source est décomposée par un prisme ou un réseau (fig. 6). Une fente permet de sélectionner une gamme très étroite de longueurs d'onde. La lumière sélectionnée traverse une cuve dans laquelle est placée la solution à analyser (échantillon). Un détecteur permet de mesurer l'intensité lumineuse à la sortie de la cuve.

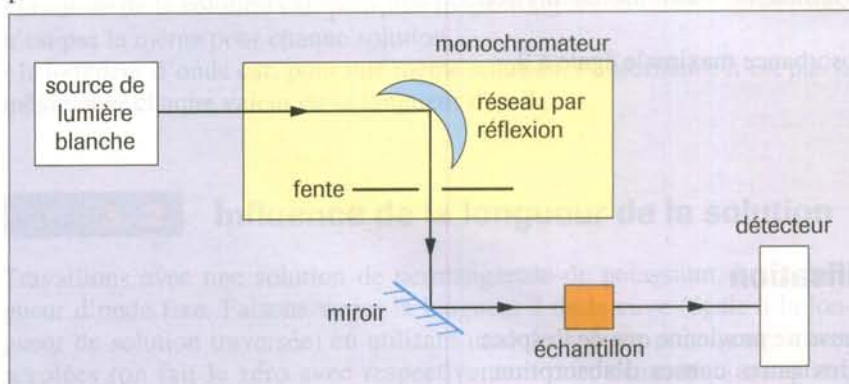


Fig. 6 Schéma de principe d'un spectrophotomètre.

Un spectrophotomètre (fig. 7) comporte :

- un monochromateur composé d'un réseau et d'une fente qui permet de n'envoyer vers l'échantillon qu'un intervalle de longueurs d'onde très étroit  $\Delta\lambda$  (de l'ordre du nanomètre) autour d'une longueur d'onde  $\lambda$ , appelé « bande passante » ; On peut faire varier la longueur d'onde  $\lambda$  dans des domaines déterminés ;
- un miroir qui permet d'envoyer le faisceau incident sur l'échantillon ;
- un détecteur qui mesure l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon.

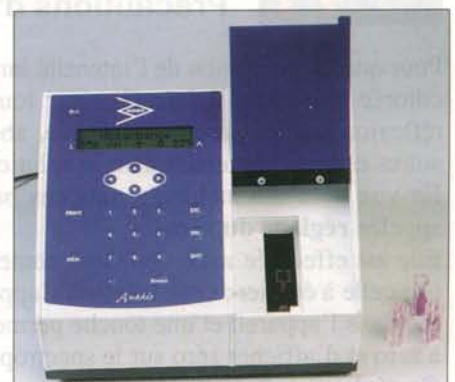


Fig. 7 Un spectrophotomètre aujourd'hui.

## 2.2. Les grandeurs données par l'appareil

Le détecteur du spectrophotomètre est relié à un circuit électronique qui permet d'afficher différentes valeurs.

$I_0$  représente l'intensité lumineuse incidente et  $I$  l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon (fig. 8).

### A Transmission

La transmission est définie par :  $T = \frac{I}{I_0}$

Elle s'exprime en pourcentage et n'a pas d'unité. Elle est peu utilisée.

### B Absorption

L'absorption est définie par :

$$a = 1 - T$$

Elle n'a pas d'unité et elle est peu utilisée.

### C Absorbance

L'absorbance  $A$  est définie par :

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

Elle s'exprime sans unité. Il s'agit d'une échelle logarithmique.

Le tableau ci-après regroupe quelques valeurs.

Absorbance $A$	0	1	2
$I_0/I$	1	10	100
$I$	$I_0$	$I_0/10$	$I_0/100$

Le tableau montre que lorsque  $A = 2$ , l'échantillon ne laisse passer qu'un centième de la lumière incidente.

Quand  $A$  augmente d'une unité, l'intensité lumineuse transmise est divisée par 10.

Les appareils courants sont limités à une absorbance maximale égale à 2.

## 2.3. Précautions d'utilisation

Pour que la diminution de l'intensité lumineuse ne provienne que de l'espèce colorée à étudier, il faut éliminer toutes les autres causes d'absorption : réflexion sur les parois de la cuve, absorption de la cuve, du solvant, des autres espèces contenues dans la solution...

En vue de s'affranchir de tous ces paramètres, on réalise une opération appelée **réglage du zéro**.

Elle est effectuée avec une cuve contenant le solvant et les espèces autres que celle à étudier ; cette solution s'appelle un « **blanc** ». Cette cuve est placée dans l'appareil et une touche permet de régler la valeur de l'absorbance à zéro et d'afficher zéro sur le spectrophotomètre.

Ce réglage doit être effectué chaque fois que la longueur d'onde de la lumière sélectionnée change.

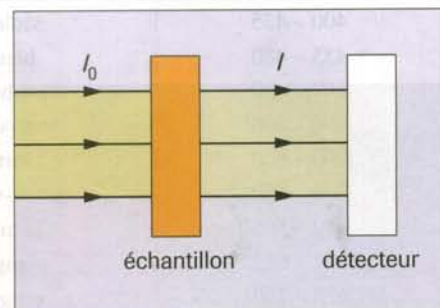


Fig. 8 Intensité lumineuse  $I_0$  avant la traversée de l'échantillon et  $I$  après cette traversée ( $I < I_0$ ).

## 3 La loi de Beer-Lambert

L'absorbance d'une solution colorée dépend de plusieurs paramètres. Nous allons les étudier successivement.

### 3.1. Influence de la nature de la solution et de la longueur d'onde

Utilisons diverses solutions de **même concentration** et des cuves de **longueur constante** ( $\ell = 1,0$  cm). Réalisons les spectres d'absorption de différentes solutions en faisant varier la longueur d'onde. Pour chaque valeur de la longueur d'onde, nous relevons la valeur correspondante de l'absorbance  $A$ . Nous traçons enfin la représentation graphique  $A = f(\lambda)$  (fig. 9).

**Le spectre d'absorption d'une solution est la représentation de l'absorbance  $A$  de cette solution en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière incidente.**

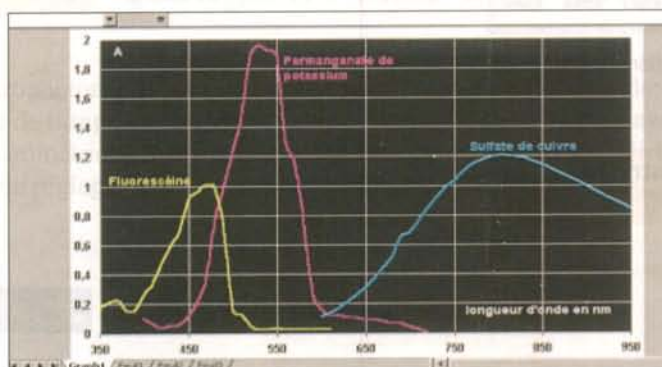


Fig. 9 Représentation graphique  $A = f(\lambda)$  pour différentes solutions.

Nous pouvons observer, à la figure 9, que l'absorbance dépend de :

- la nature de la solution car, pour une même longueur d'onde, l'absorbance n'est pas la même pour chaque solution.
- la longueur d'onde car, pour une même solution, l'absorbance n'est pas la même pour chaque valeur de la longueur d'onde.

► Voir exercices n°s 6 et 10, pages 79 et 80

### 3.2. Influence de la longueur de la solution

Travaillons avec une solution de permanganate de potassium, à une longueur d'onde fixe. Faisons varier la longueur  $\ell$  de la cuve (égale à la longueur de solution traversée) en utilisant une, deux, trois puis quatre cuves accolées (on fait le zéro avec respectivement une, deux, trois ou quatre cuves contenant de l'eau). Chaque cuve a une longueur de 1,0 cm. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Longueur $\ell$ de la solution (cm)	1	2	3	4
Absorbance $A$	0,208	0,422	0,614	0,842
$A / \ell$ (cm <sup>-1</sup> )	0,208	0,211	0,215	0,211

Les calculs montrent que le rapport  $A / \ell$  est pratiquement constant.

**L'absorbance  $A$  est proportionnelle à la longueur  $\ell$  de solution traversée par la lumière.**

### 3.3. Influence de la concentration

Utilisons une série de solutions de permanganate de potassium, de concentrations molaires différentes, la longueur de la cuve vaut 1,0 cm, la longueur d'onde est maintenue constante. Pour chaque solution, on mesure l'absorbance. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous. La figure 10 donne la représentation de  $A = f(c)$ .

$c$ (mol · L <sup>-1</sup> )	$1,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-4}$
Absorbance $A$	0,211	0,418	0,640	0,832	1,074	1,254	1,698

La représentation est une droite passant par l'origine.

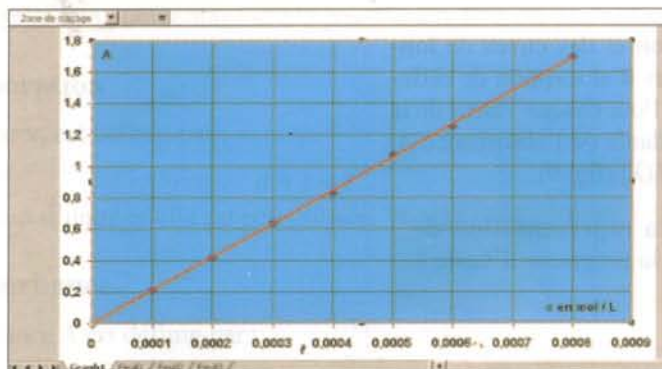


FIG. 10 Représentation graphique  $A = f(c)$  pour différentes solutions de permanganate de potassium.

**L'absorbance  $A$  est proportionnelle à la concentration molaire  $c$  de la solution.**

### 3.4. Loi de Beer-Lambert

L'absorbance de la solution est proportionnelle à la longueur  $\ell$  de solution traversée par la lumière et à la concentration molaire  $c$  de cette solution. Le coefficient de proportionnalité  $\varepsilon$  est le **coefficient d'extinction molaire**. Il dépend de la nature de la solution et de la longueur d'onde de la lumière.

$$A = \varepsilon \ell c$$

$A$  : absorbance de la solution (sans unité)  
 $\ell$  : longueur de solution traversée par la lumière (cm)  
 $c$  : concentration molaire de la solution (mol · L<sup>-1</sup>)  
 $\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire (L · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>)

#### REMARQUE

Les unités utilisées ne sont pas celles du système international mais ce sont celles employées dans la pratique.

► Voir exercice n° 7, page 79

### 3.5. Validité de la loi de Beer-Lambert

La relation n'est vraie que dans certaines conditions :

- la lumière doit être monochromatique
- la concentration ne doit pas être trop grande
- la solution doit être homogène (pas de précipité, ni de formation de gaz)
- le soluté ne doit pas donner lieu à des réactions sous l'effet de la lumière incidente
- le soluté ne doit pas donner d'associations variables avec le solvant.

### 3. 6. Additivité des absorbances

Si une solution contient plusieurs solutés absorbant la lumière, l'absorbance de la solution est égale à la somme des absorbances de chacun des solutés :

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots$$

#### ■ EXEMPLE

Une solution contient deux solutés absorbant la lumière :

– soluté 1 caractérisé par le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_1$ , de concentration  $c_1$

– soluté 2 caractérisé par le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_2$ , de concentration  $c_2$ .

L'absorbance d'une longueur  $l$  de solution est donnée par :

$$A = A_1 + A_2 = \epsilon_1 l c_1 + \epsilon_2 l c_2$$

#### ■ REMARQUE

Dans le cas d'une seule espèce absorbante, « faire le zéro » consiste à ne tenir compte que de l'une des absorbances : celle du soluté à étudier.

## 4 Titrage à l'aide d'un spectrophotomètre

Le spectrophotomètre peut être utilisé pour titrer une solution colorée. Cette méthode de titrage est non destructive ; elle nécessite un étalonnage comme la conductimétrie. En revanche, contrairement à la conductimétrie, il faut réaliser un réglage de zéro.

### 4. 1. Mode opératoire

#### A Recherche du maximum d'absorption

On cherche à déterminer la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  pour laquelle on obtient un maximum d'absorption. Pour cela, il faut tracer le spectre d'absorption de la solution contenant le soluté à titrer, c'est-à-dire la représentation graphique  $A = f(\lambda)$ . La courbe obtenue a généralement l'allure indiquée à la figure 11.

L'absorbance de la solution passe par un maximum pour une valeur  $\lambda_{\max}$  de la longueur d'onde.  $\lambda_{\max}$  est la longueur d'onde que l'on choisit pour réaliser le titrage.

#### B Courbe d'étalonnage

Il faut préparer une série de solutions (contenant le soluté à titrer), de concentrations différentes, se placer à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$ , faire le zéro, puis mesurer l'absorbance de chaque solution. On trace alors la représentation graphique  $A = f(c)$ .

Si la loi de Beer-Lambert est bien respectée, on obtient une droite passant par l'origine (fig. 12).

#### C Concentration de la solution à titrer

Pour effectuer le titrage d'une solution inconnue  $S$ , on place la cuve contenant la solution à titrer dans le spectrophotomètre et on relève la valeur de l'absorbance  $A_S$ .

À l'aide de la courbe d'étalonnage, on peut déterminer la concentration  $c_S$  de la solution (fig. 12).

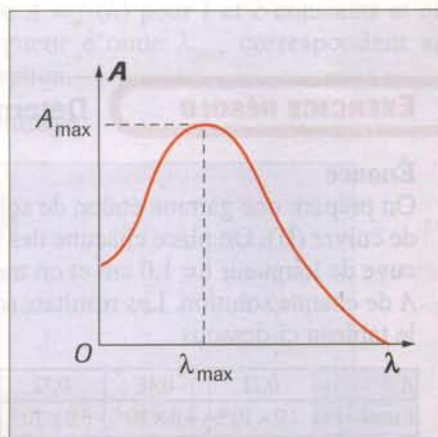


Fig. 11 Détermination de la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption.

► Voir exercices n°s 12 à 14, pages 80 et 81

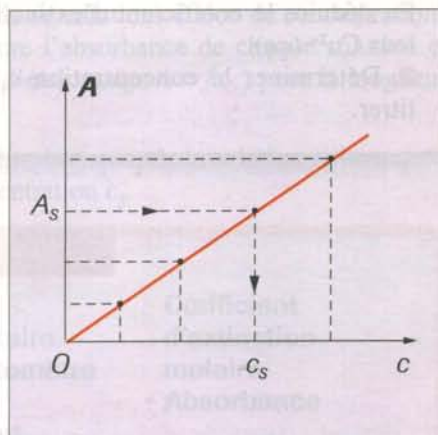


Fig. 12 Droite d'étalonnage et détermination de la concentration de la solution à titrer.

## 4.2. Application à la cinétique chimique

Le spectrophotomètre peut être également utilisé pour suivre la cinétique de certaines réactions lentes. Il faut pour cela que la réaction fasse intervenir un réactif ou un produit coloré en solution.

Il faut réaliser plusieurs opérations successives :

- trouver la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  correspondant au maximum d'absorption du réactif ou du produit dont on suit l'évolution
- se placer à la valeur  $\lambda_{\max}$ , faire l'étalonnage et tracer la droite  $A = k \times c$
- placer le mélange réactionnel dans une cuve et relever les valeurs de l'absorbance en fonction du temps
- utiliser la droite  $A = k \times c$  pour déterminer les valeurs des concentrations en fonction du temps
- déduire de la concentration, la valeur de l'avancement  $x$  de la réaction en fonction du temps
- tracer la représentation graphique  $x = f(t)$ .

Réaliser toutes ces opérations est long. Avec les moyens informatiques modernes, l'ordinateur permet de faire rapidement les calculs et de tracer directement la courbe  $x = f(t)$ .

### EXERCICE RÉSOLU

### Détermination de la concentration d'une solution

#### Énoncé

On prépare une gamme étalon de solutions de chlorure de cuivre (II). On place chacune des solutions dans une cuve de longueur  $\ell = 1,0$  cm et on mesure l'absorbance  $A$  de chaque solution. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

$A$	0,22	0,48	0,72	0,97	1,20
$c$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$2,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$

L'absorbance d'une solution de sulfate de cuivre (II) de concentration inconnue est  $A_s = 0,88$ .

1. Tracer la représentation graphique  $A = f(c)$ .
2. Énoncer la loi de Beer-Lambert. Calculer le coefficient directeur de la droite  $A = f(c)$ .  
En déduire le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  des ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ .
3. Déterminer la concentration  $c_s$  de la solution à titrer.

#### Solution

1. Voir la représentation graphique ci-contre.

2. • Loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \times \ell \times c$$

• Coefficient directeur :

$$A = k \times c \Rightarrow k = \frac{A}{c}$$

Pour  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$A = 1,20 \Rightarrow k = \frac{1,20}{1,0 \times 10^{-2}}$$

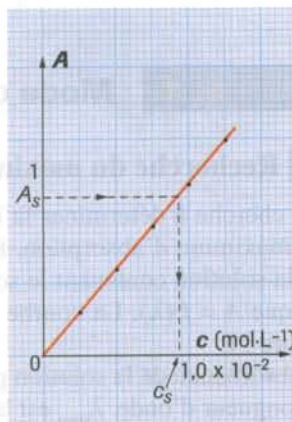
$$k = 1,2 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bullet k = \epsilon \times \ell \Rightarrow \epsilon = \frac{k}{\ell} \Rightarrow \epsilon = \frac{1,2 \times 10^2}{1,0}$$

$$\epsilon = 1,2 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

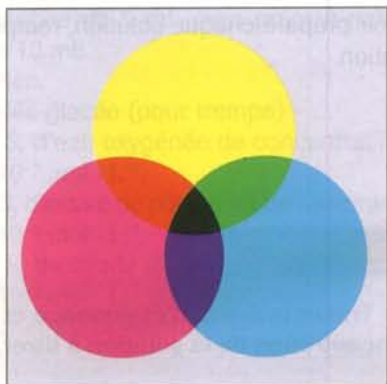
3. Sur le graphique, on lit, pour  $A_s = 0,88$  :

$$c_s = 7,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



## 1 Pourquoi une solution est-elle colorée ?

- Une solution est **colorée** si elle absorbe une partie des radiations de la lumière blanche.
- La couleur observée est la couleur **complémentaire** de la couleur absorbée.



Les couleurs complémentaires.

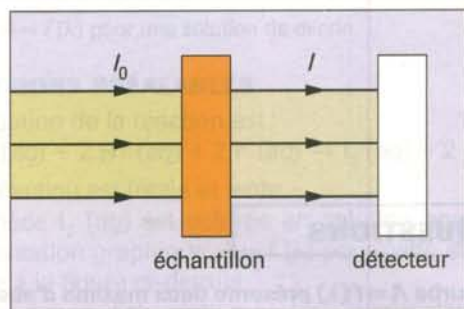
## 2 Le spectrophotomètre

- Le spectrophotomètre donne la valeur de l'absorbance  $A$  définie par :

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (A \text{ est sans unité})$$

$I_0$  : intensité lumineuse incidente

$I$  : intensité lumineuse transmise par l'échantillon.



## 3 La loi de Beer-Lambert

- L'absorbance  $A$  d'une solution colorée dépend :
  - de la nature de la solution et de la longueur d'onde de la lumière incidente
  - de la longueur  $l$  de la cuve
  - de la concentration  $c$  de la solution.

$l$  : longueur de la solution (cm)

$A = \epsilon l c$   $c$  : concentration de la solution ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

## 4 Titrage à l'aide d'un spectrophotomètre

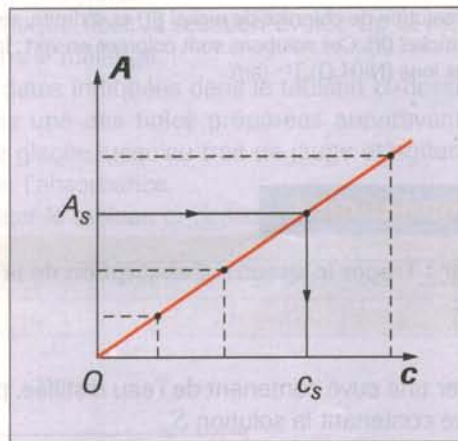
Il faut travailler en plusieurs étapes.

- **Recherche du maximum d'absorption**



On trace la courbe  $A = f(\lambda)$  pour  $l$  et  $c$  constants et on recherche la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}$  correspondant au maximum d'absorption.

- **Droite d'étalonnage**



À partir d'une série de solutions étalon de concentrations connues, on mesure l'absorbance de chaque solution et on trace la droite d'étalonnage  $A = f(c)$  pour la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}$ .

- On mesure l'absorbance  $A_s$  de la solution à titrer et on en déduit sa concentration  $c_s$ .

### Mots-clés

- Couleur complémentaire
- Spectrophotomètre
- Loi de Beer-Lambert
- Coefficient d'extinction molaire
- Absorbance

► Voir lexique page 348

## Titrage d'une solution de chlorure de nickel

En solution aqueuse, les ions nickel (II) sont colorés en vert du fait de la présence de l'ion complexe  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq})$ . On peut utiliser cette propriété pour déterminer la concentration d'une solution de chlorure de nickel (II).

### MATÉRIEL

- Spectrophotomètre avec cuves.
- Matériel nécessaire pour effectuer les dilutions : fiole jaugée de 10 mL, pipette graduée de 10 mL, poire à pipeter, eau distillée.
- Solution  $S_0$  de chlorure de nickel ou de sulfate de nickel de concentration  $c_0 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Solution S à titrer.



À gauche, solution de chlorure de nickel (II) et, à droite, solution de sulfate de nickel (II). Ces solutions sont colorées en vert ; la couleur est due aux ions  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq})$ .

### Manipulation 1

**OBJECTIF :** Tracer le spectre d'absorption de la solution  $S_0$ .

- Préparer une cuve contenant de l'eau distillée, puis une autre cuve contenant la solution  $S_0$ . Pour une longueur d'onde  $\lambda$  variant entre 350 et 800 nm, mesurer l'absorbance  $A$  de la solution  $S_0$ . On fera varier la longueur d'onde avec un pas de 10 nm, et on réglera le zéro avec la cuve contenant de l'eau distillée à chaque changement de longueur d'onde.

- Tracer la représentation graphique  $A = f(\lambda)$ .

### Manipulation 2

**OBJECTIF :** Préparation de la série de solutions étalon par dilution de la solution  $S_0$ .

- Préparer les solutions étalon comme indiqué dans le tableau ci-après, en utilisant la fiole jaugée de 10 mL et la pipette graduée de 10 mL.

Solution n°	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$v_0$ (mL)	0	2	4	5	6	7	8	9	10
$c$ (mol · L <sup>-1</sup> )	0								0,20

- Après avoir préparé chaque solution, remplir une cuve avec la solution.

### Manipulation 3

**OBJECTIF :** Tracer la droite d'étalonnage et déterminer la concentration de la solution à titrer.

- Pour la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$ , correspondant au maximum d'absorption du spectre, mesurer l'absorbance  $A$  de chaque solution. Compléter le tableau ci-dessous.

Solution n°	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$c$ (mol · L <sup>-1</sup> )	0								0,20
$A$	0								

- Placer dans une cuve la solution S. Mesurer l'absorbance  $A_S$  de cette solution.

### QUESTIONS

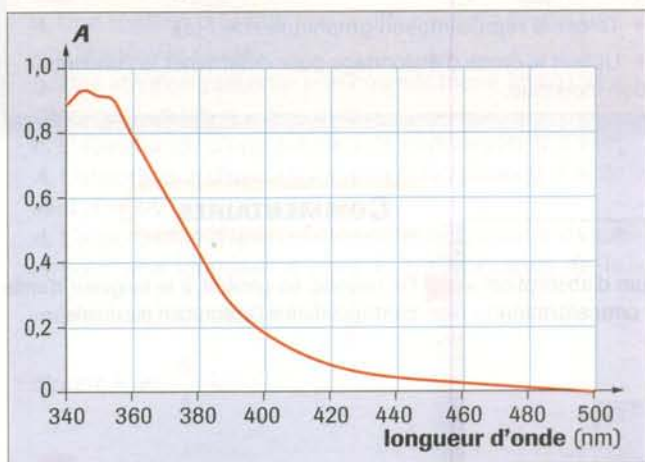
1. La courbe  $A = f(\lambda)$  présente deux maxima d'absorption. Repérer leur longueur d'onde.
2. Interpréter la couleur de la solution  $S_0$ .
3. Pourquoi a-t-on choisi de travailler à la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$  ?
4. Calculer la concentration des différentes solutions étalon.
5. Tracer la représentation graphique  $A = f(c)$ .
6. Pourquoi cette représentation permet-elle de vérifier la loi de Beer-Lambert ?
7. Déterminer la concentration de la solution S.
8. Quelle masse de chlorure de nickel  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$  a-t-il fallu dissoudre pour préparer un litre de la solution S ? (Masse molaire :  $M = 237,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

## Suivi d'une cinétique chimique par spectrophotométrie

On étudie la réaction de l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec les ions iodure  $\text{I}^-$  (aq). Elle produit une espèce colorée  $\text{I}_2$  (aq). Elle peut donc être suivie en utilisant un spectrophotomètre.

### MATÉRIEL

- Spectrophotomètre avec cuves, chronomètre.
- Fioles jaugées de 100 mL et 10 mL.
- Bêchers de 250 mL.
- Pipette jaugée de 5 mL avec poire à pipeter, pipette graduée de 10 mL.
- Eau distillée.
- Eau distillée glacée (pour trempe).
- Solution  $S_1$  d'eau oxygénée de concentration molaire  $c_1 = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Solution  $S_2$  d'iodure de potassium de concentration molaire  $c_2 = 2,5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Solution  $S_0$  de diiode de concentration molaire  $c_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans l'iodure de potassium.
- Acide sulfurique concentré.



Courbe  $A = f(\lambda)$  pour une solution de diiode.

### RÉFLEXIONS PRÉALABLES

- L'équation de la réaction est :  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- Cette réaction est totale et lente.
- L'espèce  $\text{I}_2$  (aq) est colorée en solution aqueuse. La représentation graphique  $A = f(\lambda)$  pour cette espèce est donnée à la figure ci-dessus.
- Le maximum d'absorption se trouve aux alentours de 350 nm. Pour travailler dans des conditions de concentration telles que la réaction ne soit pas trop lente et pour éviter de saturer le spectrophotomètre, nous travaillerons par la suite à une longueur d'onde de 400 nm.

### Manipulation 1

**OBJECTIF :** Préparation des solutions étalon de diiode.

- À l'aide de la fiole jaugée de 10 mL et de la pipette graduée de 10 mL, préparer les solutions étalon comme indiqué dans le tableau ci-après.

Solution $n^0$	0	1	2	3	4	5
$v_0$ (mL)	0	2	4	6	8	10
$c$ (mol $\cdot$ L $^{-1}$ )	0	-	-	-	-	$1,0 \times 10^{-3}$

- Mesurer l'absorbance des différentes solutions pour  $\lambda = 400 \text{ nm}$ .

### Manipulation 2

**OBJECTIF :** Suivi de la réaction.

- Dans un bécher de 250 mL, verser 100 mL de la solution  $S_1$  et ajouter 20 gouttes d'acide sulfurique concentré.
- Dans un autre bécher, préparer 100 mL de la solution  $S_2$ .
- À la date  $t = 0$ , déclencher le chronomètre, mélanger le contenu des deux béchers et agiter.
- Dès le mélange effectué, préparer plusieurs fioles jaugées de 100 mL contenant chacune 5,0 mL du mélange prélevé à la pipette.
- Dans chaque fiole, la réaction évolue de la même façon que dans le mélange.
- Aux dates indiquées dans le tableau ci-dessous, ajouter dans une des fioles préparées auparavant de l'eau distillée glacée jusqu'au trait de jauge et agiter (trempe). Mesurer l'absorbance.
- Compléter le tableau ci-dessous.

$t$ (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50
$A$	0									

### QUESTIONS

1. Compléter le tableau de la manipulation 1 et tracer la représentation graphique  $A = f(c)$ . La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?
2. Quel est l'intérêt de la trempe ?
3. Dans la manipulation 1, on effectue une dilution. Quel est son rapport ? Calculer la concentration du diiode  $\text{I}_2$  (aq) dans le mélange, à chaque date.
4. Tracer la représentation graphique  $[\text{I}_2(\text{aq})] = f(t)$ .
5. Calculer les quantités de matière initiales de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (aq) et  $\text{I}^-$  (aq). Quel est le réactif limitant ?
6. Dresser le tableau d'évolution de la réaction. En déduire la valeur de l'avancement  $x$  à chaque date.
7. Tracer la représentation graphique  $x = f(t)$ .
8. Calculer le temps de demi-réaction.

## ÉNONCÉ

## Titrage d'une solution de permanganate de potassium

Le spectre d'absorption d'une solution de permanganate de potassium est donné à la figure 9 du cours, page 71. Pour déterminer la concentration molaire d'une solution inconnue, on réalise l'étalonnage avec des solutions de concentrations connues. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

$c$ (mol · L <sup>-1</sup> )	$1,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-4}$	$10 \times 10^{-4}$
Absorbance $A$	0,194	0,390	0,775	1,166	1,554	1,920

La mesure de l'absorbance de la solution inconnue est :  $A_s = 1,080$ .

- À quelle longueur d'onde s'est-on placé pour effectuer les mesures ?
- Tracer la représentation graphique  $A = f(c)$  ? Quelle est son allure ? La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?
- Déterminer la concentration  $c_s$  de la solution inconnue.

## MÉTHODE

## Effectuer un titrage avec un spectrophotomètre

Réaliser, dans l'ordre, les opérations suivantes.

- Tracer le spectre d'absorption du soluté coloré à titrer.
- Régler le zéro avec une solution de référence.

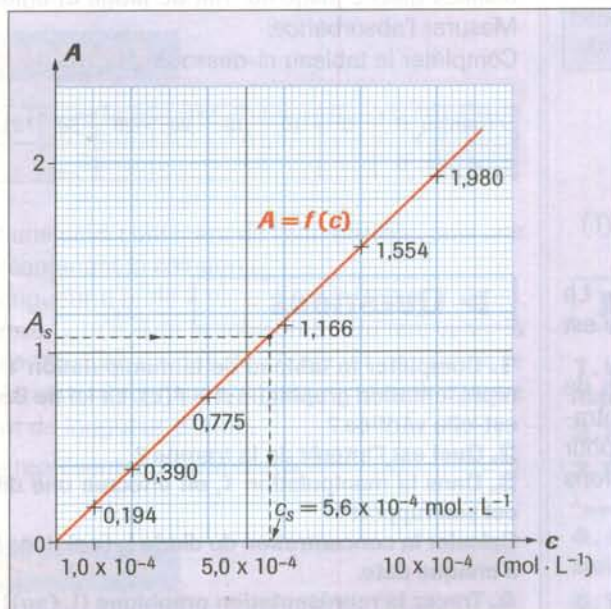
Cette solution contient le solvant et les espèces autres que celle à étudier (*blanc*).

- Mesurer l'absorbance des solutions du soluté à titrer pour différentes concentrations à la longueur d'onde adaptée (en général  $\lambda_{\max}$ ).
- Tracer la représentation graphique  $A = f(c)$ .
- Utiliser la droite d'étalonnage pour déterminer la concentration inconnue.

## SOLUTION

1. Il faut se placer à la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption pour avoir la meilleure précision sur la longueur d'onde et sur la concentration ; soit  $\lambda = 540$  nm.

2.



La représentation graphique  $A = f(c)$  est une droite passant par l'origine. Cela confirme que l'absorbance est proportionnelle à la concentration. La loi de Beer-Lambert est donc vérifiée.

3. Sur le graphique, on porte  $A_s = 1,080$  et on lit en abscisses :  $c_s = 5,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

## COMMENTAIRES

On travaille, en général, à la longueur d'onde correspondant à l'absorption maximale.

Faites une représentation graphique soignée ; elle sera utilisée dans la suite de l'exercice.

On applique la méthode du cours, déjà rencontrée en classe de Première avec la conductimétrie.

**1 Trouver les mots manquants**

- a. Une solution est colorée si elle absorbe une partie des ... de la lumière ...
- b. La couleur observée est la couleur ... de la couleur ...
- c. L'absorbance  $A$  d'une solution dépend de la nature de la solution, de la ... d'..., de la ... de la solution traversée par la lumière et de la ...
- d. La loi de Beer-Lambert s'écrit : ...
- e. Quand on utilise un spectrophotomètre pour mesurer l'absorbance d'une solution, il faut d'abord régler le ... en utilisant un ...
- f. À longueur d'onde constante et longueur de solution constante, l'absorbance est ... à la concentration de la solution.

**2 Vrai ou faux ?**

- a. Une solution présente une couleur violette (magenta), elle absorbe le rouge.
- b. Une solution présente une couleur bleue (cyan), elle absorbe le rouge.
- c. L'absorbance d'une solution de concentration  $c$  vaut  $A$ . L'absorbance d'une solution de concentration  $c' = 2c$  vaut  $A' = 2A$ .
- d. L'absorbance d'une solution de concentration  $c$  vaut  $A$  pour une longueur d'onde  $\lambda$ . L'absorbance de la même solution vaut  $A' = \frac{5}{4} A$  pour une longueur d'onde  $\lambda' = \frac{5}{4} \lambda$ .

**3 QCM**

- a. À la longueur d'onde  $\lambda = 780$  nm, l'absorbance d'une solution de sulfate de cuivre vaut  $A = 0,78$  pour une concentration  $c = 1,0 \times 10^{-2}$  mol · L<sup>-1</sup>. Pour une solution de sulfate de cuivre de concentration  $c' = 5,0 \times 10^{-3}$  mol · L<sup>-1</sup>, l'absorbance vaut :  
 1,56;     0,39;     0,78.
- b. Une solution colorée présente une couleur jaune. Elle absorbe :  
 le bleu;     le rouge;     le vert.
- c. Une solution colorée est verte. Elle absorbe :  
 le vert et le rouge;     le rouge et le bleu;  
 le vert et le bleu.

**4 Apprendre à rédiger**

Présenter les différentes opérations à réaliser pour déterminer la concentration inconnue d'une solution colorée.

**5 Savoir-faire expérimental**

- a. Décrire les différentes étapes de la préparation d'une gamme de solutions étalon.
- b. Comment obtenir la représentation graphique  $A = f(c)$  ?

**Loi de Beer-Lambert.  
Couleur des solutions**

**6 Coefficient d'extinction molaire des ions [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (aq)**

La couleur d'une solution de sulfate de cuivre est due à la présence d'ions [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (aq).

Une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) est placée dans une cuve de 1,0 cm de longueur. Le tableau ci-dessous regroupe quelques mesures d'absorbance à différentes longueurs d'onde pour une solution de concentration molaire  $c = 2,0 \times 10^{-2}$  mol · L<sup>-1</sup>.

$\lambda$ (nm)	600	650	700	750	800
$A$	0,2	0,55	1,15	1,90	1,70
$\epsilon$ (...)					

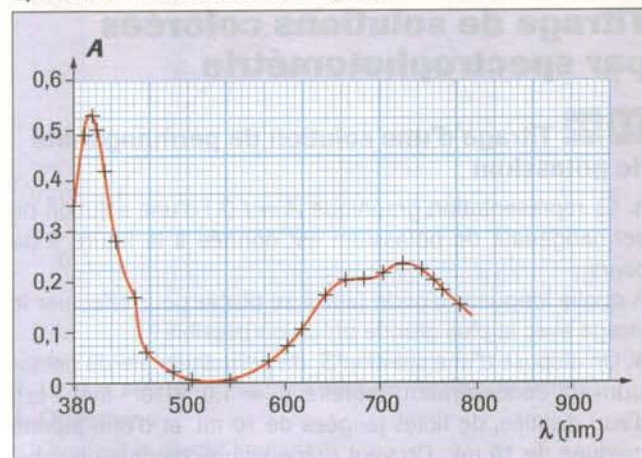
- a. Compléter le tableau.
- b. Que peut-on conclure ?

**7 Absorbance d'une solution de permanganate de potassium**

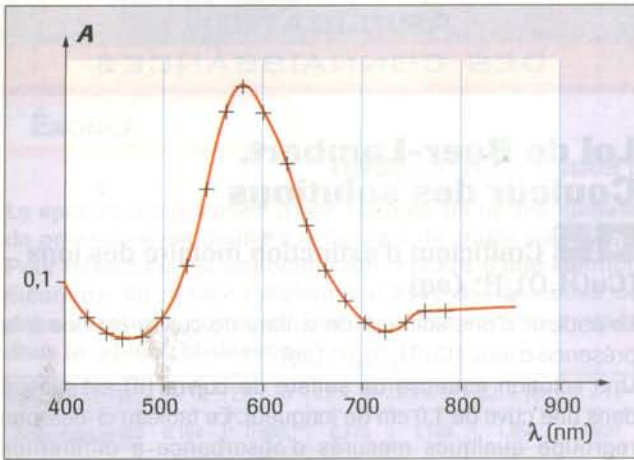
- a. Rappeler la loi de Beer-Lambert. Préciser les unités.
- b. On travaille à une longueur d'onde  $\lambda$  constante et avec une cuve de longueur  $l = 1,0$  cm. Quel type de relation existe-t-il entre l'absorbance  $A$  et la concentration molaire  $c$  de la solution ?
- c. À 540 nm, l'absorbance d'une solution de permanganate de potassium de concentration  $c = 5,0 \times 10^{-4}$  mol · L<sup>-1</sup> vaut  $A = 0,93$ . Quelle est l'absorbance d'une solution de permanganate de potassium de concentration  $c' = 8,0 \times 10^{-4}$  mol · L<sup>-1</sup> ?

**8 L'ion nickel (II) en solution aqueuse**

- a. En solution aqueuse, l'ion nickel (II) se trouve sous forme d'ions [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (aq). Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse de chlorure de nickel (II) est donné ci-dessous. Quelle est la couleur de la solution ?



- b. Quand on ajoute une solution concentrée d'ammoniac, il se forme des ions [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (aq). Le spectre d'absorption de cette nouvelle solution est donné ci-après. Quelle observation peut-on faire au cours de l'addition de la solution d'ammoniac ?



**9** • Couleurs de solutions

- a. Une solution aqueuse de dichromate de potassium est orangée. Quelles radiations absorbe-t-elle ?
- b. Une solution aqueuse de chlorure de titane (III) absorbe principalement les radiations bleues, vertes et jaunes. Quelle est sa couleur ?

**10** •• Solution de dichromate de potassium

Le tableau ci-dessous donne l'absorbance  $A$  d'une solution de dichromate de potassium, de concentration molaire  $c = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour différentes longueurs d'onde. La longueur de la cuve est  $\ell = 1,0 \text{ cm}$ .

$\lambda$ (nm)	380	390	400	410	420	430	440	450	460
$A$	1,92	1,57	1,03	0,83	0,89	1,01	1,11	1,12	1,07
$\lambda$ (nm)	470	480	490	500	510	520	530	540	550
$A$	0,94	0,78	0,66	0,44	0,30	0,19	0,10	0,05	0,00

- a. Tracer la représentation graphique  $A = f(\lambda)$ .
- b. Expliquer la couleur orangée de la solution.
- c. Sur le même graphique, représenter  $A = f(\lambda)$  pour une solution de dichromate de potassium de concentration  $c' = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Titrage de solutions colorées par spectrophotométrie**

**11** •• Titrage d'une solution de permanganate de potassium

- a. La représentation graphique  $A = f(\lambda)$  d'une solution de permanganate de potassium est donnée à la figure 9 du cours.

À quelle longueur d'onde faut-il se placer pour effectuer le titrage avec la plus grande précision possible ?

- b. On dispose d'une solution  $S_0$  de permanganate de potassium de concentration molaire  $c_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , d'eau distillée, de fioles jaugées de 10 mL et d'une pipette graduée de 10 mL. On veut préparer une gamme de solutions étalon comme indiqué dans le tableau ci-dessous.

Solution n°	1	2	3	4	5
$v_0$ (mL) de $S_0$	2		6	8	10
$c$ (mol · L <sup>-1</sup> )		$4,0 \times 10^{-3}$			$1,0 \times 10^{-3}$

Compléter le tableau.

Décrire la méthode à suivre pour préparer la solution 3.

- c. On désire déterminer la concentration  $c_s$  d'une solution  $S$  de permanganate de potassium. Celle-ci est trop concentrée. On effectue une dilution au 1/50, puis on mesure l'absorbance  $A_d$  de la solution diluée.

Auparavant, on a mesuré l'absorbance  $A$  des solutions de la gamme étalon. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Solution	1	2	3	4	5	Solution diluée
$A$	0,37	0,75	1,12	1,50	1,88	$A_d = 1,31$

Déterminer la concentration  $c_s$  de la solution  $S$ .

Pourquoi a-t-il fallu diluer la solution ?

**12** •• Titrage d'une solution de dichromate de potassium

On réalise le titrage d'une solution  $S$  de dichromate de potassium. L'étalonnage du spectrophotomètre est fait avec cinq solutions étalon à la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$ . La longueur de la cuve est  $\ell = 1,0 \text{ cm}$ .

Les résultats de mesure de l'absorbance de ces solutions sont donnés ci-dessous.

$c$ (mmol · L <sup>-1</sup> )	1	2	3	4	5
$A$	0,31	0,59	0,90	1,24	1,48

- a. Justifier la valeur  $\lambda_{\text{max}}$ .
- b. Tracer la représentation graphique  $A = f(c)$ .
- c. En déduire le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  de l'ion dichromate dans les conditions de l'expérience.
- d. On se place à la longueur d'onde  $\lambda = 450 \text{ nm}$ . La valeur de  $\epsilon$  est-elle plus petite, plus grande ou la même que celle calculée au c. ?
- e. Une solution de concentration  $c'$  inconnue a, dans les mêmes conditions de mesure, une absorbance  $A' = 1,12$ . Déterminer la valeur de  $c'$ .

**13** •• Titrage d'une solution de sulfate de nickel

On dispose d'une solution  $S_0$  de sulfate de nickel (II) de concentration  $c_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Avec cette solution  $S_0$ , on prépare cinq solutions étalon en introduisant  $v_0$  mL de  $S_0$  dans une fiole jaugée de 50 mL et en complétant avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Les mesures de l'absorbance de ces solutions sont effectuées à la longueur d'onde  $\lambda = 720 \text{ nm}$  avec une cuve de longueur 1,0 cm.

$v_0$ (mL)	5	10	15	20	25
$c$ (mol · L <sup>-1</sup> )					
$A$	0,22	0,42	0,64	0,86	1,10

- a.  $c$  représente la concentration des solutions étalon. Compléter le tableau.
- b. Tracer la courbe  $A = f(c)$ . En déduire le coefficient d'extinction molaire de l'ion nickel (II) dans les conditions de l'expérience.
- c. Une solution de concentration  $c'$  inconnue possède une absorbance  $A' = 0,72$ , dans les mêmes conditions de mesure. Déterminer la valeur de  $c'$ .
- d. L'absorbance maximale pouvant être mesurée par le spectrophotomètre est  $A_{\text{max}} = 2,00$ .

Aurait-on pu faire l'étalonnage avec une cuve de longueur 2,0 cm? En travaillant avec une cuve de longueur 1,0 cm, quelle concentration maximale peut-on prendre pour les solutions étalon?

### 14 •• Titration des ions nitrite dans une charcuterie

Les ions nitrite  $\text{NO}_2^-$  (aq) sont incolores en solution aqueuse. Pour réaliser un titrage spectrophotométrique, il faut les faire réagir avec un réactif appelé *réactif de Griess*. On obtient alors une coloration rose.

La teneur maximale en ions nitrite admise par les règlements est 200 mg par kg de charcuterie.

On traite 50 g de charcuterie par une méthode appropriée pour en extraire tous les ions nitrite. On obtient, après ajout du réactif de Griess, 50 mL d'une solution S.

On a, d'autre part, préparé une série de solutions étalon à partir d'une solution  $S_0$  de nitrite de sodium.

Les mesures des absorbances de ces solutions sont effectuées à la longueur d'onde  $\lambda = 520$  nm. Dans le tableau ci-dessous,  $m$  représente la masse d'ions nitrite par litre de solution (en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ); les résultats des mesures sont les suivants.

$m$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	10	20	40	60	80	100
A	0,046	0,092	0,212	0,354	0,456	0,550

a. Tracer la courbe  $A = f(m)$ .

b. On a traité du jambon et du bacon. Les absorbances des solutions colorées, mesurées dans les mêmes conditions, sont :  $A$  (jambon) = 0,222 et  $A$  (bacon) = 0,145.

Déterminer la teneur en ions nitrite dans chacune des charcuteries. Sont-elles consommables?

### 15 Exercice de correction

Lire l'énoncé, puis la solution annotée d'un élève. Rédiger une correction détaillée de l'exercice.

#### Énoncé

Une solution de permanganate de potassium de concentration molaire  $c = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est placée dans une cuve de longueur  $\ell = 1,0$  cm. L'absorbance mesurée par un spectrophotomètre vaut :  $A = 1,32$ .

a. Calculer la valeur du coefficient d'extinction molaire de l'ion permanganate dans les conditions de la mesure.

b. Quelle est l'absorbance d'une solution de permanganate de potassium de concentration  $c' = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans les mêmes conditions?

#### Solution annotée d'un élève

a. loi de Beer-Lambert :  $A = \epsilon \times \ell \times c$

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

*Chiffres significatifs*

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

$A' = 0,79$  *Erreur d'unité*

*Valeur correcte.*

*Il existe un raisonnement plus simple.*

## PROBLÈMES DE SYNTHÈSE

### 16 •• Cinétique de la réaction des ions iodure avec l'eau oxygénée

1. L'ion iodure est le réducteur du couple  $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$ .

L'eau oxygénée, ou peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ , est l'oxydant du couple  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}$ .

Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre les ions iodure et l'eau oxygénée en milieu acide.

2. Pour suivre la cinétique de la réaction, on commence par étalonner le spectrophotomètre avec des solutions de diiode de concentration  $c$  connue. Les résultats sont regroupés ci-dessous.

$c$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$1,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$
A	0,188	0,378	0,749	1,128	1,501	1,878

a. Tracer la représentation graphique  $A = f(c)$ .

b. Trouver son équation.

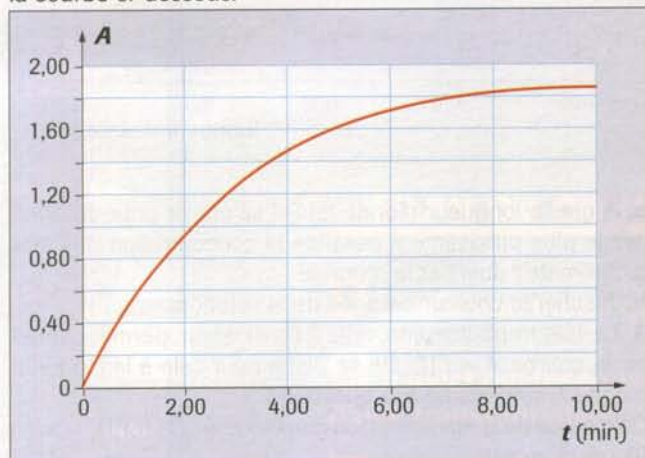
c. La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée?

3. Pour étudier la réaction, on opère de la façon suivante.

a. On prépare, dans un bécher, un volume  $v_1 = 5,0$  mL d'une solution  $S_1$  d'iodure de potassium de concentration  $c_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , auquel on ajoute 1 cristal de chlorure de fer (II). Les ions fer (II) permettent d'accélérer la réaction car les concentrations sont faibles. Ils n'interviennent pas dans l'équation de la réaction.

b. Dans un autre bécher, on place un volume  $v_2 = 5,0$  mL d'une solution  $S_2$  d'eau oxygénée acidifiée de concentration  $c_2 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

c. À la date  $t = 0$ , on mélange les contenus des 2 béchers et on agite. Très rapidement, on place une partie du mélange dans une cuve que l'on introduit dans le spectrophotomètre. On relie le spectrophotomètre à un ordinateur et on obtient la courbe ci-dessous.



Déduire de cette courbe, la représentation graphique  $[\text{I}_2(\text{aq})] = f(t)$  (on travaillera sur une dizaine de points).

#### 4. Questions

a. Quel est le réactif limitant?

b. Dresser le tableau d'évolution du système chimique.

c. Dans la cuve du spectrophotomètre, la réaction avance de la même façon que dans le milieu réactionnel. Déterminer l'avancement  $x$  de la réaction en fonction de  $[\text{I}_2(\text{aq})]$  et de  $V = v_1 + v_2$ , volume total du mélange réactionnel.

Calculer  $x$  pour les mêmes points que ceux utilisés dans la question 3.

d. Tracer la représentation graphique  $x = f(t)$ .

e. Déterminer le temps de demi-réaction.

f. Évaluer la vitesse de réaction aux dates  $t = 2,0$  minutes et  $t = 6,0$  minutes.

g. Interpréter l'évolution de la vitesse.

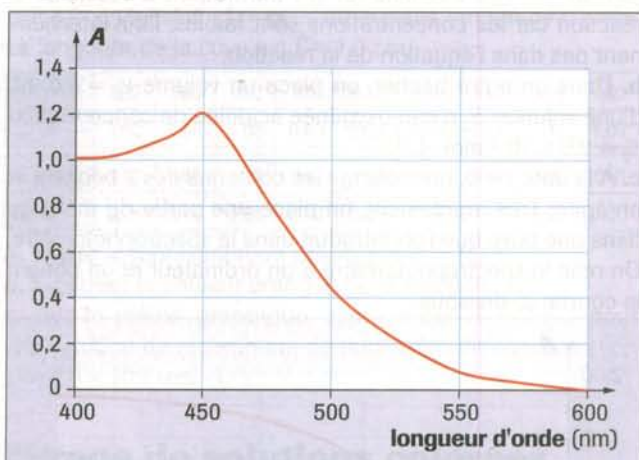
POUR ALLER PLUS LOIN

**17** Réaction des ions dichromate avec l'acide oxalique

1. L'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est l'oxydant du couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) / \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ . L'acide oxalique  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  est le réducteur du couple  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4(\text{aq}) / \text{CO}_2(\text{aq})$ .

Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se produit quand on met en présence l'ion dichromate et l'acide oxalique en milieu acide.

2. Pour suivre la transformation, on décide d'utiliser une méthode spectrophotométrique. Pour cela, on commence par tracer la courbe  $A = f(\lambda)$  pour une solution de dichromate de potassium (figure ci-dessous).



a. À quelle longueur d'onde faut-il se placer pour déterminer le plus précisément possible la concentration des ions dichromate? Justifier la réponse.

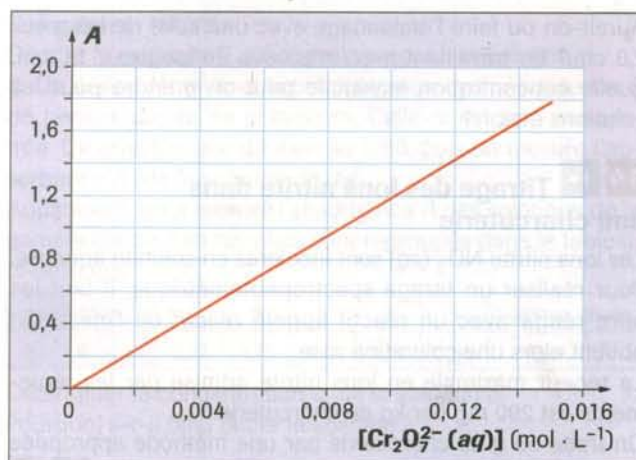
b. Justifier la couleur orangée de la solution.

3. Le spectrophotomètre, relié à l'ordinateur, permet d'obtenir la courbe  $A = f(t)$ . On se place pour cela à la longueur d'onde  $\lambda$  déterminée à la question 2.a.

On dispose de la représentation graphique  $A = f([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})])$  (figure ci-après).

a. Justifier l'utilité de cette représentation graphique.

b. Déterminer son équation.

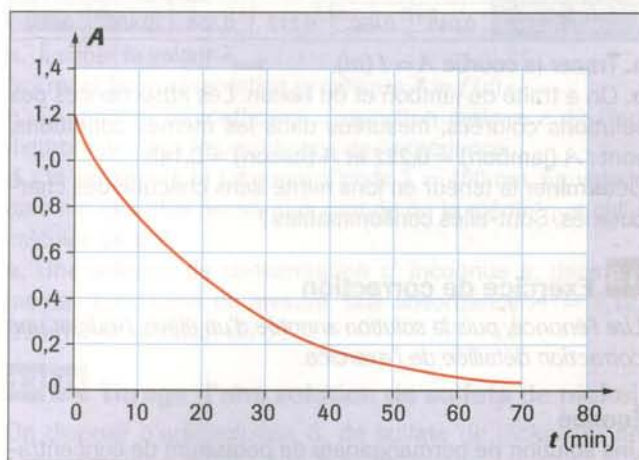


4. À la date  $t = 0$ , on réalise le mélange suivant :

-  $v_1 = 10$  mL d'une solution  $S_1$  d'acide oxalique de concentration  $c_1 = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

-  $v_2 = 10$  mL d'une solution  $S_2$  acidifiée de dichromate de potassium, de concentration  $c_2 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On agite et très rapidement, on place une partie du mélange dans une cuve que l'on place dans le spectrophotomètre. On relève alors la courbe  $A = f(t)$  (figure ci-dessous).



La solution contenue dans la cuve évolue dans le temps de la même façon que le mélange réactionnel.

Déduire de la courbe  $A = f(t)$ , la représentation graphique  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})] = g(t)$ .

**5. Questions**

a. Dresser le tableau d'évolution du système.

b. En utilisant la réponse de la question 3.b et le tableau d'évolution, montrer que l'avancement  $x$  est relié à l'absorbance  $A$  par la formule :  $x = (0,2 - \frac{A}{6}) \times 10^{-3}$ .

c. Calculer  $x$  pour différentes valeurs de  $t$  (10 valeurs) et tracer la représentation graphique  $x = f(t)$ .

d. Trouver le réactif limitant. En déduire le temps de demi-réaction en supposant la réaction totale.

# Interprétation microscopique de la cinétique



Plus la circulation est importante, plus le risque de collision est grand.

► En est-il de même pour les entités réactives dans une transformation chimique ?

## OBJECTIFS

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

## PLAN DU COURS

- 1 L'agitation thermique
- 2 Aspect microscopique d'une transformation
- 3 Aspect cinétique microscopique

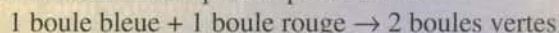
## Pourquoi une transformation s'effectue-t-elle plus rapidement qu'une autre ? Une simulation pour le montrer.

### ACTIVITÉ

■ Cette activité peut être réalisée « manuellement » avec des boules de différentes couleurs et un dé, ou à l'ordinateur avec un **logiciel de simulation**.

- On dispose, par exemple, de boules :
  - blanches : elles représentent le solvant
  - bleues : elles représentent une première entité réactive
  - rouges : elles représentent une seconde entité réactive
  - vertes : elles représentent les entités produites.

■ La « transformation chimique » consiste à faire réagir une boule bleue avec une rouge afin d'obtenir deux boules vertes. Son équation peut s'écrire :



■ 60 boules sont en tout mises en jeu.

Il est possible de choisir le nombre de boules rouges, de boules bleues, de boules blanches, ce qui revient à jouer sur la concentration des entités réactives.

■ Un choc entre entités (bleues, rouges, vertes, blanches) est matérialisé par un tirage simultané de deux boules.

Parmi tous les tirages possibles, seul le tirage d'une boule bleue et d'une boule rouge peut aboutir éventuellement à leur remplacement par deux boules vertes.

■ Afin de valider le choc et le rendre efficace, un seuil constitué par un chiffre compris entre 1 et 6 est fixé.

Ce seuil revient à fixer la température de la transformation : plus la température est élevée, plus le chiffre choisi est petit (exemple : un seuil 2 correspond à une température supérieure à un seuil 5).

Pour valider le choc, on tire de façon aléatoire un nombre compris entre 1 et 6 (en cas de tirage manuel, il suffit de lancer le dé) ; si le chiffre tiré est supérieur ou égal au seuil fixé, le choc est validé, donc deux boules vertes remplacent la boule bleue et la boule rouge tirées.

► **Commenter en termes de cinétique les courbes des figures 1, 2 et 3 représentant le nombre de boules vertes apparues, en fonction du nombre de tirages.**

#### 1<sup>re</sup> série de tirages (fig. 1)

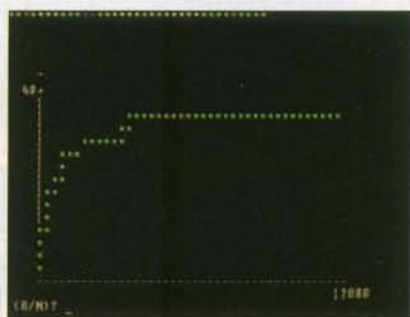
- Fixation du seuil : 3 (température moyenne)
- État initial : 20 boules bleues, 20 boules rouges, 20 boules blanches
- Nombre de tirages : 2 000

#### 2<sup>e</sup> série de tirages (fig. 2)

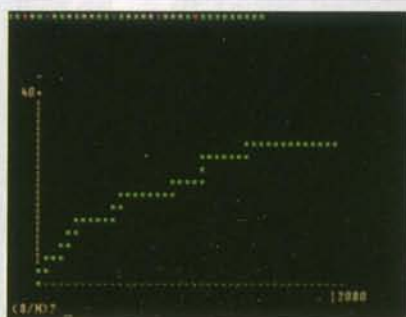
- Fixation du seuil : 6 (basse température)
- État initial : 20 boules bleues, 20 boules rouges, 20 boules blanches
- Nombre de tirages : 2 000

#### 3<sup>e</sup> série de tirages (fig. 3)

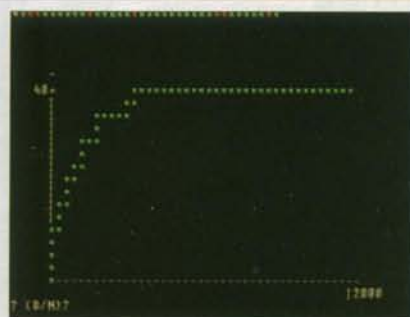
- Fixation du seuil : 3 (température moyenne)
- État initial : 30 boules bleues, 20 boules rouges, 10 boules blanches
- Nombre de tirages : 2 000



**Fig. 1** 20 blanches, 20 bleues, 20 rouges. Seuil 3.



**Fig. 2** 20 blanches, 20 bleues, 20 rouges. Seuil 6.



**Fig. 3** 10 blanches, 20 rouges, 30 bleues. Seuil 3.

### CHIMIE ET VOCABULAIRE

- **Agitation thermique** : mouvement désordonné des entités chimiques (molécules, atomes, ions) dans un liquide ou dans un gaz. Une élévation de température augmente l'agitation (d'où le nom d'*agitation thermique*).

### L'ÉNIGME DU CHAPITRE

**Pourquoi les cellules biologiques sont-elles conservées dans l'azote liquide ?**

# 1 L'agitation thermique

## 1.1. Le mouvement brownien

### EXPÉRIENCE

- Mettre une chambre à fumée (capsule contenant de l'air et de la fumée) sur le porte-objet d'un microscope.
- Visualiser à l'aide d'une caméra le mouvement des particules de fumée sur un écran de télévision.

**FIG. 1** Mise en évidence du mouvement brownien. En rouge, le trajet suivi par quelques particules de fumée.



### OBSERVATION

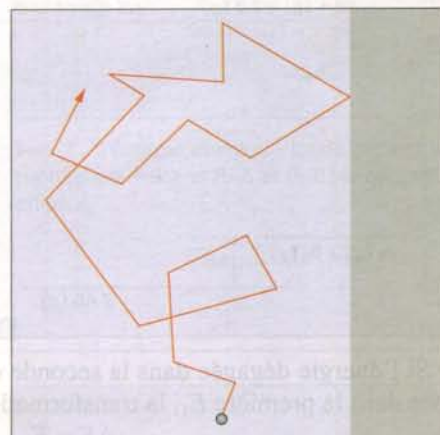
Si les particules de fumée sont suffisamment petites, elles sont animées de mouvements désordonnés et leur trajectoire est une ligne brisée (fig. 1).

### INTERPRÉTATION

Les molécules de gaz (dioxygène et diazote essentiellement) que renferme l'air sont animées de mouvements permanents et désordonnés. Elles heurtent les particules de fumée, les mettant à leur tour en mouvement et modifiant de façon aléatoire leur trajectoire.

Le **mouvement brownien** s'observe aussi sous l'impact de molécules de liquide.

**Le mouvement brownien est le nom donné aux mouvements aléatoires des petites particules solides sous l'impact des molécules d'un fluide (liquide ou gaz).**



**FIG. 2** Exemple de trajectoire d'une molécule d'un gaz. Chaque changement de direction est dû à un choc avec une molécule ou avec la paroi.

## 1.2. L'agitation thermique

Les entités chimiques (atomes, molécules ou ions), présentes dans un fluide (liquide ou gaz), sont en mouvements rapides, incessants et désordonnés.

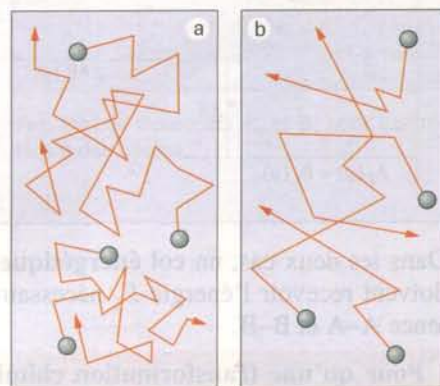
■ **EXEMPLE :** la vitesse moyenne des molécules de diazote et de dioxygène de l'air est voisine de  $500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Elles vont donc être amenées à se heurter ; la fréquence des chocs est très élevée : dans les conditions usuelles, le nombre de chocs subis par une molécule d'un gaz, pendant une seconde, est de l'ordre du milliard ( $10^9$ ).

Entre deux chocs successifs, leur trajectoire est rectiligne (fig. 2).

L'agitation des particules est une **agitation thermique** : plus la température est élevée, plus l'agitation et la vitesse des entités sont grandes (fig. 3).

L'absence d'agitation thermique correspond au zéro absolu.

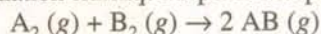


**FIG. 3** a. Température élevée : grande agitation moléculaire. b. Température basse : peu d'agitation moléculaire.

## 2 Aspect microscopique d'une transformation

### 2.1. Aspect énergétique

Envisageons la transformation chimique représentée par la réaction d'équation :



Les entités réactives sont les molécules  $A_2$  et  $B_2$ . Dans la molécule  $A_2$ , les deux atomes A sont liés par une liaison de covalence A-A. Il en est de même dans la molécule B-B.

On peut considérer que le passage des entités réactives  $A_2$  et  $B_2$  aux entités produites AB s'effectue en deux étapes :

- la rupture des liaisons de covalence A-A, d'une part, et B-B, d'autre part
- la formation de deux liaisons de covalence A-B.

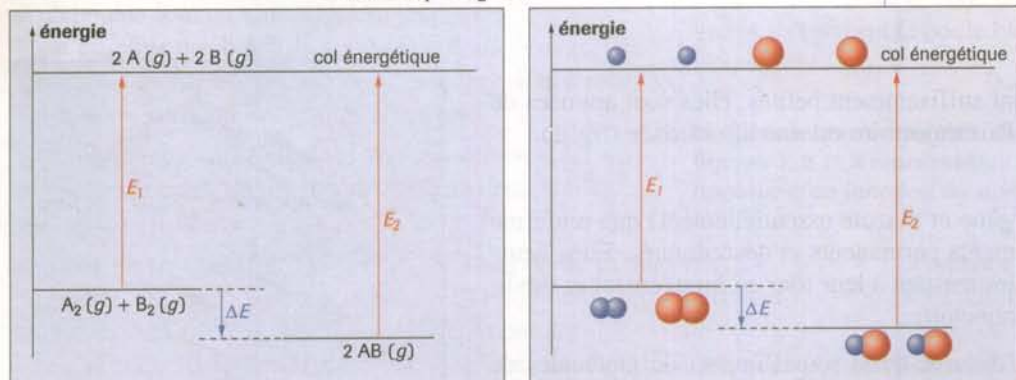
La première étape nécessite un apport d'énergie  $E_1$  au système chimique.

La seconde étape, au contraire, libère l'énergie  $E_2$  (énergie fournie par le système au milieu extérieur).

Deux cas se présentent :

- Si l'énergie dégagée dans la seconde étape  $E_2$  est supérieure à celle absorbée dans la première  $E_1$ , la transformation est exoénergétique (fig. 4) :

$$\Delta E = E_1 - E_2 < 0$$

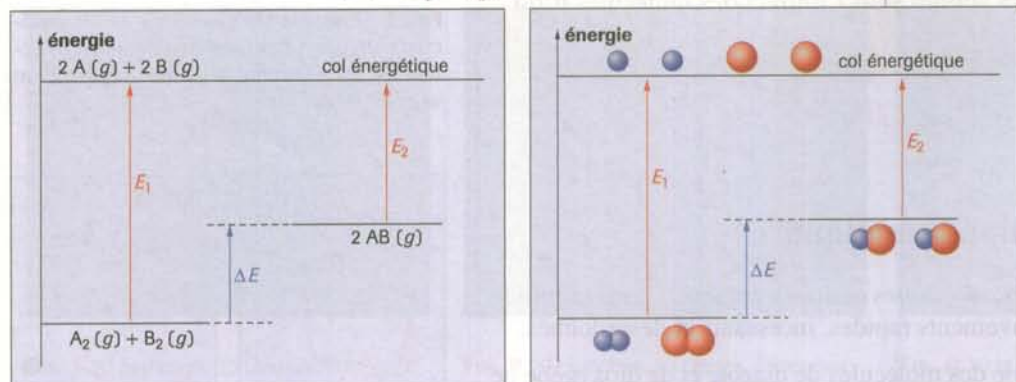


**Fig. 4** Diagramme énergétique d'une transformation exoénergétique.

- a.** Représentation avec les formules des réactifs et des produits.  
**b.** Représentation avec les modèles moléculaires.

- Si l'énergie dégagée dans la seconde étape  $E_2$  est inférieure à celle absorbée dans la première  $E_1$ , la transformation est endoénergétique (fig. 5) :

$$\Delta E = E_1 - E_2 > 0$$



**Fig. 5** Diagramme énergétique d'une transformation endoénergétique.

- a.** Représentation avec les formules.  
**b.** Représentation avec les modèles moléculaires.

Dans les deux cas, un **col énergétique** est à franchir : les entités réactives doivent recevoir l'énergie  $E_1$  nécessaire à la rupture des liaisons de covalence A-A et B-B.

**Pour qu'une transformation chimique se produise, il faut que les entités réactives reçoivent suffisamment d'énergie pour franchir le col énergétique constitué par la rupture des liaisons.**

Comment le franchissement de ce col est-il possible ?

## 2.2. Les chocs efficaces

Nous avons vu que les entités chimiques constituant un fluide étaient en mouvement permanent rapide et désordonné ; ce qui les amène à se heurter de multiples fois.

Mettons deux types d'entités  $A_2$  et  $B_2$  en présence ; les multiples chocs entre celles-ci vont être à l'origine de leur transformation en molécules  $AB$ .

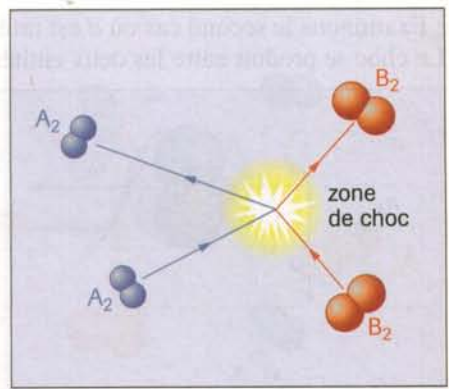
Tous les chocs aboutissent-ils à la formation de molécules  $AB$  ?

Rappelons qu'il faut franchir le col énergétique.

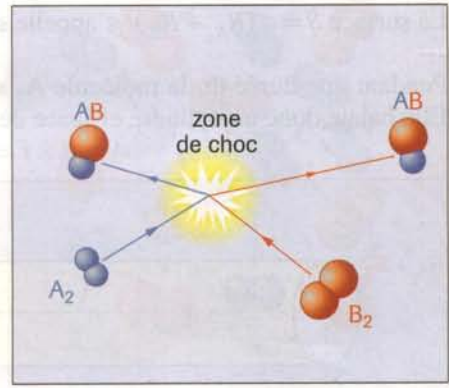
Chaque molécule  $A_2$  et  $B_2$  possède avant le choc une vitesse donc une énergie cinétique  $E_c = \frac{1}{2} m v^2$ .

- Si la somme  $E_{c_{A_2}} + E_{c_{B_2}}$  est inférieure à l'énergie nécessaire pour franchir le col, le choc ne modifie que la vitesse et la trajectoire des molécules  $A_2$  et  $B_2$  (fig. 6).
- Si cette somme est supérieure ou égale à celle nécessaire pour franchir le col, les liaisons peuvent être rompues ; les molécules  $AB$  vont se former. Un tel choc est qualifié d'**efficace** (fig. 7).

Une transformation chimique résulte de chocs efficaces entre entités réactives, c'est-à-dire de chocs suffisamment énergétiques pour rompre les liaisons de ces entités.



**Fig. 6** L'énergie cinétique totale ne permet pas la rupture des liaisons A-A et B-B : le choc n'est pas efficace.



**Fig. 7** L'énergie cinétique totale permet la rupture des liaisons A-A et B-B : le choc est efficace.

## 3 Aspect cinétique microscopique

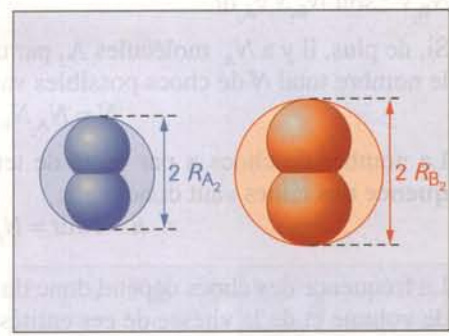
### 3.1. Calcul de la fréquence des chocs

#### A Choc entre deux molécules

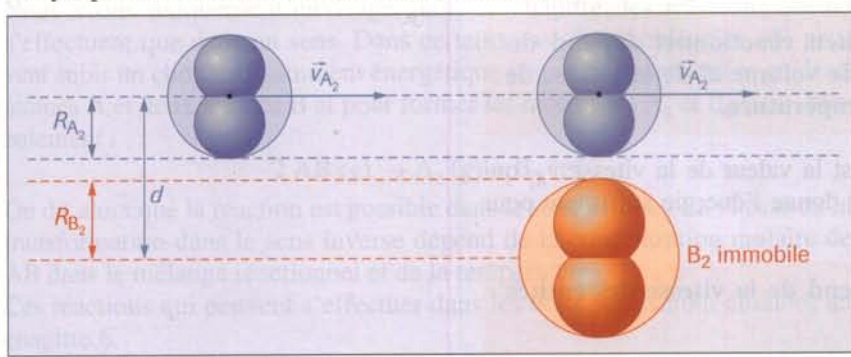
Assimilons les molécules  $A_2$  et  $B_2$  à des boules de rayons respectifs  $R_{A_2}$  et  $R_{B_2}$  (fig. 8). Supposons la molécule  $B_2$  immobile par rapport à la molécule  $A_2$ .

Soit  $v_{A_2}$  la valeur de la vitesse moyenne de  $A_2$  et  $d$  la distance séparant les centres des deux boules représentant chaque molécule.

- Examinons le premier cas où  $d$  est supérieure à  $R_{A_2} + R_{B_2}$  (fig. 9). Il n'y a pas de choc entre les deux entités réactives.

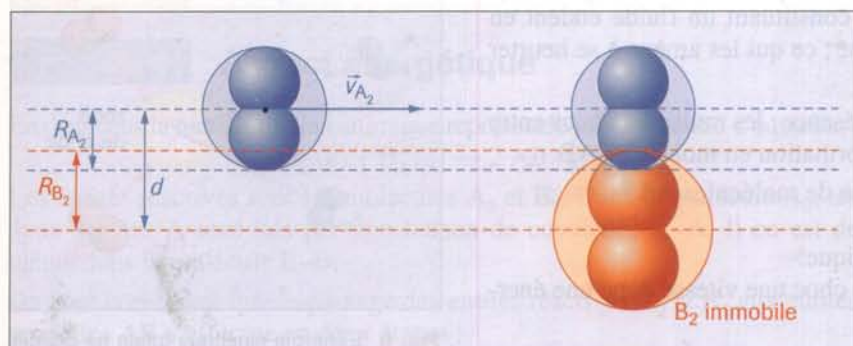


**Fig. 8** Les molécules  $A_2$  et  $B_2$  sont assimilées à des boules.



**Fig. 9** La molécule  $A_2$  passe trop loin de la molécule  $B_2$  ; le choc ne peut pas se produire.

• Examinons le second cas où  $d$  est inférieure ou égale à  $R_{A_2} + R_{B_2}$  (fig. 10). Le choc se produit entre les deux entités réactives.



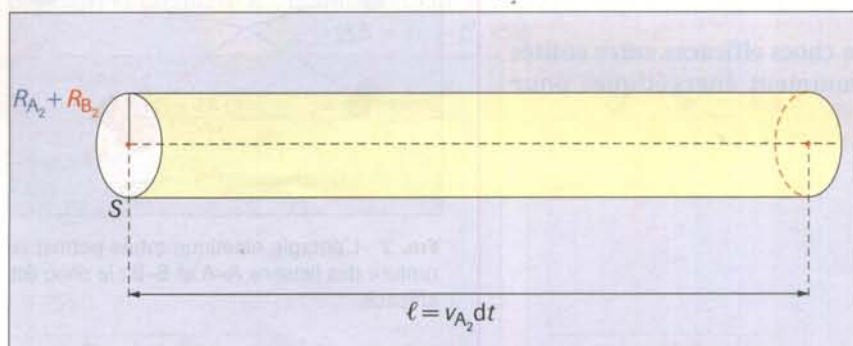
**Fig. 10** La molécule  $A_2$  passe suffisamment près de  $B_2$  pour que le choc puisse se produire.

### B Calcul simplifié du nombre de chocs

La surface  $S = \pi (R_{A_2} + R_{B_2})^2$  s'appelle section efficace de collision.

Pendant une durée  $dt$ , la molécule  $A_2$  se déplace d'une longueur  $\ell = v_{A_2} dt$ . Elle balaie donc un cylindre efficace de volume  $V$  tel que (fig. 11) :

$$V = S \times \ell = S v_{A_2} dt$$



**Fig. 11** Cylindre efficace balayé par  $A_2$  pendant la durée  $dt$ .

Si'il y a  $N_{B_2}$  molécules  $B_2$  par unité de volume, le nombre de chocs possibles d'une molécule  $A_2$  avec une molécule  $B_2$  pendant la durée  $dt$  est égal à  $N_{B_2} V$ ; soit  $N_{B_2} S v_{A_2} dt$ .

Si, de plus, il y a  $N_{A_2}$  molécules  $A_2$  par unité de volume, pendant la durée  $dt$ , le nombre total  $N$  de chocs possibles vaut :

$$N = N_{A_2} N_{B_2} S v_{A_2} dt$$

Le nombre de chocs  $n$  par unité de temps que l'on peut qualifier de **fréquence des chocs** vaut donc :

$$n = N/dt = N_{A_2} N_{B_2} S v_{A_2}$$

La fréquence des chocs dépend donc du nombre d'entités réactives par unité de volume et de la vitesse de ces entités.

Or, dans le cas de l'agitation thermique, plus la température est élevée, plus l'agitation est grande et plus les vitesses des entités sont grandes.

**La fréquence des chocs dans le milieu réactionnel dépend du nombre d'entités réactives par unité de volume et de la vitesse de ces entités, elle-même fonction de la température.**

Tous ces chocs ne sont pas efficaces ; c'est la valeur de la vitesse  $v_{A_2}$  qui conditionne leur efficacité puisqu'elle leur donne l'énergie suffisante pour franchir le col énergétique.

**La fréquence des chocs efficaces dépend de la vitesse des entités réactives et, donc, de la température.**

### 3. 2. Vitesse de transformation et facteurs cinétiques

#### A Vitesse de transformation et fréquence des chocs

Plus la fréquence des chocs, et plus particulièrement celle des chocs efficaces, est grande, plus il y a, par unité de temps, d'entités réactives qui se transforment en entités produites et plus la transformation est rapide.

La vitesse d'une transformation dépend de la fréquence des chocs et plus particulièrement des chocs efficaces. Plus cette fréquence est élevée, plus la transformation est rapide.

#### B Facteurs cinétiques

##### • Influence de la concentration des entités réactives

Plus le nombre d'entités réactives par unité de volume est grand, plus la fréquence des chocs est grande et plus la transformation est rapide.

Le nombre d'entités par unité de volume d'une espèce X est proportionnel à la concentration molaire de cette espèce ; en effet :

$$[X] = \frac{n_x}{V} = \frac{N_x / N_A}{V} \text{ où } N_A \text{ est la constante d'Avogadro}$$

On obtient donc le résultat :

La vitesse d'une transformation est d'autant plus grande que la concentration molaire des entités réactives dans le milieu réactionnel est plus grande.

On dit que la grandeur **concentration des réactifs** est un **facteur cinétique**. La figure 12 illustre le rôle de la concentration des réactifs.

Ce résultat explique la diminution de la vitesse d'une transformation lorsque celle-ci s'effectue. Les entités réactives disparaissent progressivement au cours de la transformation ; leurs concentrations molaires diminuent, et donc, la vitesse de la réaction diminue.

##### • Influence de la température

Plus la température est élevée, plus la fréquence des chocs et la fréquence des chocs efficaces sont grandes et plus la transformation est rapide.

Il apparaît donc un deuxième **facteur cinétique** : la **température** du milieu réactionnel.

La vitesse d'une transformation chimique est d'autant plus grande que la température du milieu réactionnel est plus élevée.

La figure 13 illustre l'influence de la température.

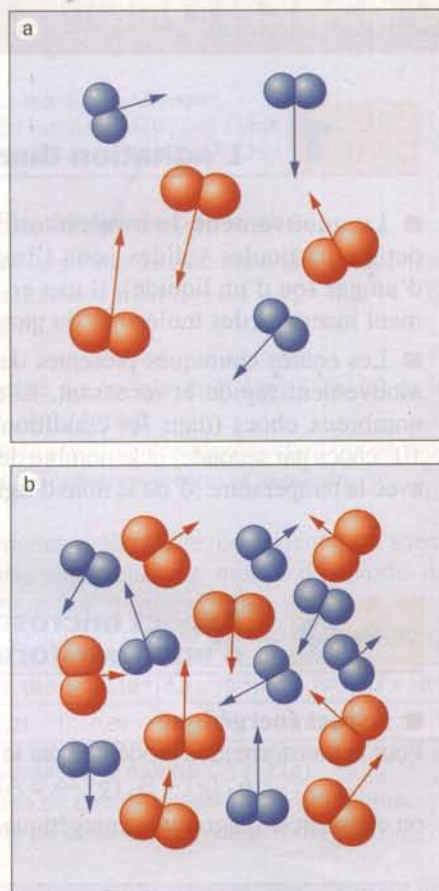
#### ■ REMARQUE

Nous avons uniquement envisagé, dans ce chapitre, les réactions qui ne s'effectuent que dans un sens. Dans certains cas, deux molécules AB peuvent subir un choc suffisamment énergétique pour être transformées en deux atomes A et deux atomes B et pour former les molécules A<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>. Soit, globalement :

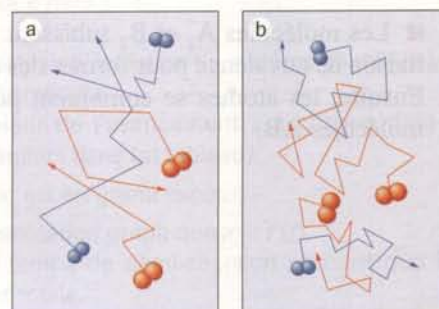


On dit alors que la réaction est possible dans le sens inverse. La vitesse de la transformation dans le sens inverse dépend de la concentration molaire de AB dans le mélange réactionnel et de la température.

Ces réactions qui peuvent s'effectuer dans les deux sens seront étudiées au chapitre 6.



**FIG. 12** Influence de la concentration des réactifs (à une température donnée).  
**a.** Concentrations petites : peu de chocs et vitesse petite.  
**b.** Concentrations grandes : beaucoup de chocs et vitesse grande.



**FIG. 13** Influence de la température (pour une même concentration des réactifs).  
**a.** Température basse : peu de chocs et vitesse petite.  
**b.** Température élevée : beaucoup de chocs et vitesse grande.

## 1

### L'agitation thermique

- Le **mouvement brownien** est le mouvement de petites particules solides sous l'impact des molécules d'un gaz (ou d'un liquide). Il met en évidence le mouvement incessant des molécules du gaz.
- Les entités chimiques présentes dans un fluide sont en mouvement rapide et incessant. Elles subissent de très nombreux chocs (dans les conditions usuelles : environ  $10^9$  chocs par seconde) et le nombre de ces chocs augmente avec la température (d'où le nom d'**agitation thermique**).

## 2

### Aspect microscopique d'une transformation

#### ■ Aspect énergétique

Pour la transformation modélisée par la réaction d'équation :



on construit le diagramme énergétique (figure ci-dessous).

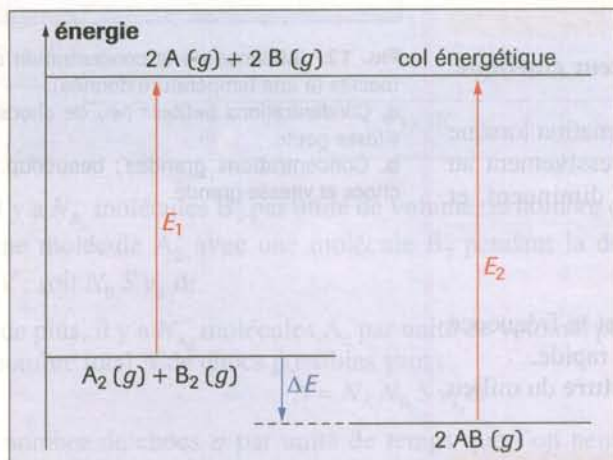


Diagramme énergétique pour une transformation exoénergétique :  $\Delta E < 0$ .

- Les molécules  $A_2$  et  $B_2$  subissent une rupture de leur liaison de covalence pour former des atomes :  $2 A$  et  $2 B$ . Ensuite, les atomes se combinent pour engendrer deux molécules  $AB$ .

- Pour passer à l'état d'atomes, les molécules  $A_2$  et  $B_2$  doivent posséder une énergie suffisante. On dit qu'il existe un **col énergétique** à franchir. Ce col correspond à l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons  $A-A$  et  $B-B$ .

#### ■ Les chocs efficaces

Dans le milieu réactionnel, il existe de nombreux chocs entre molécules  $A_2$  et  $B_2$ . Si l'énergie des molécules subissant le choc est suffisante, le col énergétique est franchi et les deux molécules  $AB$  sont formées. On dit alors que le **choc est efficace**.

## 3

### Aspect cinétique microscopique

- La fréquence des chocs est le nombre de chocs par seconde. Elle est proportionnelle au nombre des entités réactives par unité de volume et à la vitesse de ces entités.
- Plus le nombre des entités réactives par unité de volume est grand, c'est-à-dire plus la **concentration molaire des réactifs** est grande, plus la fréquence des chocs efficaces est grande et plus la vitesse de la transformation est grande.
- Plus la **température** est élevée, plus les vitesses des entités réactives sont grandes, plus la fréquence des chocs efficaces est grande et plus la vitesse de la transformation est grande.
- Notre étude met en évidence deux **facteurs cinétiques** (facteurs qui influent sur la vitesse de la transformation) :
  - la concentration molaire des réactifs
  - la température du milieu réactionnel.

#### Mots-clés

- **Mouvement brownien**
- **Agitation thermique**
- **Chocs efficaces**
- **Fréquence des chocs**

► Voir lexic page 348

## 1 Oxydation d'un alcool

Dans un bécher, introduire :

- 50 mL d'une solution de permanganate de potassium de concentration  $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- 50 mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration  $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Puis mettre sous agitation.

- Prélever 1,0 mL de propan-2-ol pur ; à la date  $t = 0$  (déclencher le chronomètre), ajouter l'alcool au contenu du bécher.

- Prélever rapidement un volume  $V = 10 \text{ mL}$  du mélange contenu dans le bécher et l'introduire dans un petit bécher. Renouveler 8 fois cette opération pour préparer huit petits béchers.

- À la date  $t_1 = 1 \text{ minute}$ , ajouter rapidement au contenu de l'un des béchers environ 40 mL d'eau glacée (cela s'appelle une trempe). Titrer les ions permanganate restant par une solution de sulfate de fer (II) de concentration  $c' = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Relever le volume équivalent  $v'_{\text{éq}}$ .

- Recommencer les opérations précédentes aux différentes dates indiquées dans le tableau ci-dessous.

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats des différents titrages :  $v'_{\text{éq}}$  est le volume de solution d'ions fer (II) ajouté à l'équivalence.

$t \text{ (min)}$	1	2	3	4	6	10	15	20
$v'_{\text{éq}} \text{ (mL)}$	8,6	7,8	7,4	6,9	6,3	5,6	5,2	5,0

a. Écrire l'équation de la réaction (1) d'oxydation du propan-2-ol par les ions permanganate.

b. Écrire l'équation de la réaction (2) entre les ions fer (II) et les ions permanganate, qui sert de support au titrage.

c. Dresser le tableau d'évolution de la réaction (2). En déduire l'expression de  $n_{\text{MnO}_4^- \text{ (aq)}}$ , quantité d'ions permanganate restant à la date  $t$  dans les 100 mL du mélange réactionnel, en fonction de  $c'$  et  $v'_{\text{éq}}$ . Regrouper les résultats sous forme d'un tableau.

d. Dresser le tableau d'évolution de la réaction (1). En déduire une relation qui exprime l'avancement  $x$  en fonction de  $n_{\text{MnO}_4^- \text{ (aq)}}$  et  $n_0$ , quantité initiale d'ions permanganate. Calculer  $x$  à chaque date. Regrouper les résultats dans un tableau.

e. Tracer la représentation graphique  $x = f(t)$ .

f. Quel est le réactif limitant dans la réaction (1) ?

Que vaut l'avancement maximal de cette réaction supposée totale ? Déterminer le temps de demi-réaction.

g. Comment préparer un volume de 500 mL des solutions de permanganate de potassium et de sulfate de fer (II) ?

h. Quel est l'intérêt d'effectuer une trempe avant de faire les titrages ? Comment détecter l'équivalence ?

### DONNÉES

• propan-2-ol :  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$

- densité :  $d = 0,8$

- masse molaire :  $M = 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

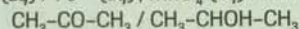
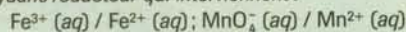
• permanganate de potassium :  $\text{KMnO}_4$

- masse molaire :  $M = 158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

• sulfate de fer (II) hydraté :  $\text{FeSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$

- masse molaire :  $M = 242 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

\* couples oxydant/réducteur qui interviennent :



## 2 Réduction du diiode par le zinc

On plonge une lame de zinc dans une solution de diiode de concentration  $c = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et de volume  $V = 200 \text{ mL}$ .

1. Le zinc appartient au couple  $\text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} / \text{Zn} \text{ (s)}$  et le diiode au couple  $\text{I}_2 \text{ (aq)} / \text{I}^- \text{ (aq)}$ .

Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se produit quand on met en présence le zinc et le diiode.

2. Dans une expérience préliminaire, on étalonne un spectrophotomètre avec des solutions étalon de diiode de concentration connue. Soit  $A$  l'absorbance.

Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

$c \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$
$A$	0,21	0,55	0,88	1,10	1,32

a. Tracer la représentation graphique  $A = f(c)$ .

b. Trouver l'équation de cette représentation graphique.

c. Quelle est l'utilité de cette expérience préliminaire ?

3. Pour étudier la cinétique de la réaction, on prélève 5,0 mL du mélange réactionnel que l'on place dans une fiole jaugée de 100 mL. Aux dates  $t$  indiquées dans le tableau ci-dessous, on ajoute de l'eau distillée glacée dans la fiole jusqu'au trait de jauge et on agite. On remplit une cuve avec cette solution diluée et on la place dans le spectrophotomètre. On mesure l'absorbance  $A$  de la solution diluée.

$t \text{ (s)}$	0	30	60	100	200	300	400	600	800
$A$	1,10	0,88	0,77	0,67	0,52	0,42	0,35	0,24	0,17

$t \text{ (s)}$	1000	1200	1400
$A$	0,12	0,10	0,08

a. Déterminer pour chaque valeur de  $t$ , la concentration du diiode dans la solution diluée.

b. En déduire la concentration du diiode dans le mélange réactionnel à chaque date  $t$ .

4. a. Dresser le tableau d'évolution du système chimique au cours de la transformation.

En déduire la valeur de l'avancement  $x$  à chaque date  $t$  (regrouper les résultats dans un tableau).

**REMARQUE** : le zinc est en grand excès.

b. Tracer la représentation graphique  $x = f(t)$ .

c. Déterminer le temps de demi-réaction sachant que la transformation est totale.

d. Évaluer la vitesse de réaction aux dates  $t = 100 \text{ s}$  et  $t = 500 \text{ s}$ .

Conclure sur l'évolution de cette vitesse de réaction.



Ce lac de cratère en Indonésie est une solution acide concentrée. Ce sont les fumerolles dégagées par le volcan qui transforment l'eau du lac en solution très acide. Les dépôts jaunes sont constitués de soufre pratiquement pur.

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

## **S O M M A I R E**

<b>Chapitre 6 : Réactions s'effectuant dans les deux sens .....</b>	<b>95</b>
<b>Chapitre 7 : État d'équilibre d'un système ..</b>	<b>111</b>
<b>Chapitre 8 : Transformations associées à des réactions acido-basiques</b>	<b>127</b>
<b>Chapitre 9 : Titrages pH-métriques .....</b>	<b>147</b>

## SAVOIRS

■ Une **transformation** d'un système chimique est modélisée par une **réaction chimique**. L'**équation** est l'écriture symbolique de la réaction chimique. Les nombres stœchiométriques d'une équation doivent être ajustés pour traduire la conservation des éléments et de la charge électrique.

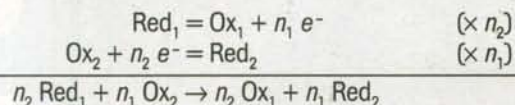
■ Pour suivre l'évolution d'une transformation, on dresse le tableau d'évolution qui met en œuvre l'**avancement**  $x$  (en mol). Par exemple :

Équation	$aA + bB \rightarrow cC + dD$				
État	Avancement	$n_A$	$n_B$	$n_C$	$n_D$
État initial (mol)	$x_i = 0$	$n_A^i$	$n_B^i$	0	0
Au cours de la transformation (mol)	$x$	$n_A^i - ax$	$n_B^i - bx$	$cx$	$dx$

■ Une **réaction acido-basique** est une réaction entre l'acide d'un premier couple acide 1 / base 1 et la base d'un deuxième couple acide 2 / base 2. Elle est de la forme :



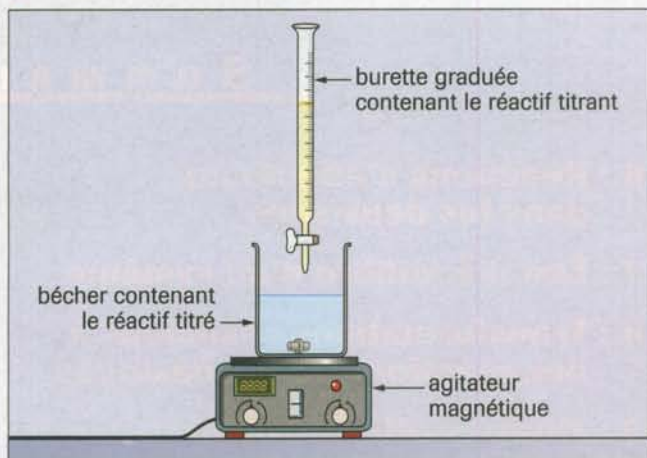
■ Une **réaction d'oxydoréduction** est une réaction entre le réducteur d'un premier couple  $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$  et l'oxydant d'un deuxième couple  $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$ . Elle s'écrit à partir des demi-équations d'oxydoréduction :



## SAVOIR-FAIRE

### EXPÉRIMENTAUX

- Dispositif pour un titrage.



- On verse le réactif titré dans le réactif titrant jusqu'à obtenir l'équivalence.

### THÉORIQUES

- Calculer la concentration molaire d'une espèce X dans une solution :

$$[X] = \frac{n_X}{V} \text{ (en mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

- Principales relations en conductimétrie

$$G = \sigma \frac{S}{\ell} \quad \left\{ \begin{array}{l} G : \text{conductance (S)} \\ \sigma : \text{conductivité (S} \cdot \text{m}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

Pour l'électrolyte MX de concentration  $c$  :

$$\sigma = \sigma_+ + \sigma_- = (\lambda_{M^+} + \lambda_{X^-})c$$

$c$  doit être ici en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

- À l'équivalence d'un titrage, le réactif titré et le réactif titrant sont entièrement consommés. Cela permet d'établir une relation entre les concentrations des réactifs titré et titrant dans leur solution.

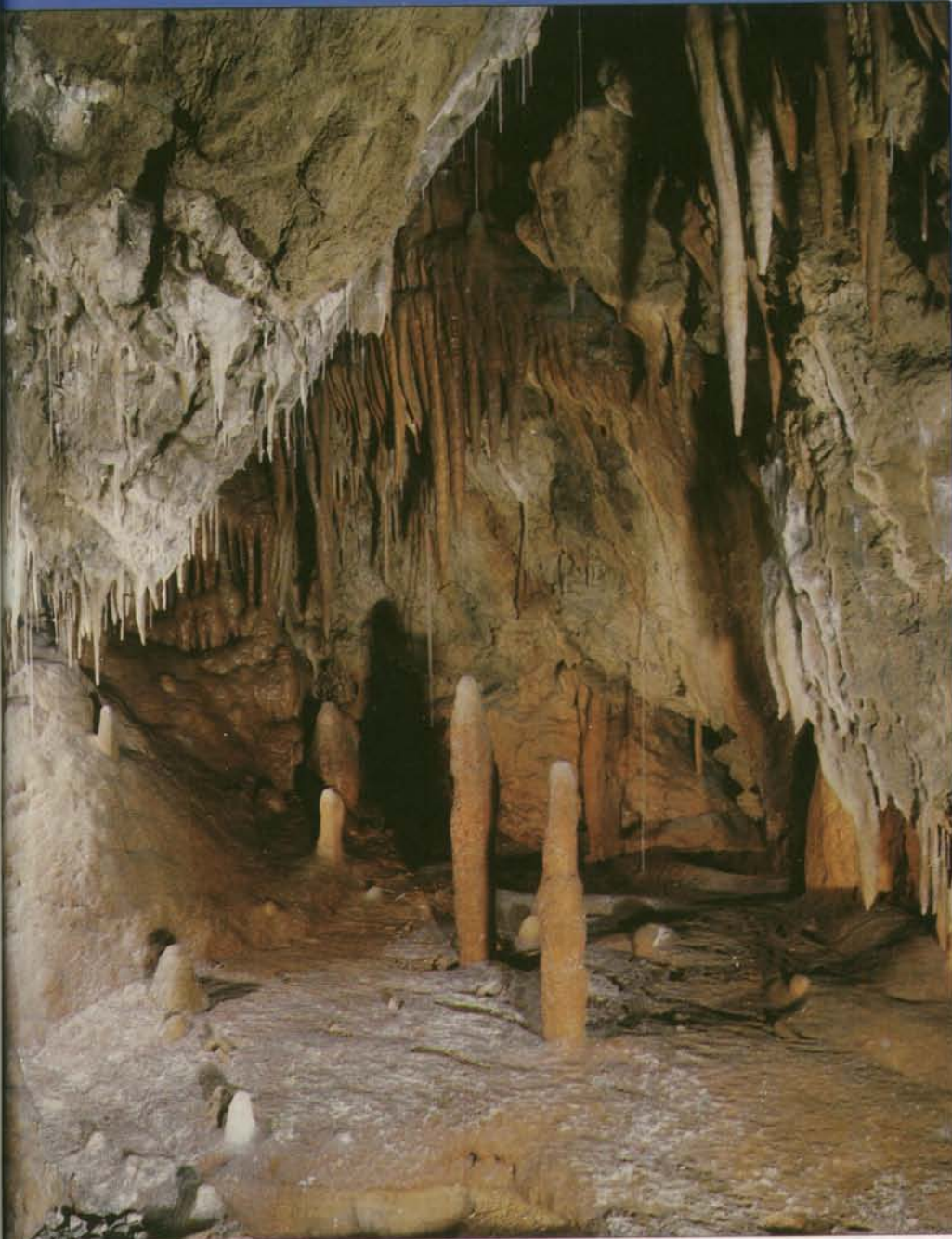
# Réactions s'effectuant dans les deux sens

## OBJECTIFS

- Connaître et savoir mesurer le pH des solutions aqueuses.
- Savoir calculer l'avancement final de la réaction d'un acide avec l'eau.
- Connaître et savoir calculer le taux d'avancement final d'une réaction.

## PLAN DU COURS

- 1 Le pH et sa mesure
- 2 Réactions s'effectuant dans les deux sens
- 3 Systèmes chimiques en équilibre



Stalactites et stalagmites dans la grotte de Fontlibouse dans les Pyrénées Orientales ; des concrétions calcaires s'édifient naturellement au cours des siècles.

► Comment expliquer la formation des stalactites et stalagmites dans les grottes des pays calcaires ?

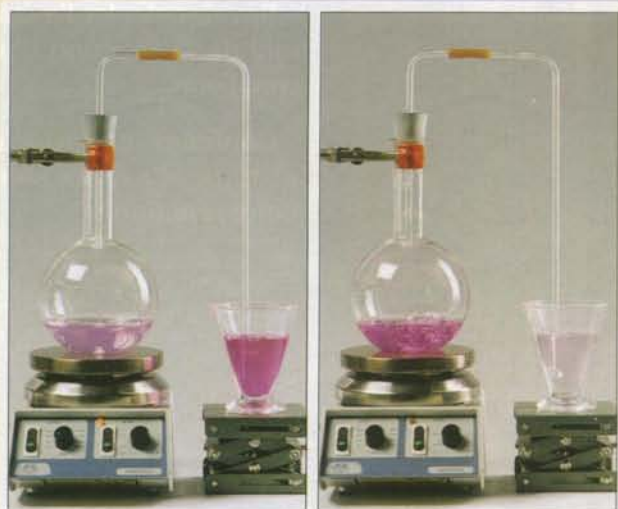
## Les réactions chimiques rencontrées jusqu'à maintenant se font dans un sens déterminé. Il existe également des réactions qui peuvent s'effectuer dans les deux sens.

### ACTIVITÉ 1

#### Réactions possibles dans les deux sens

##### Première expérience

- Placer, dans le ballon à fond plat posé sur une plaque chauffante, une solution concentrée d'hydrogénocarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$ , ajouter 3 gouttes de phénolphtaléine. Préciser la couleur de la solution.
- Placer dans le verre à pied une solution diluée de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ajouter 3 gouttes de phtaléine. Préciser la couleur de la solution (fig. 1).
- Chauffer le ballon en maintenant son contenu à ébullition. Qu'observe-t-on (fig. 2) ?



**Fig. 1** Début de l'expérience : couleur très légèrement rose dans le ballon et rouge violacé dans le verre.

**Fig. 2** Fin de l'expérience : les couleurs se sont inversées.

- **1.** Interpréter les phénomènes observés sachant que l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^- (aq)$  participe à deux couples acide/base : il joue le rôle d'acide dans le couple  $\text{HCO}_3^- (aq) / \text{CO}_3^{2-} (aq)$  et celui de base dans le couple  $\text{CO}_2 (aq), \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^- (aq)$ .

- **2.** Quelle transformation a eu lieu :

- dans le ballon ?
- dans le verre à pied ?

Écrire l'équation des réactions correspondantes.

- **3.** Alors que l'hydrogénocarbonate de calcium  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  est assez soluble dans l'eau, le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  l'est très peu. Montrer que la réaction étudiée permet de rendre compte de la formation de grottes, de stalactites et de stalagmites par action des eaux d'infiltration, provenant des pluies, en terrain calcaire (formé de carbonate de calcium).

##### Deuxième expérience

- Dans son état usuel, le chlorure de cobalt (II) est rouge ; c'est un sel hydraté de formule  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Chauffé dans une coupelle, il se déshydrate et devient bleu foncé. Par contact avec l'eau, il se réhydrate et redevient rouge (fig. 3).
- On peut réaliser une *encre sympathique*. Écrire sur un papier avec une solution diluée de chlorure de cobalt. Puis chauffer le papier (autrement qu'avec une flamme).

- **1.** Écrire les réactions des deux transformations réalisées entre le chlorure de cobalt hydraté et le chlorure de cobalt anhydre. Conclure.

- **2.** Expliquer le fonctionnement de l'encre sympathique.



**Fig. 3** Chlorure de cobalt hydraté (à gauche) et anhydre (à droite).

### ACTIVITÉ 2

#### Réaliser des simulations

- On utilise le logiciel de simulation décrit au chapitre 5. Puisqu'il s'agit maintenant d'une réaction possible dans les deux sens, un tirage efficace de deux

boules jaunes amène à introduire une boule rouge et une boule bleue.

- Effectuer des simulations et montrer qu'elles permettent de mettre en évidence des états d'équilibre du système.

# 1 Le pH et sa mesure

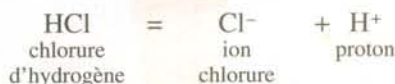
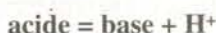
## 1.1. Rappels sur les acides et les bases

Nous étudions les acides et les bases en **théorie de Brönsted**.

### A Acides et bases selon Brönsted

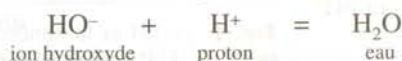
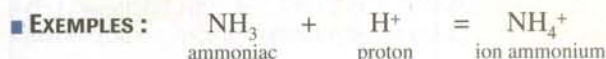
**Un acide est une espèce chimique capable de fournir un proton  $H^+$ .**

L'espèce engendrée lors de l'opération est une base et on écrit :



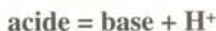
**Une base est une espèce chimique capable de capter un proton  $H^+$ .**

L'espèce engendrée est un acide et on écrit :

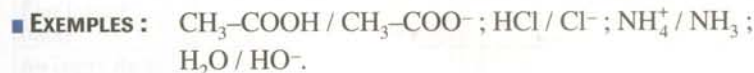


### B Couple et demi-équation acido-basique

Les espèces conjuguées acide et base forment un couple que l'on écrit acide/base (l'acide est écrit avant la base). À un couple acide/base est associée une **demi-équation acido-basique** :



C'est une représentation formelle que l'on peut écrire dans un sens ou dans l'autre.



### C Équation d'une réaction acido-basique

Une réaction acido-basique est une réaction dans laquelle l'acide d'un couple (acide 1 du couple acide 1/base 1) réagit avec la base d'un autre couple (base 2 du couple acide 2/base 2) :



La flèche indique que la transformation s'effectue de gauche à droite, c'est-à-dire que l'acide 1 et la base 2 mis en présence se transforment totalement ou partiellement en base 1 et acide 2.

### POINT HISTOIRE

#### Brönsted

La première théorie des acides et des bases est due au Suédois Arrhénius (1859-1927). En 1923, le Danois Johannes Brönsted (1879-1947), associé avec Lowry, propose une théorie plus générale : « Est acide tout composé pouvant perdre un proton ; la base est le composé capable de le capter. »



Brönsted Johannes (1879-1947).

## 1.2. pH d'une solution

Nous nous limitons toujours à des solutions aqueuses diluées.

### A Définition

Toute solution aqueuse contient des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . La concentration molaire de ces ions peut varier de manière considérable : de quelques  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (dans des solutions fortement acides) à quelques  $10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (dans des solutions fortement basiques). La grandeur pH permet de comparer commodément les valeurs des concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans diverses solutions.

**Le pH est lié à la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  par :**  

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

Dans cette relation,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  représente le nombre qui mesure la concentration molaire des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la solution, exprimée en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Inversement, la valeur du pH permet de calculer la concentration molaire des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

En particulier : si  $\text{pH} = n$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-n} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### B Propriété fondamentale

Les grandeurs pH et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  varient en sens inverses (fig. 1). En conséquence :

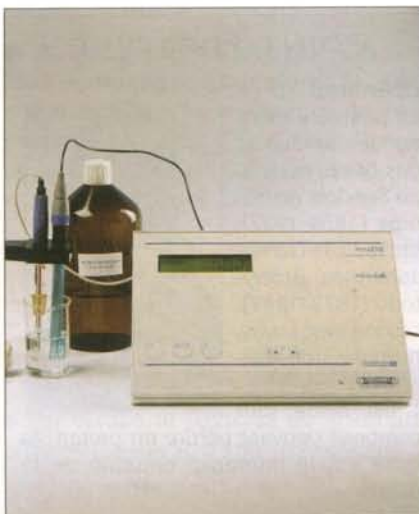
**pH grand  $\Leftrightarrow$   $[\text{H}_3\text{O}^+]$  petite  
 pH petit  $\Leftrightarrow$   $[\text{H}_3\text{O}^+]$  grande**

La neutralité correspond à  $\text{pH} = 7,0$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  ; les solutions acides ont un pH inférieur à  $7,0$  et les solutions basiques un pH supérieur à  $7,0$ .

### C Mesure du pH

On mesure le pH d'une solution aqueuse avec un **pH-mètre** (voir Savoir-faire expérimental, page 333).

Le pH-mètre est un millivoltmètre électronique relié à deux électrodes : une électrode de référence et l'électrode de verre (fig. 2). Les appareils ordinaires fournissent la valeur du pH avec un chiffre après la virgule.



**Fig. 2** Mesure du pH : l'électrode de référence est à gauche et l'électrode de verre à droite.

## POINT HISTOIRE

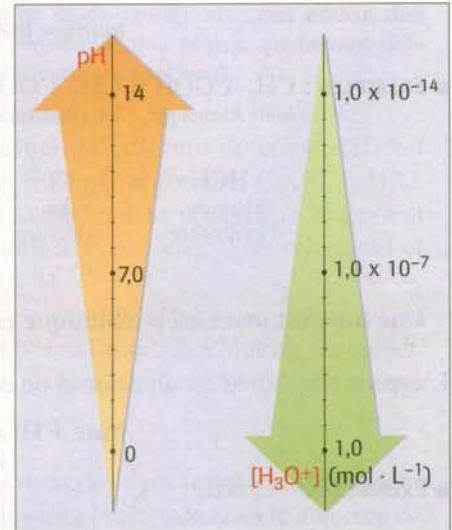
### Soënsen

Ce chimiste danois introduit la grandeur pH en 1909 : il propose d'utiliser une échelle logarithmique, dite échelle de pH, pour exprimer la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans une solution :



S. Soënsen  
(1868-1939).

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-n} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Leftrightarrow \text{pH} = n$ .  
 La notation pH est l'abréviation de l'expression « potentiel hydrogène ».



**Fig. 1** Le pH et la concentration molaire des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  varient en sens inverses.

► Voir exercices nos 6 à 9, page 107

## 2 Réactions s'effectuant dans les deux sens

### 2.1. Une transformation chimique n'est pas toujours totale

#### EXPÉRIENCE

- Mettre en marche le pH-mètre, brancher les électrodes puis effectuer l'étalonnage de l'appareil.
- Mesurer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (fig. 2).
- Mesurer le pH d'une solution d'acide éthanoïque (ou acide acétique) de concentration  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (fig. 3).



**FIG. 3** Mesure du pH d'une solution d'acide éthanoïque de concentration  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### OBSERVATION

Le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est égal à 2,0 (fig. 2). Celui d'une solution d'acide éthanoïque de même concentration est égal à 3,4 (fig. 3).

#### INTERPRÉTATION

Raisonnons sur un volume de solution égal à  $V$  (en litres).

##### • Solution d'acide chlorhydrique

La solution d'acide chlorhydrique résulte de la mise en solution dans l'eau du chlorure d'hydrogène HCl. Dressons le tableau d'évolution du système en prenant comme avancement  $x$  la quantité de matière d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  formés.

Équation		$\text{HCl} (g) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- (aq) + \text{H}_3\text{O}^+$			
État	Avancement $x$ (mol)	Quantité de matière HCl (g) (mol)	Quantité de matière $\text{H}_2\text{O}$ (mol)	Quantité d'ions $\text{Cl}^- (aq)$ (mol)	Quantité d'ions $\text{H}_3\text{O}^+$ (mol)
État initial (mol)	$x_i = 0$	$cV$	—	0	0
Au cours de la transformation	$x$	$cV - x$	—	$x$	$x$
État final (mol)	$x_f$	$cV - x_f$	—	$x_f$	$x_f$

La solution a un pH égal à 2,0 ; on a donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et } n_{\text{H}_3\text{O}^+} = x_f = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 1,0 \times 10^{-2} V \text{ mol}$$

Or  $1,0 \times 10^{-2} V = cV \text{ mol}$  est aussi la quantité de matière de chlorure d'hydrogène mis en solution. Donc :

**La transformation mettant en jeu la réaction du chlorure d'hydrogène avec l'eau est totale.**

L'équation correspondante s'écrit avec une flèche entre les deux membres.

L'avancement final de la réaction ( $x_f = cV$ ) est égal à son avancement maximal ( $x_{\max} = cV$  car il n'est pas possible de former plus d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  que l'on a introduit de molécules  $\text{HCl}$ ).

Le **taux d'avancement final** de la réaction vaut :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = 1,00 = 100 \%$$

100 % des molécules  $\text{HCl}$  introduites dans l'eau sont transformées en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$  (aq). On dit que le **chlorure d'hydrogène est un acide fort** dans l'eau.

Dans la solution d'acide chlorhydrique étudiée :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = cV \text{ mol} \quad \text{et} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V} = c$$

D'où  $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log_{10} c$

#### • Solution d'acide éthanoïque

Dans les mêmes conditions que pour la solution d'acide chlorhydrique, le tableau d'évolution du système est :

Équation		$\text{CH}_3\text{-COOH(aq)}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{-COO}^-(\text{aq})$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+$
État	Avancement $x$ (mol)	Quantité de matière $\text{CH}_3\text{-COOH(aq)}$		Quantité de matière $\text{H}_2\text{O}$		Quantité d'ions $\text{CH}_3\text{-COO}^-(\text{aq})$		Quantité d'ions $\text{H}_3\text{O}^+$
État initial (mol)	$x_i = 0$	$cV$		—		0		0
Au cours de la transformation	$x$	$cV - x$		—		$x$		$x$
État final (mol)	$x_f$	$cV - x_f$		—		$x_f$		$x_f$

La solution a un pH égal à 3,4 ; on a donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,4} \approx 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La quantité de matière d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la solution est :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 4,0 \times 10^{-4} V \text{ mol}$$

alors que la quantité de molécules  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  introduite en solution est :

$$n_{\text{CH}_3\text{-COOH(aq)}} = cV = 1,0 \times 10^{-2} V \text{ mol}$$

$4,0 \times 10^{-4} < 1,0 \times 10^{-2}$  ; donc toutes les molécules  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  introduites n'ont pas réagi avec l'eau.

**La transformation mettant en jeu la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau n'est pas totale.**

L'avancement final de la réaction ( $x_f = 4,0 \times 10^{-4} V \text{ mol}$ ) est inférieur à son avancement maximal ( $x_{\max} = cV = 1,0 \times 10^{-2} V$  correspondant à une réaction totale).

Son **taux d'avancement final** vaut :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{4,0 \times 10^{-4} V}{1,0 \times 10^{-2} V} = 4,0 \times 10^{-2} = 4,0 \%$$

4,0 % des molécules  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  introduites dans l'eau sont transformées en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{CH}_3\text{-COO}^-$  (aq). On dit que l'**acide éthanoïque est un acide faible** dans l'eau.

Dans la solution d'acide éthanoïque étudiée :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} < cV \quad \text{et} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] < c$$

D'où :  $\text{pH} > -\log_{10} c$ .

► Voir exercices n<sup>os</sup> 10 à 15, pages 107 et 108

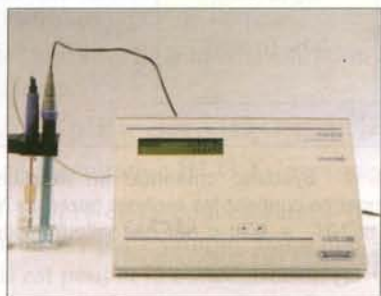
► Voir exercices n<sup>os</sup> 18 à 22, pages 108 et 109

## 2. 2. La réaction a lieu dans les deux sens

### A Mise en évidence expérimentale

#### EXPÉRIENCE

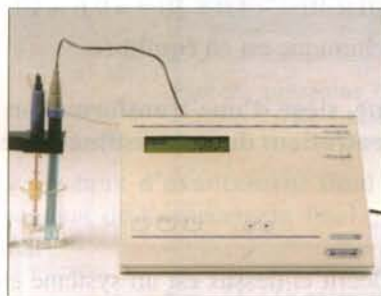
- Préparer deux béchers contenant une solution d'acide éthanoïque (ou acétique) de concentration molaire  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Y introduire les électrodes du pH-mètre étalonné ; le pH est 3,4 (fig. 3).
- On ajoute, dans le premier bécher, quelques gouttes



**FIG. 4** On a ajouté de l'acide éthanoïque ; le pH prend la valeur 2,85.

d'acide éthanoïque pur. Le pH prend la valeur 2,85 (fig. 4).

- On ajoute, dans le second bécher, des cristaux d'acétate de sodium  $\text{CH}_3\text{-COONa}$  (s). Le pH prend la valeur 5,26 (fig. 5).

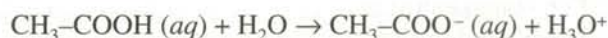


**FIG. 5** On a ajouté de l'éthanoate de sodium ; le pH prend la valeur 5,26.

#### OBSERVATION

Quand on ajoute de l'acide éthanoïque, le pH diminue et quand on ajoute de l'acétate de sodium, le pH augmente.

**INTERPRÉTATION :** On écrit l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau :



et nous savons que la transformation n'est pas totale.

- **Quand on ajoute de l'acide éthanoïque**, le pH diminue. Cela signifie que la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  augmente et, donc, que la réaction s'effectue dans le sens direct, c'est-à-dire de gauche à droite (augmentation de l'avancement  $x_f$ ).

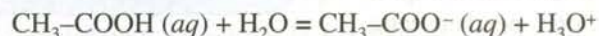
- **Quand on ajoute de l'acétate de sodium**, le pH augmente. Cela signifie que la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  diminue, et, donc, que la réaction s'effectue dans le sens inverse, c'est-à-dire de droite à gauche (diminution de l'avancement  $x_f$ ).

**Lorsqu'une transformation chimique n'est pas totale, la réaction associée peut s'effectuer dans les deux sens.**

Une telle réaction porte le nom de **réaction réversible**.

### B Équation d'une réaction possible dans les deux sens

Nous écrivons l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau :



Le signe = placé entre les deux membres signifie :

- que les nombres stœchiométriques sont correctement ajustés pour que soit réalisée la conservation des éléments et de la charge ;
- que, lorsqu'on met en présence les constituants du système, la transformation peut s'effectuer spontanément dans un sens ou dans l'autre.

## 3 Systèmes chimiques en équilibre

### 3.1. Définition

Dans une solution aqueuse d'acide éthanóïque, le pH demeure constant ; il en résulte que les concentrations des espèces présentes restent également constantes. Dans la solution d'acide éthanóïque étudiée ci-dessus :

$$[\text{CH}_3\text{-COO}^- (\text{aq})] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{-COOH} (\text{aq})] = \frac{cV - x_f}{V} = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{CH}_3\text{-COOH} (\text{aq})] = 1,0 \times 10^{-2} - 4,0 \times 10^{-4} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On dit que ce système chimique est **en équilibre**.

**Un système chimique, siège d'une transformation possible, est en équilibre si les concentrations de ses constituants restent constantes au cours du temps.**

#### ■ REMARQUE

Le système chimique décrit ci-dessus est un système *en solution aqueuse*. Mais il existe bien d'autres types de systèmes chimiques ; par exemple, la figure 6 présente un système chimique en *phase gazeuse* correspondant à la réaction :  $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) = 2 \text{NH}_3 (\text{g})$ .

### 3.2. Taux d'avancement final

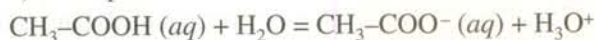
Pour une transformation non totale aboutissant à un état d'équilibre, on calcule :

- l'**avancement final**  $x_f$  (correspondant à l'état d'équilibre obtenu) ;
- l'**avancement maximal**  $x_{\text{max}}$  égal à l'avancement que l'on obtiendrait si la transformation était totale (ce qui correspondrait à la disparition du réactif limitant) ;
- le **taux d'avancement final**  $\tau$  :  $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$ .

On exprime en général ce taux en %. Il indique quelle fraction du réactif limitant a réagi effectivement lors de la transformation.

### 3.3. Interprétation en termes cinétiques

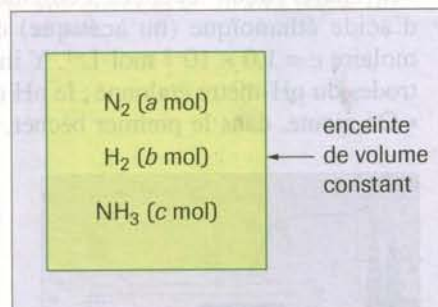
Raisonnons sur la solution aqueuse d'acide éthanóïque en équilibre chimique (fig. 7) correspondant à la réaction :



Dans ce système où les concentrations ne varient pas, les réactions (dans un sens ou dans l'autre) sont-elles arrêtées ?

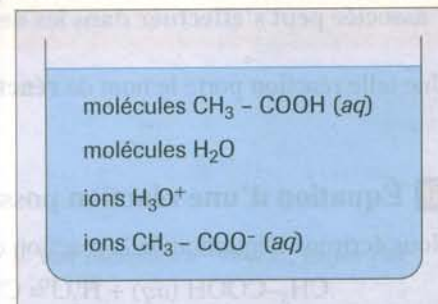
On a établi qu'il n'en est rien. Les molécules  $\text{CH}_3\text{-COOH} (\text{aq})$  et  $\text{H}_2\text{O}$  réagissent en même temps que les ions  $\text{CH}_3\text{-COO}^- (\text{aq})$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  réagissent également. L'équilibre chimique résulte de l'égalité des vitesses de réaction de gauche à droite et de droite à gauche de sorte que, par exemple, en une durée donnée, il se forme autant d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  par la première réaction qu'il s'en détruit par la deuxième. On peut dire également, que, pendant cette durée, les chocs efficaces entre entités réactives compensent exactement les chocs efficaces entre entités produites.

**Un état d'équilibre chimique résulte de deux réactions s'effectuant en sens inverses et avec des vitesses égales.**



**FIG. 6** Système chimique en équilibre. L'enceinte contient les espèces gazeuses  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{NH}_3$ .  $a$ ,  $b$  et  $c$  ont des valeurs constantes (mais pas quelconques).

► Voir exercices nos 24 à 26, pages 109 et 110

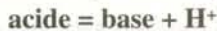


**FIG. 7** Solution d'acide éthanóïque en équilibre.

## 1 Le pH et sa mesure

■ Un acide est une espèce chimique capable de fournir un proton et une base une espèce chimique capable de capter un proton.

On écrit symboliquement, pour le couple acide/base :



■ Dans une réaction acido-basique, un acide réagit avec une base pour former la base conjuguée de l'acide et l'acide conjugué de la base.

■ Le pH est lié à la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la solution :

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{ou} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

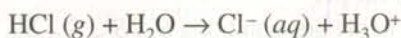
La concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  s'exprime en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

■ Le pH et la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  varient en sens inverses ; par exemple, dans une solution très acide, le pH est petit et la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  grande.

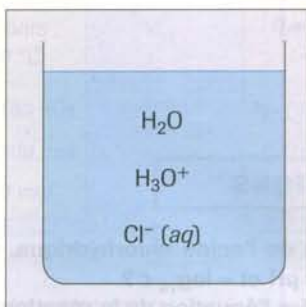
## 2 Réactions s'effectuant dans les deux sens

■ Dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $c$ , on a :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = c$ .

La transformation mettant en jeu la réaction du chlorure d'hydrogène avec l'eau est **totale**. On écrit :



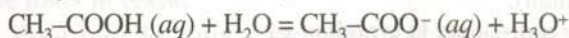
L'acide chlorhydrique est un **acide fort** dans l'eau.



Espèces présentes dans une solution d'acide chlorhydrique.

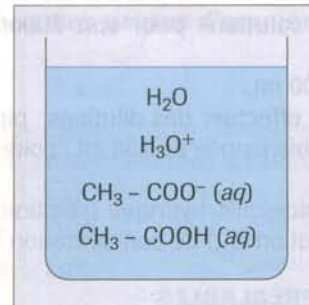
■ Dans une solution d'acide éthanóïque de concentration molaire  $c$ , on a :  $[\text{H}_3\text{O}^+] < c$ .

La transformation mettant en jeu la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau **n'est pas totale**. On écrit :



L'acide éthanóïque est un **acide faible** dans l'eau.

La réaction s'effectue dans les deux sens.



Espèces présentes dans une solution d'acide éthanóïque.

■ Le **taux d'avancement final**  $\tau$  de la réaction est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal :

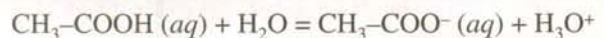
$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} \quad (\text{à exprimer en } \%)$$

## 3 Systèmes chimiques en équilibre

■ Une solution d'acide éthanóïque constitue un système chimique en équilibre.

■ Les concentrations des espèces chimiques présentes restent constantes.

■ La réaction :



peut s'effectuer dans les deux sens ; on dit que c'est une **réaction réversible**.

### Mots-clés

- Acide
- Base
- pH
- pH-mètre
- Avancement
- Taux d'avancement final
- Réaction réversible

► Voir lexique page 348

## Avancement final de réactions acido-basiques

Si l'on dispose d'une solution aqueuse d'un acide de concentration molaire connue, on peut, en mesurant le pH, savoir si l'acide est fort ou faible.

### MATÉRIEL

- pH-mètre et solutions pour son étalonnage, papier Joseph.
- Bêchers de 100 mL.
- Matériel pour effectuer des dilutions : pipettes jaugées de 5 et 10 mL, fiole jaugée de 100 mL, poire à pipeter, eau distillée.
- Solutions d'acide chlorhydrique (solution  $S_0$ ) et d'acide éthanoïque (solution  $S'_0$ ) de concentration  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### RÉFLEXIONS PRÉALABLES

#### Dilution d'une solution

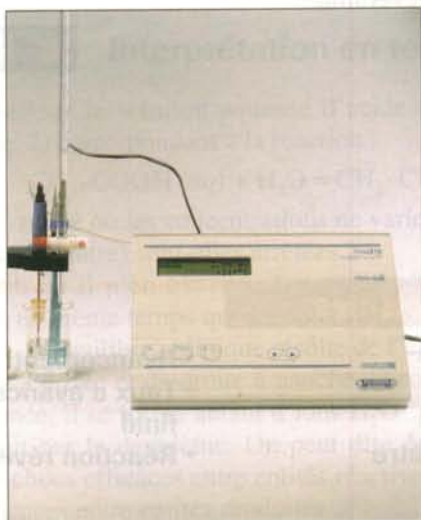
- On dispose d'une solution  $S_0$  de concentration  $c_0$  (solution mère) et on désire préparer une solution  $S_1$  de volume  $V_1$  et de concentration  $c_1$  ( $c_1 < c_0$ ).
- On réalise l'opération de dilution en prélevant un volume  $V_0$  de la solution  $S_0$ , en plaçant ce prélèvement dans une fiole jaugée de volume  $V_1$  et en complétant le volume jusqu'au trait de jauge.
- Le volume  $V_0$  de solution  $S_0$  (concentration  $c_0$ ) et le volume  $V_1$  de solution  $S_1$  (concentration  $c_1$ ) contiennent la même quantité  $n$  de soluté.

Donc :  $n = c_0 \times V_0 = c_1 \times V_1$

- Cette relation permet de calculer le volume  $V_0$  de solution  $S_0$  à prélever.

### Manipulation

**OBJECTIFS :** Mesurer le pH de solutions d'acide chlorhydrique et d'acide éthanoïque. Calculer le taux d'avancement final des réactions.



**Mesure du pH.** La mesure du pH met en œuvre deux électrodes : une électrode de verre et une électrode de référence.

### 1. Préparation des solutions d'acide chlorhydrique

■ À partir de la solution  $S_0$  fournie, préparer 100 mL de solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (solution  $S_1$ ), puis préparer 100 mL de solution de concentration molaire  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (solution  $S_2$ ).

■ À partir de la solution  $S_1$ , préparer 100 mL de solution de concentration molaire  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (solution  $S_3$ ), puis préparer 100 mL de solution de concentration molaire  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (solution  $S_4$ ).

■ À partir de la solution  $S_3$ , préparer 100 mL de solution de concentration molaire  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (solution  $S_5$ ). Expliquer la manière d'effectuer les dilutions.

### 2. Mesure du pH

■ Étalonner le pH-mètre.

■ Mesurer le pH des solutions  $S_1, S_2, S_3, S_4, S_5$  préparées. Entre deux mesures, rincer les électrodes à l'eau distillée et les essuyer avec du papier Joseph.

### 3. Résultats des mesures

■ Dresser un tableau comportant les lignes : numéro de la solution, concentration  $c$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), pH de la solution, valeur de  $-\log_{10} c$ .

### 4. Préparation des solutions d'acide éthanoïque

■ Comme précédemment, préparer des solutions d'acide éthanoïque de concentration molaire  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (solution  $S'_1$ ),  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (solution  $S'_2$ ),  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (solution  $S'_3$ ),  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (solution  $S'_4$ ) et  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (solution  $S'_5$ ).

### 5. Mesure du pH

■ Mesurer le pH des solutions  $S'_1, S'_2, S'_3, S'_4, S'_5$ .

### 6. Résultats des mesures

■ Dresser un tableau semblable à celui de l'acide chlorhydrique.

## ► QUESTIONS

**1.** Dans le cas de l'acide chlorhydrique, quelle relation existe-t-il entre pH et  $-\log_{10} c$  ?

Conclure et écrire l'équation de la réaction.

**2.** Cette même relation existe-t-elle dans le cas de l'acide éthanoïque ?

Le pH est-il supérieur ou inférieur à  $-\log_{10} c$  ? Que peut-on en déduire ?

**3.** Écrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau. Calculer son taux d'avancement final  $\tau$  pour les 5 solutions (ajouter une ligne supplémentaire dans le tableau).

Que représente la grandeur  $\tau$  ?

**4.** Comment varie le taux d'avancement final avec la dilution de la solution ?

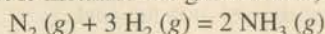
## La synthèse de l'ammoniac

La réaction permettant la synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  est une réaction qui a lieu dans les deux sens. L'ammoniac est un produit industriel très important ; aussi existe-t-il, dans les pays modernes, de nombreuses usines d'ammoniac.

### DOC

#### La réaction de synthèse

La réaction réversible utilisée pour la synthèse met en jeu le diazote  $\text{N}_2$  (extrait de l'air liquide par distillation fractionnée) et le dihydrogène  $\text{H}_2$  (obtenu en faisant réagir l'eau et le méthane des gaz naturels) :



Les trois constituants sont gazeux et on a alors une **réaction réversible en phase gazeuse**.

#### L'état d'équilibre

L'état d'équilibre dépend des conditions dans lesquelles les réactifs sont mis en présence, mais :

- la pression doit être élevée
- la température doit être ni trop élevée (sinon, la réaction ne s'effectue pas de gauche à droite), ni trop basse (sinon les vitesses de réaction sont trop faibles ; la température joue alors son rôle de facteur cinétique)
- la réaction doit être catalysée pour augmenter les vitesses de réaction
- les deux réactifs sont mis en œuvre dans les proportions stœchiométriques (en moles, 3 fois plus de dihydrogène que de diazote).

Le schéma ci-dessous indique la transformation qui s'effectue dans les conditions les plus favorables à la synthèse.

état initial	transformation chimique	état final
$P = 250 \text{ bars}$ ; $t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$		$P = 250 \text{ bars}$ ; $t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$
$\text{N}_2(\text{g}) : 100 \text{ mol}$ $\text{H}_2(\text{g}) : 300 \text{ mol}$ $\text{NH}_3(\text{g}) : 0 \text{ mol}$		$\text{N}_2(\text{g}) : 40 \text{ mol}$ $\text{H}_2(\text{g}) : 120 \text{ mol}$ $\text{NH}_3(\text{g}) : 120 \text{ mol}$

Le taux d'avancement final est alors :

$$\tau = \frac{60}{100} \text{ ou } \frac{120}{200} \text{ ou } \frac{180}{300}$$

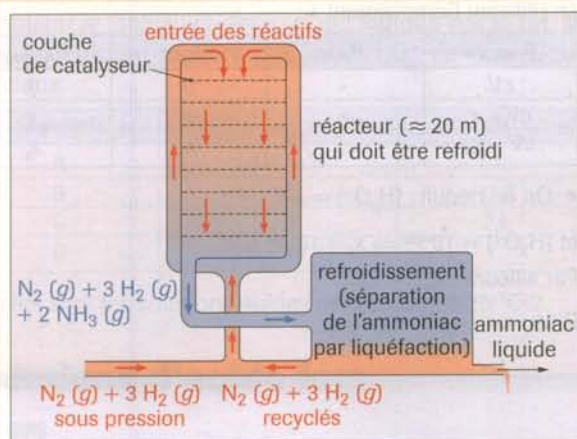
soit  $\tau = 0,60 = 60 \%$ .

Le mélange décrit dans l'état final est un **état d'équilibre**.

#### Les conditions industrielles

On opère le plus souvent sous une pression voisine de 250 bars et vers  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Le fait que la réaction ne soit pas totale est un inconvénient grave dans l'industrie ; on le pallie en recyclant le diazote et le dihydrogène qui ne se sont pas transformés en ammoniac.



Réacteur de production d'ammoniac (la pression dans le réacteur est d'environ 250 bars).

Dans les conditions industrielles, le taux d'avancement final de la réaction n'est que de 22 % mais le recyclage permet la transformation totale des réactifs.

### QUESTIONS

1. Pourquoi le mélange décrit dans l'état final est-il un état d'équilibre ?
2. Comment peut-on interpréter en termes cinétiques l'existence d'un tel état ?
3. Justifier le taux d'avancement final de 60 % indiqué dans le texte.
4. Pourquoi le taux d'avancement final dans les conditions industrielles est-il nettement inférieur à 60 % ?



Unité de production d'ammoniac au Grand Quevilly.

## ÉNONCÉ

On dispose d'une solution d'acide benzoïque de concentration  $c = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

1. L'acide benzoïque, de formule  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ , est un acide faible dans l'eau.

Écrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.

2. Calculer le taux d'avancement final de la réaction précédente sachant que le pH de la solution est égal à 2,9.

3. Calculer la conductivité de la solution d'acide benzoïque étudiée.

Préciser l'unité.

## Données

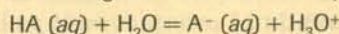
• Conductivités molaires ioniques :

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} &= 3,5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ \lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-} &= 3,2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$

## MÉTHODES

Calculer le taux d'avancement final de la réaction d'un acide faible avec l'eau

• L'acide faible HA réagit avec l'eau selon l'équation :



• Le tableau ci-dessous donne les quantités de matière (mol) des espèces présentes dans une solution de volume  $V$  (litres) en utilisant l'avancement  $x$  :

$n_{\text{HA}} (aq)$	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	$n_{\text{H}_3\text{O}^+}$	$n_{\text{A}^-} (aq)$
$cV$	-	0	0
$cV - x$	-	$x$	$x$
$cV - x_f$	-	$x_f$	$x_f$

• On en déduit :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{x_f}{V}$

et  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow x_f = 10^{-\text{pH}} \times V$

Par ailleurs :  $x_{\text{max}} = cV$ .

D'où :  $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c}$ .

Appliquer les relations entre la conductance  $G$ , la conductivité  $\sigma$  et les conductances molaires ioniques  $\lambda$

• La relation entre la conductance  $G$  et la conductivité  $\sigma$  met en jeu les caractéristiques  $S$  et  $\ell$  de la cellule conductimétrique :

$$G = \sigma \frac{S}{\ell}$$

$G$  en siemens S,  $S$  en  $\text{m}^2$ ,  $\ell$  en m et  $\sigma$  en  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ .

La conductivité  $\sigma$  s'exprime en fonction de la concentration des ions en solution. Soit pour un acide HA :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{A}^-} \times [\text{A}^- (aq)]$$

$$\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}) \times [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ car } [\text{A}^- (aq)] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

• Si l'acide HA est un acide fort :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \text{ et } \sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}) \times c$$

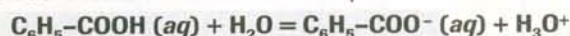
• Si l'acide HA est un acide faible, la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  se déduit du pH et :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ et } \sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}) \times [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Attention :  $c$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  doivent être exprimés en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

## SOLUTION

1. L'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau s'écrit :



2. La valeur du pH permet de calculer la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,9} = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Donc :  $x_f = [\text{H}_3\text{O}^+] V = 1,26 \times 10^{-3} V \text{ mol}$

$$x_{\text{max}} = cV = 2,5 \times 10^{-2} V \text{ mol}.$$

Le taux d'avancement final vaut :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{1,26 \times 10^{-3}}{2,5 \times 10^{-2}} \approx 5,0 \times 10^{-2} = \mathbf{5,0 \%}$$

3.  $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-}) \times [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \mathbf{1,26 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}}$$

$$\sigma = (3,5 \times 10^{-2} + 3,2 \times 10^{-3}) \times 1,26 \approx \mathbf{4,8 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}$$

## COMMENTAIRES

Le signe = est obligatoire; il indique que la réaction est possible dans les deux sens.

Précisez l'unité des grandeurs calculées.

Cela signifie que 5 molécules d'acide benzoïque sur 100 réagissent avec l'eau dans les conditions de l'expérience.

Pour obtenir la concentration molaire en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ , on multiplie la concentration molaire en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  par  $10^3$ .

**1 Trouver les mots manquants**

- a. Un acide est une espèce chimique capable de ... un ...  $H^+$ . Une base est capable de ... un ...  $H^+$ .  
 b. Dans une solution très acide, le pH est ... et la concentration des ions  $H_3O^+$  est ...  
 c. Le chlorure d'hydrogène HCl est un acide ... car la transformation associée à sa réaction avec l'eau est ... L'acide éthanóïque  $CH_3-COOH$  est un acide ... car la transformation associée à sa réaction avec l'eau n'est pas ...  
 d. La réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau est possible dans ... C'est une réaction ...  
 e. La réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau aboutit à un système ... ; dans cet état, les concentrations de toutes les espèces présentes restent constantes.

**2 Vrai ou faux ?**

- a. À concentration égale et dans un même volume, il y a autant d'ions  $H_3O^+$  présents dans une solution d'acide chlorhydrique et d'acide éthanóïque.  
 b. Dans une solution d'acide chlorhydrique, le taux d'avancement final de la réaction est égal à 100 %.  
 c. Dans une solution d'acide éthanóïque, le taux d'avancement final de la réaction est inférieur à 100 %.  
 d. Le taux d'avancement final de la réaction dans une solution d'acide éthanóïque peut être supérieur au taux d'avancement final dans une solution d'acide chlorhydrique.

**3 QCM**

- a. Dans une solution où la concentration des ions  $H_3O^+$  est égale à  $1,0 \times 10^{-n} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , le pH est égal à :  
  $-n$  ;                        $n$ .  
 b. Dans une solution acide, le taux d'avancement de la réaction est égal à 50 % ; l'acide en solution est :  
 fort ;                       faible.  
 c. Dans une solution acide de concentration molaire  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , le pH est égal à 3,0. Le taux d'avancement final de la réaction vaut :  
 0,1 % ;                       10 % ;                       100 %.

**4 Apprendre à rédiger**

- a. En prenant deux exemples, expliquer ce que sont un acide fort et un acide faible.  
 b. Définir le taux d'avancement final de la réaction d'un acide avec l'eau. Que peut-on dire de sa valeur dans chacun des deux cas ?

**5 Savoir-faire expérimental**

On dispose d'une solution diluée d'un acide. Décrire **toutes** les opérations qui vont permettre de déterminer si l'acide est fort ou faible et de mesurer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide avec l'eau.

**pH et concentration [ $H_3O^+$ ]**

**6 • Solution acide**

Une solution d'acide chlorhydrique a un pH égal à 2,8. Calculer la concentration molaire des ions  $H_3O^+$  dans cette solution.

**7 • pH**

Quel est le pH d'une solution d'acide éthanóïque dans laquelle la concentration molaire des ions  $H_3O^+$  a pour valeur  $[H_3O^+] = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ?

**8 • Jus de fruit**

Calculer la concentration molaire des ions  $H_3O^+$  dans les solutions suivantes :  
 • jus d'orange dont le pH vaut 3,8  
 • jus de citron dont le pH vaut 2,5.  
 Quelle est la solution la plus acide ?

**9 • pH et [ $H_3O^+$ ]**

Compléter le tableau ci-dessous qui indique soit le pH, soit la concentration molaire des ions  $H_3O^+$  dans quelques solutions.

Solution	$[H_3O^+]$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	pH
A	$1,6 \times 10^{-4}$	
B		11,3
C		2,4
D	$1,5 \times 10^{-8}$	

Quelles sont les solutions acides et basiques à 25 °C ?

**Solutions d'acide fort**

**10 •• Acide chlorhydrique**

Une solution d'acide chlorhydrique a été obtenue en dissolvant 1,0 L de chlorure d'hydrogène dans l'eau distillée de manière à obtenir finalement un volume de solution égal à 1,0 L.

- a. Calculer la concentration molaire de cette solution.  
 b. Quel est le pH de cette solution ? Justifier le calcul.  
 c. On désire, à partir de la solution précédente, préparer 200 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de pH égal à 2,7.  
 Indiquer de manière détaillée le mode opératoire et la verrerie à utiliser.

**DONNÉE**

- Volume molaire dans les conditions de l'expérience :  
 $V_m = 25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

**11 •• pH et dilution**

On dispose d'une solution d'acide chlorhydrique dont le pH est égal à 2,6. À l'aide de cette solution, on désire préparer 100 mL d'une solution ayant un pH égal à 3,0.

Décrire l'opération à réaliser sachant que l'on dispose d'une fiole jaugée de 100 mL et de pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL et 20 mL.

## 12 •• Dilutions

À partir d'une solution mère  $S_0$  d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on réalise les dilutions indiquées dans le tableau ci-dessous.

Solutions obtenues	$S_1$	$S_2$	$S_3$
Volume de solution $S_0$ prélevée (mL)	10	10	10
Volume d'eau distillée ajoutée (mL)	10	30	70

- Calculer les concentrations des solutions  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  ainsi obtenues. Comment varient-elles ?
- Déterminer le pH des solutions  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ . Comment le pH varie-t-il ?
- Écrire l'équation de la réaction mise en jeu. Quel est son taux d'avancement final ?

## 13 •• Conductivité

Une solution d'acide chlorhydrique a un pH égal à 1,7.

- Calculer sa concentration molaire en justifiant le calcul.
- Quel volume de chlorure d'hydrogène faut-il mettre en solution pour obtenir une solution de cet acide de volume  $v = 500 \text{ mL}$  ?
- Calculer la conductivité de cette solution d'acide chlorhydrique.

### DONNÉES

• Volume molaire :  $V_m = 25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

• Conductivités molaires ioniques :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \lambda_{\text{Cl}^-} = 7,6 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

## 14 •• Conductivité

Calculer la conductivité d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Justifier le calcul et préciser l'unité.

### DONNÉES

• Conductivités molaires ioniques :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \lambda_{\text{Cl}^-} = 7,6 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

## 15 •• Application de la conductivité

L'acide bromhydrique est une solution de bromure d'hydrogène HBr dans l'eau.

On mesure la conductance d'une solution d'acide bromhydrique de concentration  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans une cellule conductimétrique constituée de deux électrodes de platine de surface  $S = 1,0 \text{ cm}^2$  et distantes d'une longueur  $l = 1,0 \text{ cm}$ .

On trouve  $G = 4,28 \text{ mS}$ .

- Calculer la conductivité de la solution. Préciser l'unité.
- En déduire la valeur de la concentration molaire des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la solution. Préciser l'unité.
- Quel est le taux d'avancement final de la réaction du bromure d'hydrogène avec l'eau ?

Le bromure d'hydrogène est-il un acide fort ou un acide faible ?

- Écrire l'équation de la réaction du bromure d'hydrogène avec l'eau.

### DONNÉES

• Conductivités molaires ioniques :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \lambda_{\text{Br}^-} = 7,8 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

## Acide fort. Acide faible

## 16 •• Utilisation du pH

- Une solution d'un acide HA de concentration molaire  $c = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  a un pH égal à 2,3. L'acide HA est-il fort ou faible ? Écrire l'équation de sa réaction avec l'eau. Quel est le taux d'avancement final de cette réaction ?
- Mêmes questions pour un acide HA' de concentration  $c = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dont la solution a un pH égal à 3,3.

## 17 •• Acide fluorhydrique

L'acide fluorhydrique est une solution de fluorure d'hydrogène HF dans l'eau. Le pH d'une solution  $S_1$  d'acide fluorhydrique, de concentration  $c_1 = 9,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , est égal à 2,6.

- La réaction du fluorure d'hydrogène avec l'eau est-elle totale ? Justifier la réponse.
- Comment doit-on écrire l'équation de cette réaction ?
- Calculer son taux d'avancement final.

## Solutions d'acides faibles

## 18 •• Taux d'avancement final

On dispose d'une solution d'acide éthanóique de concentration molaire  $c = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; on mesure son pH et on trouve  $\text{pH} = 3,9$ .

- L'acide éthanóique est-il un acide fort ou un acide faible dans l'eau ? Justifier la réponse.
- Écrire l'équation de la réaction de l'acide éthanóique avec l'eau.
- Calculer le taux d'avancement final de cette réaction.

## 19 •• Conductivité et pH

On mesure la conductivité d'une solution d'acide éthanóique de concentration molaire  $c = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; on trouve  $\sigma = 6,9 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ .

- Calculer la valeur de la concentration molaire des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans cette solution.
- En déduire la valeur du pH.
- Écrire l'équation de la réaction de l'acide éthanóique avec l'eau.
- Quel est le taux d'avancement final de cette réaction ?

### DONNÉES

• Conductivités molaires ioniques :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

## 20 Dilution de l'acide éthanóïque

On mesure le pH de trois solutions d'acide éthanóïque de concentration molaire  $c$ .

Concentration $c$ (mol·L <sup>-1</sup> )	pH	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] (mol·L <sup>-1</sup> )
$5,0 \times 10^{-3}$	3,5	
$1,0 \times 10^{-3}$	3,9	
$1,0 \times 10^{-4}$	4,4	

- Calculer la concentration molaire des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dans ces solutions et compléter le tableau.
- L'acide éthanóïque est-il un acide fort ou un acide faible dans l'eau? Justifier la réponse.
- Écrire l'équation de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau.
- Calculer le taux d'avancement final de cette réaction dans les trois cas.
- Comment le taux d'avancement final évolue-t-il quand on dilue une solution d'acide éthanóïque?
- Extrapoler : dans quelles conditions faut-il se placer pour que le taux d'avancement final de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau tende vers 1?

## 21 Raisonner

Commenter les réponses données par un élève aux questions ci-dessous.

Questions (Justifier la réponse)	Réponses de l'élève
Le pH d'une solution d'acide faible a une valeur élevée.	Exact.
Le pH d'une solution d'acide éthanóïque de concentration $c = 1,0 \times 10^{-3}$ mol·L <sup>-1</sup> est égal à 3,9. L'acide éthanóïque est-il un acide fort ou faible?	L'acide éthanóïque est un acide faible car le pH de la solution n'est pas égal à 3,0.
Quel est le taux d'avancement final de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau dans les conditions de la question précédente?	12,6 %.
Définir un acide faible.	Un acide faible est un acide dilué dans l'eau.
Écrire l'équation de la réaction de l'acide faible HA avec l'eau.	$HA(aq) + H_2O \rightarrow A^-(aq) + H_3O^+$

## 22 Exercice de correction

Lire l'énoncé, puis la solution annotée d'un élève. Rédiger une correction détaillée de l'exercice.

### Énoncé

On mesure le pH de deux solutions de même concentration  $c = 5,0 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>; la première d'acide chlorhydrique : pH<sub>1</sub> = 2,3 et la seconde d'acide éthanóïque : pH<sub>2</sub> = 3,6.

- Calculer la concentration molaire des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dans ces deux solutions.
- Montrer que l'acide chlorhydrique est une solution d'acide fort.
- Écrire l'équation de la réaction s'effectuant dans la solution.
- Écrire l'équation de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau. Calculer le taux d'avancement final de cette réaction et conclure.

## Solution annotée d'un élève

a. • solution d'acide chlorhydrique :  $[H_3O^+]_1 \approx 5,0 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>. *Exact, mais expliquez les calculs.*

• solution d'acide éthanóïque :  $[H_3O^+]_2 \approx 2,5 \times 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>. *Non, ce n'est pas le signe qu'il faut utiliser.*

b. Dans la solution,  $[H_3O^+] = c$

$HCl(g) + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-(aq)$

c.  $CH_3-COOH(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3-COO^-(aq)$

$\tau = \frac{2,5 \times 10^{-4}}{5,0 \times 10^{-3}} = 5,0 \times 10^{-2} = 5,0\%$  *Expliquez. Conclusion?*

## PROBLÈMES DE SYNTHÈSE

### 23 L'acide NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (aq)

Une solution de chlorure d'ammonium NH<sub>4</sub>Cl de concentration molaire  $c = 1,0 \times 10^{-1}$  mol·L<sup>-1</sup> a un pH égal à 5,1.

- Quel acide cette solution contient-elle? Quelle est sa base conjuguée?
- Écrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau.
- La transformation est-elle totale? Justifier la réponse.
- Quel est le taux d'avancement final?
- Modifier éventuellement l'écriture de la réaction.

### 24 Conductivité et taux d'avancement final

On a mesuré la conductivité de plusieurs solutions d'acide éthanóïque; les résultats figurent dans le tableau ci-dessous.

Solutions	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>
Concentration (mol·L <sup>-1</sup> )	$1,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$
Conductivité (S·m <sup>-1</sup> )	$4,7 \times 10^{-2}$	$1,55 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-3}$

- Écrire l'équation de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau.
- Calculer le taux d'avancement final de cette réaction pour les différentes solutions.
- Comment ce taux d'avancement final varie-t-il avec la concentration molaire de la solution?

### DONNÉES

• Conductivités molaires ioniques :

$$\lambda_{H_3O^+} = 3,5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \lambda_{CH_3-COO^-} = 4,1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

### 25 Acide benzoïque

L'acide benzoïque, de formule C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-COOH, est un solide blanc peu soluble dans l'eau. C'est un conservateur utilisé dans l'industrie alimentaire où il est désigné par son code européen : « E 210 ».

On dispose d'une solution d'acide benzoïque de concentration molaire  $c = 1,0 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>.

- Quelle est la masse d'acide benzoïque utilisée pour préparer 500 mL de la solution?
- Rappeler les définitions d'un acide et d'une base en théorie de Brønsted. Quelle est la formule de l'ion benzoate, base conjuguée de l'acide benzoïque?

c. Le pH de la solution est égal à 3,1.  
La transformation mettant en jeu la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau est-elle totale? Justifier la réponse.  
Calculer la valeur du taux d'avancement final de cette réaction.

**DONNÉES :** Masses molaires atomiques :

$$M_H = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; M_C = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; M_O = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

## 26 •• Acide chlorhydrique et acide éthanóïque

Toutes les solutions sont à 25 °C.  
Au cours d'un T.P., il vous est demandé de mesurer et de comparer les valeurs du pH de solutions d'acide chlorhydrique et d'acide éthanóïque de différentes concentrations molaires.

1. Vous disposez au départ d'une solution de concentration  $c = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , d'une pipette graduée de 1 à 10 mL et d'une fiole jaugée de 50 mL.

Comment procéderiez-vous pour préparer 50 mL d'une solution de concentration molaire  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ?

2. Avec un pH-mètre convenablement étalonné, vous obtenez les valeurs suivantes :

$c \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	$5 \times 10^{-2}$	$10^{-2}$	$5 \times 10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$
pH (acide chlorhydrique)	1,3	2,0	2,3	3,0	4,0	5,0
pH (acide éthanóïque)	3,1	3,4	3,6	3,9	4,4	5,2
$-\log_{10} c$						

a. Complétez le tableau.

b. Sur un même graphique, tracez les courbes représentant les variations du pH en fonction de  $-\log_{10} c$  avec l'échelle suivante :

*Échelle :* 40 mm pour représenter 1 unité de  $-\log_{10} c$  ou de pH.

c. À partir de l'une des courbes que vous désignerez, définissez et justifiez le caractère acide fort de l'un des acides. Pouvez-vous prévoir le pH de sa solution de concentration  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ?

d. À partir de l'autre courbe, que pouvez-vous dire du caractère de l'autre acide et pourquoi?

3. Déterminez les concentrations des espèces chimiques présentes dans les solutions d'acide éthanóïque de concentration  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

4. Calculer la valeur du taux d'avancement final pour une solution de concentration  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  puis pour une solution de concentration  $c = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

5. Qu'en déduisez-vous sur le comportement de l'acide éthanóïque quand la concentration diminue?

## 27 •• Réaction acide/base

1. Une solution d'acide chlorhydrique a un pH de 1,7. Quelle est la concentration  $c_1$  de cette solution?

2. On mélange un volume  $v_1 = 15 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique de concentration  $c_1$  avec :

- soit un volume  $v_2 = 15 \text{ mL}$  d'une solution de chlorure de sodium de concentration molaire  $c_2 = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le pH du mélange est 2,0 ;

- soit un même volume  $v_3 = v_2$  d'une solution d'éthanóate de sodium de même concentration molaire  $c_3 = c_2$ . Le pH du mélange est 3,4.

a. Lorsqu'on ajoute, dans l'acide chlorhydrique, la solution de chlorure de sodium, le pH varie. Y a-t-il eu réaction? Si oui, laquelle? Si non, pourquoi? Vous justifierez votre réponse à partir du résultat expérimental.

b. Lorsqu'on ajoute à l'acide chlorhydrique de l'éthanóate de sodium à la place du chlorure de sodium, dans les mêmes conditions expérimentales, la variation de pH n'est pas la même. Y a-t-il eu réaction? Si oui, laquelle? Si non, pourquoi? Vous justifierez votre réponse à l'aide de calculs simples et donnerez, le cas échéant, l'équation de la réaction.

## POUR ALLER PLUS LOIN

### 28 •• Dilution de solutions acides

1. On dispose d'une solution d'acide chlorhydrique de pH = 2,9 obtenue en dissolvant un volume gazeux  $V$  de chlorure d'hydrogène par litre de solution.

a. Donner l'équation de la réaction de dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau.

b. Déterminer la quantité  $n_{\text{H}_3\text{O}^+}$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans 1 L de solution.

c. Calculer le volume  $V$  de gaz dissous.

**DONNÉE**

• Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire vaut :

$$V_m = 23,8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2. On considère, d'autre part, 1 litre d'une solution d'acide éthanóïque de pH = 2,9 obtenue en dissolvant 0,10 mole d'acide éthanóïque par litre de solution. On notera  $c_1$  la concentration de cette solution.

a. Déterminer la quantité  $n_1$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans le litre de solution.

Le comparer à la quantité d'acide éthanóïque introduit et conclure. Quel est le taux d'avancement final?

b. Écrire l'équation qui traduit la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau.

3. On dilue la solution d'acide éthanóïque de concentration  $c_1$  pour obtenir 100 mL d'une solution de concentration molaire :

$$c_2 = \frac{c_1}{10} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On dispose du matériel et des produits suivants :

- poire à pipeter

- pipettes de 10 mL et 25 mL

- fioles jaugées de 250 mL et 100 mL

- une solution d'acide éthanóïque de concentration molaire  $c_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- eau distillée.

a. Faire le schéma d'une fiole jaugée et indiquer les manipulations à réaliser pour préparer la solution de concentration  $c_2$ .

b. Le pH de la solution obtenue après dilution est de 3,4. Quel est le taux d'avancement final?

Déterminer la quantité  $n_2$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans 100 mL de cette solution. Le comparer à la quantité d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans le volume de solution d'acide éthanóïque de concentration  $c_1$  que l'on a prélevé. En déduire l'effet de la dilution sur la solution d'acide éthanóïque.

c. Si on effectuait la même dilution sur la solution d'acide chlorhydrique de pH = 2,9, quel serait le pH de la solution diluée obtenue? Justifier la valeur du pH.

# État d'équilibre d'un système



Peigne en or de la civilisation scythe.  
Son caractère inaltérable fait de l'or un métal précieux. Mais son oxydation peut être réalisée en la couplant à une réaction dont la constante d'équilibre est très élevée.

► **Qu'est-ce qu'une constante d'équilibre ?**

## OBJECTIFS

- Savoir exprimer le quotient de réaction  $Q_r$ .
- Savoir que la constante d'équilibre  $K$ , associée à l'équation d'une réaction, est la valeur que prend  $Q_r$  dans l'état d'équilibre du système.
- Savoir que la constante d'équilibre  $K$  ne dépend que de la température.
- Savoir que le taux d'avancement final dépend de la constante d'équilibre et de l'état initial du système.

## PLAN DU COURS

- 1** Quotient de réaction  $Q_r$
- 2** Quotient de réaction dans l'état d'équilibre  $Q_{r,eq}$
- 3** Constante d'équilibre associée à l'équation d'une réaction

**L'état d'équilibre chimique** est caractérisé par le fait que les concentrations molaires des espèces mises en jeu ne varient plus. Existe-t-il une relation entre les valeurs de ces concentrations ?

ACTIVITÉ

**Étude de la précipitation du chlorure de plomb**

■ Si on mélange deux solutions homogènes, contenant l'une l'anion, l'autre le cation, d'un composé ionique peu soluble, on observe sa **précipitation**, c'est-à-dire l'apparition de ce composé à l'état solide (fig. 1). Il existe alors un état d'équilibre entre le composé solide et ses ions constitutifs en solution.



**Fig. 1** Précipitation d'iodure de plomb  $PbI_2$  par mélange de solutions d'iodure de potassium et de nitrate de plomb.

**A. Précipitation du chlorure de plomb**  
EXPÉRIENCE 1

■ Mélanger deux solutions, l'une d'acétate de plomb, l'autre de chlorure de sodium (fig. 2).



**Fig. 2** Précipitation du chlorure de plomb.

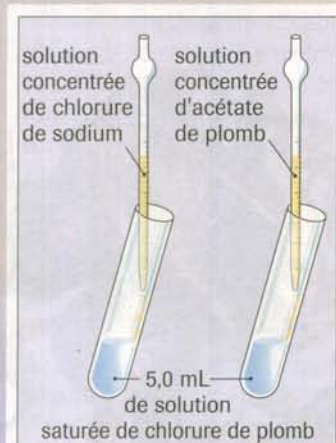
- ▶ 1. Qu'observe-t-on ? Quel est ce précipité formé ?
- ▶ 2. Écrire l'équation de la réaction de formation du précipité.

**CHIMIE ET VOCABULAIRE**

- **Précipité** *n.m.* Solide apparaissant au sein d'un liquide.
- **Homogène** *adj.* Un milieu est homogène s'il est formé d'une phase unique.
- **Solution saturée en un corps** : solution dans laquelle on ne peut plus dissoudre davantage de ce corps.

**B. Relation entre concentrations dans l'état d'équilibre**  
EXPÉRIENCE 2

- Verser environ 5,0 mL d'une solution saturée de chlorure de plomb dans deux tubes à essais (fig. 3).
- Ajouter environ 5,0 mL d'une solution concentrée :
  - de chlorure de sodium dans l'un des tubes
  - d'acétate de plomb dans l'autre tube.



**Fig. 3** Diminution de la solubilité du chlorure de plomb.

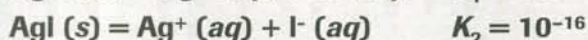
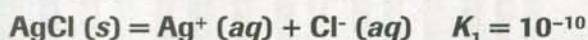
▶ Qu'observe-t-on ? Quel est ce précipité formé ?

**INTERPRÉTATION**

■ La mise en solution du chlorure de plomb conduit à un état d'équilibre lorsque la solution est saturée. Dans une telle solution, les concentrations molaires des ions  $Pb^{2+} (aq)$  et  $Cl^{-} (aq)$  doivent obéir à une loi, puisque si l'on accroît l'une d'elles (par ajout d'un réactif), on observe la diminution de l'autre (du fait de la précipitation qui se produit alors).

**L'ÉNIGME DU CHAPITRE**

**On donne** la constante d'équilibre associée aux deux réactions :



Une solution aqueuse contient des ions chlorure et des ions iodure de même concentration ; on y ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent. Des deux halogénures  $AgCl$  et  $AgI$ , quel est celui qui précipite le premier ?

# 1 Quotient de réaction $Q_r$

## 1.1. Rappels

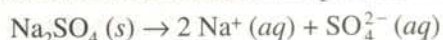
La concentration molaire d'une espèce dissoute X (molécule ou ion), notée [X], est numériquement égale à la quantité de matière de l'espèce X présente dans 1,0 L de la solution.

$$[X] = \frac{n_x}{V}$$

[X] : concentration molaire de l'espèce X (en mol·L<sup>-1</sup>)  
 $n_x$  : quantité de matière de l'espèce X (en mol)  
V : volume de la solution (en litres)

### ■ EXEMPLE

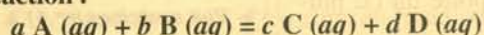
Dans une solution de sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentration molaire  $c = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , la concentration molaire des ions sodium a pour valeur  $[\text{Na}^+(aq)] = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , car la mise en solution du solide Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s'accompagne d'une **transformation totale** modélisée par la réaction d'équation :



## 1.2. Définition du quotient de réaction

### A Définition

Pour un état donné d'un système chimique, le quotient de réaction  $Q_r$  associé à la réaction :



est défini par la relation :

$$Q_r = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Dans cette relation, l'écriture [X] représente le nombre qui mesure la concentration molaire de l'espèce X, exprimée en mol·L<sup>-1</sup>, dans l'état du système considéré. Ce peut être l'état initial ([X]<sub>i</sub>), l'état final ([X]<sub>f</sub>) ou un état quelconque du système en évolution.

### B Conventions

La valeur du quotient de réaction n'est pas dimensionnée ;  $Q_r$  s'exprime sans unité, mais sa valeur numérique se calcule en exprimant les concentrations molaires [X] en mol·L<sup>-1</sup>.

Les espèces A, B, C, D qui figurent dans la réaction considérée sont des molécules ou des ions en **solution aqueuse**. Si l'une des espèces est l'eau, c'est-à-dire le solvant, on convient de ne pas faire figurer [H<sub>2</sub>O] dans l'expression de  $Q_r$ .

### C Propriétés

Le quotient de réaction est attaché à une **équation de réaction écrite dans un sens donné**. Ce sont, en effet, les concentrations des corps situés dans le **second membre** de l'équation qui figurent au **numérateur** de  $Q_r$ , tandis que les concentrations des corps situés dans le **premier membre** de l'équation interviennent au **dénominateur**.

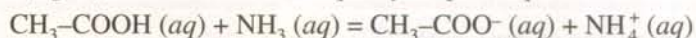
Par suite, si l'on inverse les deux membres de l'équation de la réaction considérée, l'expression du quotient de réaction  $Q_r$  est remplacée par son inverse.

► Voir exercices n° 5 à 8, page 123

### 1.3. Exemples

#### A En solution homogène

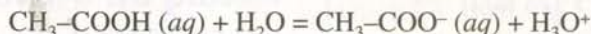
• Soit la réaction de l'acide éthanóïque avec l'ammoniac en solution aqueuse (fig. 1), réaction acido-basique ayant pour équation :



Pour un état quelconque du système, le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] [\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}] [\text{NH}_3]}$$

• Soit la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau dont l'équation s'écrit :



Son quotient de réaction a pour expression :

$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]}$$

On ne fait pas figurer  $[\text{H}_2\text{O}]$  au dénominateur par convention.

• Pour la réaction d'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée en milieu acide, ayant pour équation :



le quotient de réaction  $Q_r$  s'écrit :

$$Q_r = \frac{[\text{I}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2] [\text{I}^-]^2 [\text{H}^+]^2}$$

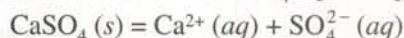
On ne fait pas figurer  $[\text{H}_2\text{O}]^2$  au numérateur de cette expression puisqu'il s'agit du solvant.

#### B En solution hétérogène

On parle de **solution hétérogène** lorsque la solution comporte un ou plusieurs corps à l'état solide.

Il peut s'agir de réactifs peu solubles qui ne se dissolvent pas entièrement ou de produits peu solubles qui se déposent à l'état solide lors de leur formation (on dit alors qu'ils précipitent). On rencontre de telles réactions lors de la caractérisation de certains ions. Généralement, l'équation de ces réactions s'écrit en plaçant dans le premier membre le corps solide et dans le second membre les ions correspondants, qu'il s'agisse d'une mise en solution (la transformation a lieu alors dans le sens direct) ou d'une précipitation (la transformation a lieu dans le sens inverse).

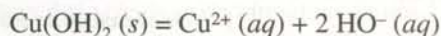
• La dissolution du sulfate de calcium  $\text{CaSO}_4$  a pour équation :



Le quotient de réaction, qui lui est associé, est :

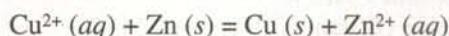
$$Q_r = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

• La caractérisation des ions  $\text{Cu}^{2+} (aq)$  par formation d'un précipité d'hydroxyde de cuivre (II) sous l'action des ions hydroxyde (fig. 2) peut être représentée par l'équation :



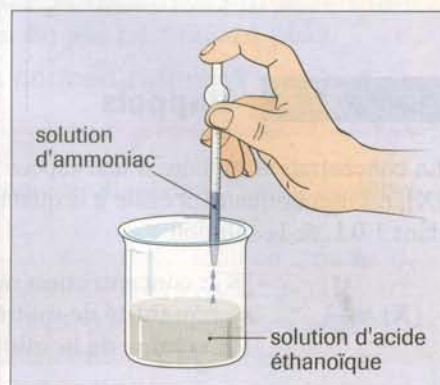
dont le quotient de réaction s'écrit :  $Q_r = [\text{Cu}^{2+}] [\text{HO}^-]^2$ .

• Une solution hétérogène peut également comporter un métal (ou des métaux). C'est le cas des réactions d'oxydoréduction mettant en jeu des métaux et leurs cations :



Le quotient de réaction associé à cette équation s'écrit :  $Q_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ .

**On ne fait figurer dans l'expression de  $Q_r$  que les concentrations des espèces dissoutes.**



**Fig. 1** L'ammoniac  $\text{NH}_3$  réagit en solution aqueuse avec l'acide éthanóïque.

► Voir exercices n<sup>os</sup> 9 et 10, page 123

► Voir exercices n<sup>os</sup> 11 à 16, page 124



**Fig. 2** Caractérisation des ions  $\text{Cu}^{2+} (aq)$  par formation d'un précipité d'hydroxyde de cuivre (II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2 (s)$ .

## 2 Quotient de réaction dans l'état d'équilibre $Q_{r \text{ éq}}$

### 2.1. Définition

On note  $Q_{r \text{ éq}}$  la valeur que prend le quotient de réaction lorsque l'état d'équilibre du système chimique considéré est atteint.

Dans cet état d'équilibre, les concentrations molaires des différentes espèces ne varient plus ; elles prennent des valeurs  $[X]_{\text{éq}}$  bien définies que l'on peut déterminer par diverses méthodes, comme la conductimétrie ou la spectrophotométrie.

### 2.2. Détermination de $Q_{r \text{ éq}}$ par conductimétrie

#### A Rappels de conductimétrie

La conductance  $G$  d'une colonne d'électrolyte dans une cellule conductimétrique (fig. 3) est l'inverse de sa résistance, elle s'exprime en siemens (S ou  $\Omega^{-1}$ ) :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

La conductance est proportionnelle à la surface  $S$  des électrodes et inversement proportionnelle à leur distance  $\ell$  :

$$G = \sigma \frac{S}{\ell}$$

La conductivité d'un électrolyte MX s'exprime en fonction de la concentration molaire des ions  $M^+(aq)$  et  $X^-(aq)$  et de leurs conductivités molaires ioniques  $\lambda_{M^+}$  et  $\lambda_{X^-}$  (exprimées en  $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ) :

$$\sigma = \lambda_{M^+} \times [M^+(aq)] + \lambda_{X^-} \times [X^-(aq)]$$

#### B Détermination expérimentale de $Q_{r \text{ éq}}$

#### EXPÉRIENCE

- Introduire dans un bécher environ 50 mL d'une solution d'acide éthanóïque de concentration :  
 $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Placer dans la solution la cellule du conductimètre calibré pour indiquer directement la conductivité de la solution (fig. 4).

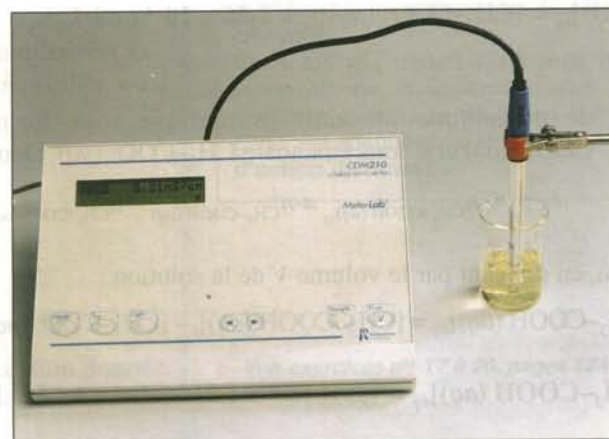
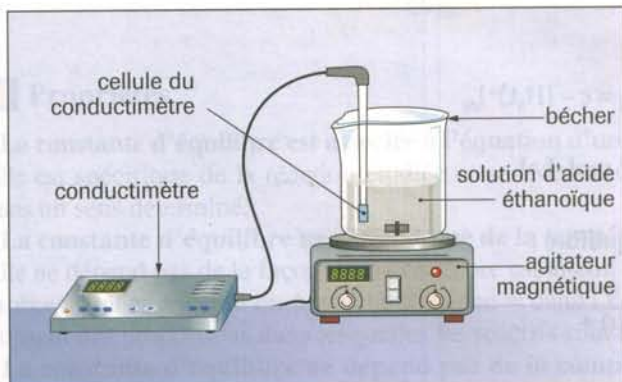


FIG. 4 Mesure conductimétrique de la conductance  $G$  d'une solution d'acide éthanóïque de concentration molaire  $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

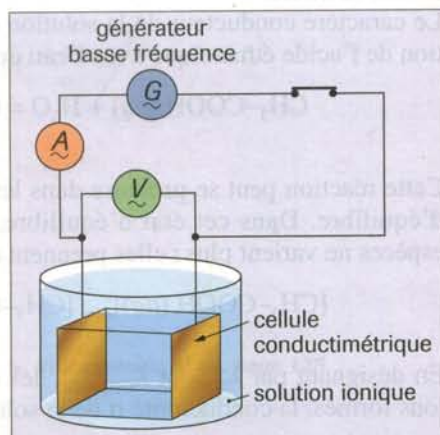


FIG. 3 Principe de la mesure d'une conductance. Les deux multimètres fournissent les valeurs de  $I$  et  $U$  (valeurs efficaces). On opère en courant alternatif (GBF).

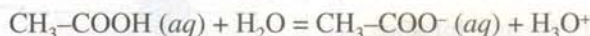
► Voir exercices n°s 21 à 23, page 125

**OBSERVATION**

On relève une conductivité  $\sigma = 4,9 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ .

**INTERPRÉTATION**

Le caractère conducteur de la solution est dû aux ions produits par la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau dont l'équation s'écrit :



Cette réaction peut se produire dans les deux sens et elle conduit à un état d'équilibre. Dans cet état d'équilibre, les concentrations des différentes espèces ne varient plus ; elles prennent des valeurs déterminées :

$$[\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)]_{\text{éq}}, [\text{CH}_3\text{-COO}^- (aq)]_{\text{éq}} \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

En désignant par  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$  et  $\lambda_{\text{CH}_3\text{-COO}^-}$  les conductivités molaires ioniques des ions formés, la conductivité  $\sigma$  de la solution est :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} + \lambda_{\text{CH}_3\text{-COO}^-} \times [\text{CH}_3\text{-COO}^- (aq)]_{\text{éq}}$$

$$\text{soit : } \sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{-COO}^-}) \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

car la réaction produit autant d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  que d'ions  $\text{CH}_3\text{-COO}^- (aq)$ .

On en déduit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{-COO}^- (aq)]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{-COO}^-}}$$

*Application numérique :*

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{-COO}^-} = 4,1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{-COO}^- (aq)]_{\text{éq}} = \frac{4,9 \times 10^{-3}}{39 \times 10^{-3}} = 0,125 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{-COO}^- (aq)]_{\text{éq}} = 1,25 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

L'acide éthanoïque introduit se retrouve sous forme de molécules  $\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)$  et d'ions éthanoate  $\text{CH}_3\text{-COO}^- (aq)$ . Donc :

$$n_{\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)_{\text{éq}}} = n_{\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)}^i - n_{\text{CH}_3\text{-COO}^- (aq)_{\text{éq}}}$$

D'où, en divisant par le volume  $V$  de la solution :

$$[\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)]_i - [\text{CH}_3\text{-COO}^- (aq)]_{\text{éq}} = c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

$$[\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-3} - 1,25 \times 10^{-4} = 8,75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On en déduit la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre :

$$Q_{r \text{ éq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{(1,25 \times 10^{-4})^2}{8,75 \times 10^{-4}}$$

$$Q_{r \text{ éq}} = 1,78 \times 10^{-5}.$$

### 3 Constante d'équilibre associée à l'équation d'une réaction

#### 3.1. Invariance de $Q_{r\text{éq}}$ pour une réaction donnée (à température déterminée)

À l'aide du dispositif de l'expérience précédente (fig. 4), mesurons la conductivité  $\sigma$  de solutions d'acide éthanóique de diverses concentrations  $c$ . En opérant à la température de 25 °C, on obtient les résultats du tableau suivant :

$c$ (en mol·L <sup>-1</sup> )	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$\sigma$ (en S·m <sup>-1</sup> )	$16,2 \times 10^{-3}$	$11,4 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-3}$

Comme dans l'expérience précédente, on détermine la concentration des ions oxonium à l'équilibre et la valeur de  $Q_{r\text{éq}}$  par les relations :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{-COO}^-}}; \quad Q_{r\text{éq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

$c$ (en mol·L <sup>-1</sup> )	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ (en mol·L <sup>-1</sup> )	$4,14 \times 10^{-4}$	$2,92 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-4}$
$Q_{r\text{éq}}$	$1,79 \times 10^{-5}$	$1,80 \times 10^{-5}$	$1,71 \times 10^{-5}$	$1,78 \times 10^{-5}$

On vérifie que le quotient de réaction à l'équilibre demeure pratiquement constant :  $Q_{r\text{éq}} = 1,76 \times 10^{-5}$  (à 3 % près).

Ainsi, lorsque la concentration du réactif CH<sub>3</sub>-COOH (aq) varie, le quotient de réaction dans l'état d'équilibre demeure invariant à une température donnée.

**Le quotient de réaction dans l'état d'équilibre d'un système prend une valeur indépendante de sa composition initiale.**

#### 3.2. Définition de la constante d'équilibre associée à l'équation d'une réaction

##### A Définition

**La constante d'équilibre associée à l'équation d'une réaction est la valeur que prend le quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système.**

On la désigne par  $K$  :

$$K = Q_{r\text{éq}}$$

##### B Propriétés

- La constante d'équilibre est associée à l'équation d'une réaction donnée. Elle est spécifique de la réaction étudiée et se réfère à une équation écrite dans un sens déterminé.
- La constante d'équilibre ne dépend que de la température. Elle ne dépend pas de la façon dont l'équilibre est atteint (que l'on parte des espèces situées à droite ou à gauche du signe = dans l'équation de la réaction), ni des proportions dans lesquelles les réactifs sont mélangés.
- La constante d'équilibre ne dépend pas de la composition initiale du système.

► Voir exercice n° 24, page 125

#### POINT HISTOIRE

C'est en 1867 que deux chimistes norvégiens, Cato Max Guldberg (1836-1902) et Peter Waage (1833-1900), publièrent la loi régissant les équilibres chimiques.

Cette loi, qui traduit l'influence des variations de concentration sur les équilibres chimiques en milieu homogène, est connue sous le nom de « loi d'action de masse ».

► Voir exercices nos 17 à 20, pages 124 et 125

### 3.3. Taux d'avancement final dans l'état d'équilibre

#### A Influence de la composition initiale

Les résultats des calculs effectués lors des expériences précédentes permettent de déterminer le taux d'avancement final  $\tau$  pour la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau, et ceci lorsque la composition initiale varie :

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{-COO}^- (\text{aq}) \text{éq}}}{n_{\text{CH}_3\text{-COOH} (\text{aq})}^i}$$

En divisant numérateur et dénominateur par le volume  $V$  de la solution :

$$\tau = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^- (\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{-COOH} (\text{aq})]_i} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c}$$

Pour chacune des solutions étudiées, on calcule les taux d'avancement suivants :

$c$ (en mol·L <sup>-1</sup> )	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ (en mol·L <sup>-1</sup> )	$4,14 \times 10^{-4}$	$2,92 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-4}$
$\tau$ (%)	4,1	5,8	8,8	12,5

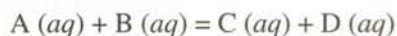
Plus une solution d'acide éthanoïque est diluée, plus le taux d'avancement final de la réaction de l'acide avec l'eau est grand.

**Le taux d'avancement final dépend de l'état initial du système.**

► Voir exercice n° 24, page 125

#### B Influence de la constante d'équilibre

Soit la réaction générale d'équation :



dont la constante d'équilibre est  $K = \frac{[C] [D]}{[A] [B]}$ .

Dressons son tableau d'évolution (en concentrations) à partir d'un état initial où les concentrations des réactifs  $A (\text{aq})$  et  $B (\text{aq})$  sont égales à  $c$  mol·L<sup>-1</sup>.

Équation	A (aq)	+	B (aq)	=	C (aq)	+	D (aq)
État initial	$c$		$c$		0		0
État d'équilibre	$c(1-\tau)$		$c(1-\tau)$		$c\tau$		$c\tau$

L'expression  $K = \frac{\tau^2}{(1-\tau)^2}$  montre que le taux d'avancement à l'équilibre  $\tau$  dépend de la valeur de la constante d'équilibre  $K$ . Le tableau indique la valeur de  $\tau$  pour quelques valeurs de  $K$ .

Constante d'équilibre $K$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$	1,0	$1,0 \times 10^1$	$1,0 \times 10^2$	$1,0 \times 10^3$
Taux d'avancement à l'équilibre $\tau$	3,0 %	9,0 %	24 %	50 %	76 %	91 %	97 %

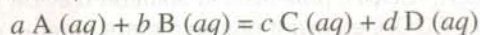
► Voir exercice n° 27, page 126

**Le taux d'avancement à l'équilibre est d'autant plus élevé que la constante d'équilibre  $K$  est plus grande.**

Pour une constante  $K > 10^4$ , on obtient  $\tau > 99$  % ; on considère alors que la transformation est quasi totale.

## 1 Quotient de réaction $Q_r$

■ Pour un état donné d'un système chimique, le quotient de réaction  $Q_r$  associé à la réaction d'équation :



est  $Q_r = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$   $\Leftarrow$  espèces du second membre  
 $\Leftarrow$  espèces du premier membre

■ La valeur de  $Q_r$  n'est pas dimensionnée ; elle se calcule au moyen des valeurs, en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , des concentrations molaires des réactifs et produits.

■ On ne fait figurer dans l'expression de  $Q_r$  que les espèces dissoutes : l'eau (solvant) ou les solides n'interviennent pas.

## 2 Quotient de réaction dans l'état d'équilibre $Q_{r\text{ éq}}$

■ La mesure de la **conductance**  $G$  (en siemens S) d'une colonne de solution d'électrolyte MX permet de calculer sa **conductivité**  $\sigma$  :

$$\sigma = G \frac{l}{S} \quad (\sigma \text{ en } \text{S}\cdot\text{m}^{-1})$$



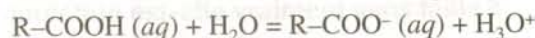
Cellule conductimétrique.

La **conductivité**  $\sigma$  est reliée à la concentration des espèces ioniques et à leur conductivité molaire ionique  $\lambda$  (en  $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :

$$\sigma = \lambda_M [M^+ (aq)] + \lambda_X [X^- (aq)]$$

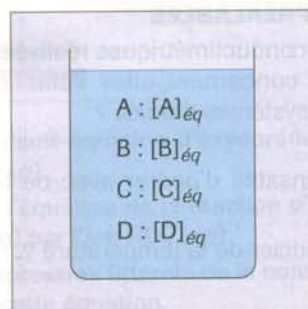
■ La détermination par conductimétrie de la concentration d'espèces ioniques permet de calculer la valeur du **quotient de réaction dans l'état d'équilibre**  $Q_{r\text{ éq}}$ .

Pour la réaction d'un acide avec l'eau d'équation :



$$Q_{r\text{ éq}} = \frac{[\text{R-COO}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{R-COOH}]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

## 3 Constante d'équilibre associée à l'équation d'une réaction



Système en équilibre.

■ Le quotient de réaction dans l'état d'équilibre d'un système prend une valeur indépendante de sa composition initiale. On la désigne par  $K$  ; c'est la **constante d'équilibre** associée à l'équation de la réaction :

$$K = Q_{r\text{ éq}} ; K = \frac{[C]_{\text{éq}}^c [D]_{\text{éq}}^d}{[A]_{\text{éq}}^a [B]_{\text{éq}}^b}$$

■ La constante d'équilibre  $K$  ne dépend que de la température :

$$K = f(T) \text{ uniquement}$$

■ Le taux d'avancement à l'équilibre dépend de la valeur de la constante d'équilibre et de l'état initial du système.

### Mots-clés

- Quotient de réaction
- Constante d'équilibre
- Conductivité
- Conductivité molaire ionique

► Voir lexique page 348

## Détermination conductimétrique d'une constante d'équilibre

La conductimétrie est une méthode expérimentale bien adaptée à la détermination de la concentration molaire des ions formés par la réaction des acides avec l'eau.

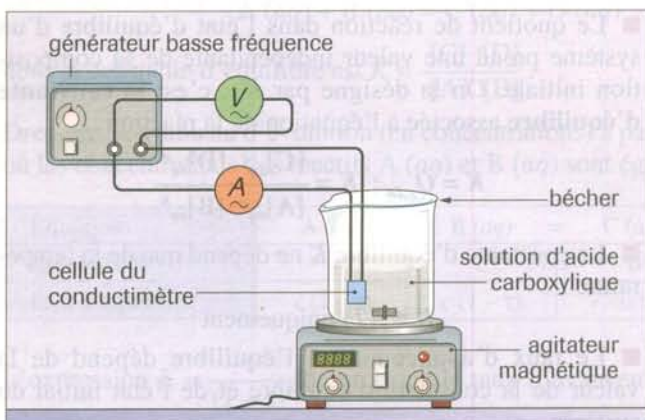
### MATÉRIEL

- Bécher de 200 mL.
- Conductimètre ou cellule conductimétrique, générateur basse fréquence et deux multimètres.
- Agitateur magnétique.
- Solutions de même concentration ( $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) d'acide éthanóïque, d'acide méthanoïque, d'acide benzoïque et de chlorure de potassium.

### RÉFLEXIONS PRÉALABLES

- Les mesures conductimétriques réalisées sur des solutions d'acides concernent-elles l'état initial ou l'état d'équilibre des systèmes étudiés ? Justifier.
- Est-il indispensable d'opérer avec de l'eau distillée ? Pourquoi ?
- Doit-on se soucier de la température ?

### SCHEMA DU MONTAGE



Mesure de la conductance d'une solution.

### Manipulation

**OBJECTIFS :** Calculer le taux d'avancement final et la constante d'équilibre de la réaction d'acides faibles avec l'eau.

- Introduire dans le bécher 100 mL de la solution d'acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ .
- Réaliser le montage du schéma ci-dessus, mesurer la tension  $U$  et l'intensité  $I$  (valeurs efficaces); en déduire la valeur de la conductance  $G$ .

- Répéter ces mesures avec la solution d'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ , puis avec la solution d'acide méthanoïque  $\text{H-COOH}$ , en ayant pris soin entre chaque mesure de rincer le bécher et la cellule avec de l'eau distillée, puis avec la nouvelle solution dont on veut mesurer la conductance.

- Compléter le tableau ci-après en calculant la conductivité  $\sigma$ .

La constante de la cellule est la quantité  $k = \frac{l}{S}$  avec :

$$\sigma (\text{S} \cdot \text{m}^{-1}) = k (\text{m}^{-1}) \times G (\text{S})$$

Déterminer la valeur de cette constante sachant qu'une solution de chlorure de potassium de concentration  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  a une conductivité de  $1,5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  (à  $25^\circ \text{C}$ ).

Solutions	acide éthanóïque	acide méthanoïque	acide benzoïque
$G$ (en S)			
$\sigma$ (en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ )			

### QUESTIONS

**1.** Écrire l'équation de la réaction d'un acide  $\text{R-COOH}$  avec l'eau et dresser le tableau d'évolution correspondant à cette transformation.

**2.** Donner le bilan en concentrations dans l'état final et exprimer le taux d'avancement en fonction de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et de la concentration  $c$ .

**3.** Compte tenu des valeurs des conductivités molaires ioniques (en  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) à la température de  $25^\circ \text{C}$  :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \times 10^{-3};$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{-COO}^-} = 4,09 \times 10^{-3};$$

$$\lambda_{\text{H-COO}^-} = 5,46 \times 10^{-3};$$

$$\lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-} = 3,23 \times 10^{-3};$$

calculer les concentrations des espèces ioniques produites dans chacune des réactions étudiées.

**4.** Calculer le taux d'avancement final de la réaction de chacun des acides étudiés avec l'eau.

**5.** Calculer la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de la réaction des trois acides avec l'eau.

Quel est l'acide dont la réaction avec l'eau est :

- la plus avancée ?

- la moins avancée ?

## L'or peut-il être oxydé ?

L'or fait partie avec le platine, l'iridium et le rhodium des *métaux nobles*, ainsi nommés car ils sont réputés inoxydables. Cette réputation est-elle vraiment sans faille ?

### DOC 1

#### Attaque de l'or par l'eau régale

L'or résiste à l'attaque des acides pris séparément. Mais le mélange comportant 3 parts d'acide chlorhydrique concentré pour une part d'acide nitrique, nommé *eau régale*, peut « dissoudre » l'or. Dans cette réaction, l'oxydant est l'ion nitrate  $\text{NO}_3^- (aq)$  qui est réduit à l'état de monoxyde d'azote  $\text{NO} (g)$ , tandis que l'or  $\text{Au} (s)$  est oxydé



Attaque d'une feuille d'or par l'eau régale.

à l'état de cation  $\text{Au}^{3+} (aq)$ . Mais la constante d'équilibre associée est extrêmement petite de sorte que l'oxydation par l'acide nitrique seul ne s'observe pas, puisqu'elle s'arrête dès que la concentration des ions  $\text{Au}^{3+} (aq)$  atteint une valeur infinitésimale. Toutefois en présence d'ions chlorure  $\text{Cl}^- (aq)$ , l'ion  $\text{Au}^{3+} (aq)$  donne une combinaison très stable,

l'ion  $\text{AuCl}_4^- (aq)$ . La constante d'équilibre associée à cette dernière réaction est très grande, ce qui favorise la formation des ions  $\text{AuCl}_4^- (aq)$ , de sorte que les ions  $\text{Au}^{3+} (aq)$  sont éliminés de la solution. L'acide nitrique peut alors continuer à oxyder le métal jusqu'à ce que tout l'or ait réagi.

#### ► QUESTIONS

1. Donner la demi-équation d'oxydoréduction du couple  $\text{NO}_3^- (aq) / \text{NO} (g)$ .
2. En déduire l'équation de la réaction d'oxydation de l'or en ion  $\text{Au}^{3+} (aq)$  par l'ion  $\text{NO}_3^- (aq)$ .
3. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre  $K_1$  associée à cette équation.
4. Écrire l'équation de la réaction de formation de l'ion  $\text{AuCl}_4^- (aq)$  et donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_2$  associée.
5. Écrire l'équation globale de l'attaque de l'or par l'eau régale conduisant à l'ion  $\text{AuCl}_4^- (aq)$ .
6. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_3$  associée à cette dernière équation. Quelle relation lie les 3 constantes  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  ?

### DOC 2

#### Comment extraire l'or d'un minerai pauvre ?

Bien que l'or soit réputé inoxydable, son oxydation par le dioxygène de l'air devient possible en présence d'ions cyanure  $\text{CN}^- (aq)$ . Ceux-ci réagissent alors avec les ions  $\text{Au}^+ (aq)$  formés pour les transformer en ions  $\text{Au}(\text{CN})_2^- (aq)$ . Pour extraire l'or d'un minerai pauvre, on fait barboter de l'air dans une suspension aqueuse du minerai broyé, en présence d'ions cyanure, en milieu basique. Le résidu est éliminé par filtration, puis on ajoute de la poudre de zinc au filtrat ; ce dernier réactif réduit l'ion  $\text{Au}(\text{CN})_2^- (aq)$  en or métal que l'on peut alors séparer par filtration.



Or natif du quartz. On trouve souvent de l'or dans les filons de quartz.

#### ► QUESTIONS

1. Écrire l'équation de la réaction d'oxydation de l'or métal en ions  $\text{Au}^+ (aq)$  par le dioxygène de l'air en milieu basique.
2. Exprimer la constante d'équilibre  $K_1$  associée à cette équation.
3. Donner l'équation de la réaction de formation de l'ion  $\text{Au}(\text{CN})_2^- (aq)$ .
4. Exprimer la constante d'équilibre  $K_2$  associée à cette deuxième équation.
5. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction conduisant à l'or métal.
6. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_3$  associée à cette dernière équation.

## ÉNONCÉ

## DÉTERMINATION D'UNE CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

On plonge la cellule d'un conductimètre ( $S = 1,0 \text{ cm}^2$ ;  $l = 1,0 \text{ cm}$ ) dans une solution d'acide méthanoïque  $\text{H-COOH}$  de concentration  $c = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On lit une conductance  $G = 3,30 \times 10^{-4} \text{ S}$ .

1. Déterminer le taux d'avancement final  $\tau$  de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.

2. Calculer la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de cette réaction.

## Données

• Conductivités molaires ioniques (en  $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ):  
 $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,50 \times 10^{-2}$ ;  $\lambda_{\text{H-COO}^-} = 5,50 \times 10^{-3}$ .

## MÉTHODE

## EXPRIMER UNE CONSTANTE D'ÉQUILIBRE EN SOLUTION AQUEUSE

- La constante d'équilibre associée à l'équation d'une réaction est la fraction qui comporte :
  - au numérateur : le produit des concentrations à l'équilibre des espèces dissoutes du second membre
  - au dénominateur : le produit des concentrations à l'équilibre des espèces dissoutes du premier membre.

Chaque concentration, exprimée en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , est affectée d'un exposant égal au nombre stœchiométrique correspondant.

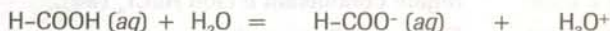
- **Exemple** : pour la réaction d'équation :  
 $a \text{ A (aq)} + b \text{ B (aq)} + n \text{ H}_2\text{O} = c \text{ C (aq)} + d \text{ D (aq)} + p \text{ S (s)}$

$$K = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

La concentration de l'eau ne figure pas dans l'expression de la constante d'équilibre. Noter également que  $S$  est un solide et qu'il n'intervient pas dans l'expression de  $K$ .

## SOLUTION

1. Écrivons l'équation de la réaction et dressons son tableau d'évolution en effectuant un bilan en quantités de matière, puis en concentrations.



BM	État initial	$n$	/	0	0
	État final	$n - x_f$	/	$x_f$	$x_f$
BC	État initial	$c$	/	0	0
	État final	$c - [\text{H}_3\text{O}^+]_f$	/	$[\text{H-COO}^- \text{ (aq)}]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_f$

Le caractère conducteur de la solution est dû aux ions  $\text{H-COO}^- \text{ (aq)}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  produits par la réaction. La conductivité de la solution est :

$$\sigma = G \times \frac{l}{S} = 3,30 \times 10^{-4} \times \frac{10^{-2}}{10^{-4}} = 3,30 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \lambda_{\text{H-COO}^-} \times [\text{H-COO}^- \text{ (aq)}]_f = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{H-COO}^-}) \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f$$

$$\text{D'où : } [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{H-COO}^-}} = \frac{3,30 \times 10^{-2}}{(3,50 + 0,55) \times 10^{-2}} = \mathbf{0,815 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}}$$

$$\text{ou } [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \mathbf{8,15 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

$$\text{Le taux d'avancement final de la réaction est : } \tau = \frac{x_f}{n} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{c} = \frac{8,15 \times 10^{-4}}{5,0 \times 10^{-3}}$$

$$\tau = \mathbf{0,163, \text{ soit } 16,3 \%}$$

2. La constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de la réaction s'écrit :

$$K = Q_{r \text{ éq}} = \frac{[\text{H-COO}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{H-COOH}]_f}$$

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{(8,15 \times 10^{-4})^2}{5,0 \times 10^{-3} - 8,15 \times 10^{-4}} ; \mathbf{K = 1,59 \times 10^{-4}}$$

## COMMENTAIRES

L'équation de la réaction s'écrit en plaçant à gauche les réactifs que l'on a mélangés; les produits formés apparaissent à droite.

Le bilan en concentrations (BC) s'obtient à partir du bilan en quantités de matière (BM) en divisant par le volume  $V$  de la solution.

Rechercher quelles sont les espèces responsables du caractère conducteur de la solution; ce sont les ions.

**Attention aux unités** : la conductivité étant en  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ , il faut exprimer  $l$  en m et  $S$  en  $\text{m}^2$ .

Tenir compte des relations entre les concentrations des ions pour réduire le nombre d'inconnues, ici  $[\text{H-COO}^- \text{ (aq)}]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f$ .

Attention, la valeur de la concentration est obtenue en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  (qui est l'unité SI de concentration).

Le taux d'avancement final est le rapport entre l'avancement final et l'avancement maximal.

Les valeurs des concentrations à prendre en compte sont les valeurs dans l'état d'équilibre, c'est-à-dire dans l'état final. Ce sont les valeurs des concentrations en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**1 Trouver les mots manquants**

- Une solution ... est une solution en présence d'un corps solide.
- Un composé peu soluble se déposant à l'état solide lors du mélange de deux solutions se nomme ...
- L'expression  $[Ag^+(aq)]_i [Cl^-(aq)]_f$  est le ... associé à la mise en solution du chlorure d'argent dans l'état ... du système.
- La ... d'une solution est l'inverse de sa résistance.

**2 Vrai ou faux ?**

- La conductance d'une colonne d'électrolyte est proportionnelle à sa longueur.
- L'unité de conductivité est le  $S \cdot m^2$ .
- La conductivité molaire ionique s'exprime en  $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ .
- Le quotient de réaction associé à la réaction d'équation :  $BaSO_4(s) = Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$  est, dans l'état final :  $Q_{r,f} = [Ba^{2+}]_f [SO_4^{2-}]_f$ .

**3 QCM**

- Le quotient de réaction associé à la réaction d'équation :  $aA(aq) + bB(aq) = cC(aq) + dD(aq)$  est, dans l'état initial du système :

$Q_{r,i} = \frac{[A]_i^a [B]_i^b}{[C]_i^c [D]_i^d}$  ;        $Q_{r,i} = \frac{[C]_i^c [D]_i^d}{[A]_i^a [B]_i^b}$

- La constante d'équilibre relative à l'équation de la réaction d'un acide HA avec l'eau s'écrit :

$K = \frac{[HA]_{\text{éq}}}{[A^-]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}}}$  ;

$K = \frac{[A^-]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}} [H_2O]_{\text{éq}}}$  ;

$K = \frac{[A^-]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$  .

- Le quotient de réaction associé à l'équation de la réaction de réduction des ions  $Cu^{2+}(aq)$  par le zinc a pour valeur, dans l'état initial :

$Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i [Cu]_i}{[Cu^{2+}]_i [Zn]_i}$  ;        $Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i}$

- Le phosphate de calcium  $Ca_3(PO_4)_2$  est un composé très peu soluble. La constante d'équilibre relative à sa mise en solution s'écrit :

$K = [PO_4^{3-}]_{\text{éq}} [Ca^{2+}]_{\text{éq}}$  ;

$K = [PO_4^{3-}]_{\text{éq}}^3 [Ca^{2+}]_{\text{éq}}^2$  ;

$K = [PO_4^{3-}]_{\text{éq}}^2 [Ca^{2+}]_{\text{éq}}^3$  .

**4 Apprendre à rédiger**

Expliquer comment une mesure conductimétrique permet de déterminer la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction de l'acide éthanóique avec l'eau.

**Quotient de réaction de réactions acido-basiques**

**5 Dans l'état initial**

On considère la réaction de l'acide benzoïque  $C_6H_5-COOH$  avec l'eau.

- Écrire l'équation de la réaction.
- Donner l'expression du quotient de réaction dans l'état initial du système.

**6 Dans l'état final**

On ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution d'éthanoate de sodium.

- Écrire l'équation de la réaction qui se produit.
- Exprimer le quotient de réaction dans l'état final du système.

**7 Réaction ionique**

On ajoute une solution de soude  $[Na^+(aq) + HO^-(aq)]$  à une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium  $[Na^+(aq) + HCO_3^-(aq)]$ .

- Écrire l'équation de la réaction qui se produit.
- Donner l'expression du quotient de réaction dans l'état initial du système.

**8 Réaction entre molécules**

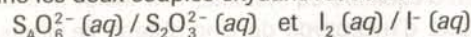
On fait réagir une solution d'acide fluorhydrique HF avec une solution d'ammoniac.

- Quel type de réaction observe-t-on ?
- En donner l'équation.
- Donner l'expression littérale du quotient de réaction.

**Quotient de réaction de réactions d'oxydoréduction**

**9 Réduction du diiode**

On donne les deux couples oxydant/réducteur :



- Écrire l'équation de la réaction de réduction du diiode par l'ion thiosulfate  $S_2O_3^{2-}(aq)$ .
- Donner l'expression du quotient de réaction dans un état quelconque du système.

**10 Réaction de titrage**

On peut titrer une solution d'ion fer (II) au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium. Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont  $Fe^{3+}(aq) / Fe^{2+}(aq)$  et  $MnO_4^-(aq) / Mn^{2+}(aq)$  lorsqu'on opère en milieu acide.

- Donner l'équation de la réaction d'oxydoréduction correspondant à ce titrage.
- Exprimer le quotient de réaction dans l'état final du système.

**11 • Oxydation de l'aluminium**

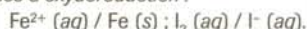
- a. Écrire l'équation de la réaction d'oxydation de l'aluminium par l'ion cuivre (II).  
 b. Donner l'expression du quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système.

**12 • Oxydation du fer**

Le fer métal plongé dans une solution de diiode  $I_2$  subit une oxydation qui conduit à des ions fer (II) en solution  $Fe^{2+} (aq)$ .

- a. Écrire l'équation de cette réaction d'oxydoréduction.  
 b. Donner l'expression du quotient de réaction dans l'état final du système.

**DONNÉES :** couples d'oxydoréduction :



## Quotient de réaction de réactions de précipitation

**13 • Un précipité blanc**

Le fluorure de baryum  $BaF_2$  est un composé ionique très peu soluble.

- a. Écrire l'équation de la mise en solution de ce composé.  
 b. Exprimer le quotient de réaction dans l'état initial du système.

**14 • L'un est vert, l'autre est rouille**

Les ions fer (II) et fer (III) se caractérisent par les précipités d'hydroxyde de fer (II) et de fer (III), respectivement vert et rouille, donnés par leurs solutions lorsqu'on y ajoute de la soude.

- a. Donner l'équation des réactions correspondantes.  
 b. Exprimer, pour chacune d'elles, le quotient de réaction associé dans l'état initial du système.

**15 • Disparition d'un précipité**

Les ions zinc peuvent être caractérisés par un précipité blanc d'hydroxyde de zinc  $Zn(OH)_2 (s)$  qui se produit lorsqu'on ajoute une solution d'hydroxyde de sodium à une solution contenant des ions  $Zn^{2+} (aq)$ .

- a. Écrire l'équation de la réaction correspondante.  
 b. Exprimer le quotient de réaction associé à cette équation dans l'état d'équilibre du système.

Le précipité d'hydroxyde de zinc obtenu se dissout lorsqu'on ajoute à la solution précédente une solution concentrée de soude; il se forme alors l'ion  $[Zn(OH)_4]^{2-} (aq)$ .

- c. Donner l'équation de la réaction correspondant à cette transformation.  
 d. Exprimer le quotient de réaction associé à cette équation dans l'état final du système.

**16 Exercice de correction**

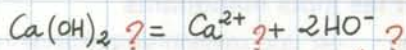
Lire l'énoncé, puis la solution annotée d'un élève. Rédiger une correction détaillée de l'exercice.

**Énoncé**

Écrire l'équation de la réaction de mise en solution de l'hydroxyde de calcium  $Ca(OH)_2$  et donner l'expression de la constante d'équilibre qui lui est associée.

**Solution annotée d'un élève**

La mise en solution a pour équation



Incomplet : préciser l'état (s) ou (aq).

La constante d'équilibre associée est :

$$K = \frac{[Ca^{2+}] \times [HO^-]^2}{[Ca(OH)_2]}$$

Faux : oubli d'un exposant et présence d'un solide.

## PROBLÈMES DE SYNTHÈSE

**17 • L'« insolubilité » du sulfate de baryum**

La solubilité du sulfate de baryum  $BaSO_4$  vaut :

$$s = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ à } 25^\circ \text{C}$$

- a. Donner l'équation de la réaction de mise en solution du sulfate de baryum.  
 b. Exprimer la constante d'équilibre associée à cette équation.  
 c. Calculer la valeur de la constante d'équilibre à  $25^\circ \text{C}$ .

**18 • Comment diminuer une solubilité ?**

La solubilité du chlorure d'argent  $AgCl$  dans l'eau à  $25^\circ \text{C}$  est  $s = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- a. Écrire l'équation de la mise en solution du chlorure d'argent.  
 b. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K$  associée à cette équation.  
 c. Calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K$ .  
 d. Expliquer ce qui se passe lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'une solution concentrée de chlorure de sodium à une solution saturée de chlorure d'argent.  
 e. Déterminer la solubilité du chlorure d'argent dans une solution de chlorure de sodium de concentration  $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**19 • Une autre caractérisation des ions fer (III)**

On peut caractériser les ions fer (III),  $Fe^{3+} (aq)$ , par la coloration rouge sang de l'ion  $FeSCN^{2+} (aq)$  que l'on obtient lorsqu'on ajoute une solution de thiocyanate de potassium  $KSCN$  à une solution d'ions fer (III).

- a. Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation.  
 b. Exprimer la constante d'équilibre  $K$  associée à cette équation.  
 c. On ajoute à 100 mL d'une solution d'ions  $Fe^{3+} (aq)$  de concentration molaire  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $10^{-3} \text{ mol}$  d'ions  $SCN^- (aq)$  (sans variation sensible du volume). Déterminer la quantité d'ions  $Fe^{3+} (aq)$  de la solution dans l'état d'équilibre sachant que  $K = 160$ .

**20 •• Détermination pH-métrique d'une constante d'équilibre**

Une solution d'acide méthanoïque de concentration molaire  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  a un pH égal à 2,9 à 25 °C.

- Donner l'équation de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.
- Montrer que la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau n'est pas totale.
- Calculer le quotient de réaction associé à l'équation de cette réaction dans l'état d'équilibre du système.
- En déduire la valeur de la constante d'équilibre associée à cette équation.

**Détermination conductimétrique de constantes d'équilibre**

**21 • Acide benzoïque**

La cellule d'un conductimètre ( $S = 1,0 \text{ cm}^2$ ,  $l = 1,0 \text{ cm}$ ) plongée dans une solution d'acide benzoïque de concentration  $c = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  indique une conductance :

$$G = 2,03 \times 10^{-4} \text{ S.}$$

- Écrire l'équation de la réaction qui a lieu dans cette solution.
- Déterminer la concentration des espèces ioniques mises en jeu dans cette réaction.
- Calculer le taux d'avancement final de cette réaction.
- Calculer la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de cette réaction.

**DONNÉES**

• Conductivités molaires ioniques (en  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  
 $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,50 \times 10^{-2}$  ;  $\lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} = 3,23 \times 10^{-3}$ .

**22 •• Acide monochloroacétique**

La conductivité d'une solution d'acide monochloroacétique  $\text{ClCH}_2\text{-COOH}$  de concentration molaire  $c = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est égale à  $0,286 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ .

- Écrire l'équation de la réaction de l'acide monochloroacétique avec l'eau.
- Calculer les concentrations molaires des ions produits par cette réaction.
- En déduire son taux d'avancement.
- Exprimer et calculer la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction.

**DONNÉES**

• Conductivités molaires ioniques (en  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  
 $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,5 \times 10^{-2}$  ;  $\lambda_{\text{ClCH}_2\text{-COO}^-} = 4,0 \times 10^{-3}$ .

**23 •• Solubilité du sulfate d'argent**

La conductivité d'une solution concentrée de sulfate d'argent  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  vaut  $\sigma = 4,49 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  à 25 °C.

- Écrire l'équation de la réaction de mise en solution du sulfate d'argent.
- Exprimer la conductivité de la solution en fonction de la solubilité  $s$  du sulfate d'argent.
- Calculer la valeur de  $s$  à 25 °C.

d. Exprimer la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de la réaction de mise en solution du sulfate d'argent en fonction de  $s$ .

e. Calculer la valeur de  $K$  à 25 °C.

**DONNÉES**

• Conductivités molaires ioniques (en  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  
 $\lambda_{\text{Ag}^+} = 6,20 \times 10^{-3}$  ;  $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,60 \times 10^{-2}$ .

**24 • Taux d'avancement et dilution**

On détermine la conductivité de solutions d'acide fluorhydrique de diverses concentrations  $c$ .

Les résultats sont donnés au tableau suivant :

$c \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$\sigma \text{ (S} \cdot \text{m}^{-1}\text{)}$	$9,00 \times 10^{-2}$	$2,185 \times 10^{-2}$	$3,567 \times 10^{-3}$

- Écrire l'équation de la réaction du fluorure d'hydrogène HF avec l'eau.
- Déterminer la concentration effective des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{F}^-$  ( $aq$ ) de ces diverses solutions.
- Montrer que le quotient de réaction dans l'état d'équilibre associé à l'équation de la réaction étudiée ne dépend pas de la concentration de la solution.
- Calculer le taux d'avancement de la réaction du fluorure d'hydrogène avec l'eau pour chacune des solutions.
- Comment varie ce taux d'avancement avec la dilution de la solution ?

**DONNÉES**

• Conductivités molaires ioniques (en  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  
 $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,50 \times 10^{-2}$  ;  $\lambda_{\text{F}^-} = 5,54 \times 10^{-3}$

**25 •• Caractérisation du dioxyde de carbone**

**1. L'eau de chaux**

L'eau de chaux est une solution concentrée d'hydroxyde de calcium  $\text{Ca(OH)}_2$  dont la solubilité à 25 °C est :

$$s = 1,16 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Écrire l'équation de la mise en solution de l'hydroxyde de calcium.
- Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_1$  associée à cette équation en fonction des valeurs des concentrations molaires dans l'état d'équilibre.
- Exprimer  $K_1$  en fonction de  $s$ .
- Calculer la valeur de  $K_1$  à la température de 25 °C.

**2. Réaction avec le dioxyde de carbone**

Dans 1,0 L d'eau de chaux, on fait barboter un courant gazeux de dioxyde de carbone.

- Quelles réactions acido-basiques successives se produisent dans la solution ? En donner les équations.
- La constante d'équilibre associée à l'équation de la mise en solution du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  a pour valeur, à 25 °C,  $K_2 = 4,0 \times 10^{-9}$ .

Écrire l'équation de cette réaction et donner l'expression de  $K_2$  en fonction de la valeur des concentrations molaires des espèces mises en jeu.

- Quelle quantité minimale de dioxyde de carbone faut-il dissoudre dans la solution étudiée pour observer un début de précipitation de carbonate de calcium ? Commenter ce résultat.

## POUR ALLER PLUS LOIN

**26** •• Un précipité amphotère

**BAL** L'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  est un solide blanc d'aspect gélatineux qui se forme lorsqu'on ajoute une solution de soude à une solution contenant des ions  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ .

Ce précipité, qui possède la propriété de se dissoudre dans un excès de soude du fait de sa transformation en ions  $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{aq})$ , est dit amphotère.

Ces réactions sont mises à profit pour caractériser les ions  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ .

- Écrire l'équation de la réaction de mise en solution du solide  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .
- Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_1$  associée à cette équation.
- Calculer cette constante  $K_1$  sachant que la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium est  $s = 2,5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ .
- Écrire l'équation de la réaction traduisant la disparition du solide  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en présence d'un excès d'ions hydroxyde et donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_2$  qui lui est associée.
- Connaissant la valeur de  $K_2$  à  $25^\circ\text{C}$  ( $K_2 = 40$ ), en déduire la valeur de la constante d'équilibre  $K_3$  relative à l'équation de la réaction de formation directe de l'ion  $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{aq})$  à partir de l'ion  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ .

**27** •• Le chlorure d'argent est soluble dans une solution d'ammoniac

**1. a.** Écrire l'équation (1) de la réaction de mise en solution du chlorure d'argent.

**b.** Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_1$  associée à cette équation.

**c.** Sachant que  $K_1 = 2 \times 10^{-10}$  à  $25^\circ\text{C}$ , déterminer, en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la quantité maximale de chlorure d'argent que l'on peut dissoudre dans 1,0 L d'eau à cette température.

**d.** On place 2,0 mg de chlorure d'argent dans 1,0 L d'eau. Observe-t-on sa dissolution complète ?

**2.** On place 2,0 g de chlorure d'argent dans 1,0 L d'eau et on fait barboter dans cette suspension de l'ammoniac jusqu'à ce que la solution en ait absorbée 1,0 mol (sans variation sensible du volume).

On observe la disparition totale du solide en suspension.

**a.** Interpréter le phénomène sachant que l'ammoniac forme avec l'ion  $\text{Ag}^+ (\text{aq})$  une combinaison très soluble (nommée complexe) de formule  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ (\text{aq})$ .

**b.** Écrire l'équation (2) de la réaction de formation de ce complexe.

**c.** Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_2$  associée à cette équation.

**d.** Cette constante a pour valeur  $K_2 = 2,5 \times 10^7$  à  $25^\circ\text{C}$ . Que peut-on dire de la transformation correspondante ?

**e.** Quelle est, pratiquement, la valeur de la concentration en complexe à l'équilibre ? En déduire la valeur de la concentration des ions  $\text{Ag}^+ (\text{aq})$  restants dans la solution.

**f.** Calculer alors la valeur du quotient de réaction associé à l'équation (1) et montrer que, dans ces conditions, l'état d'équilibre correspondant ne peut être réalisé. Conclure.

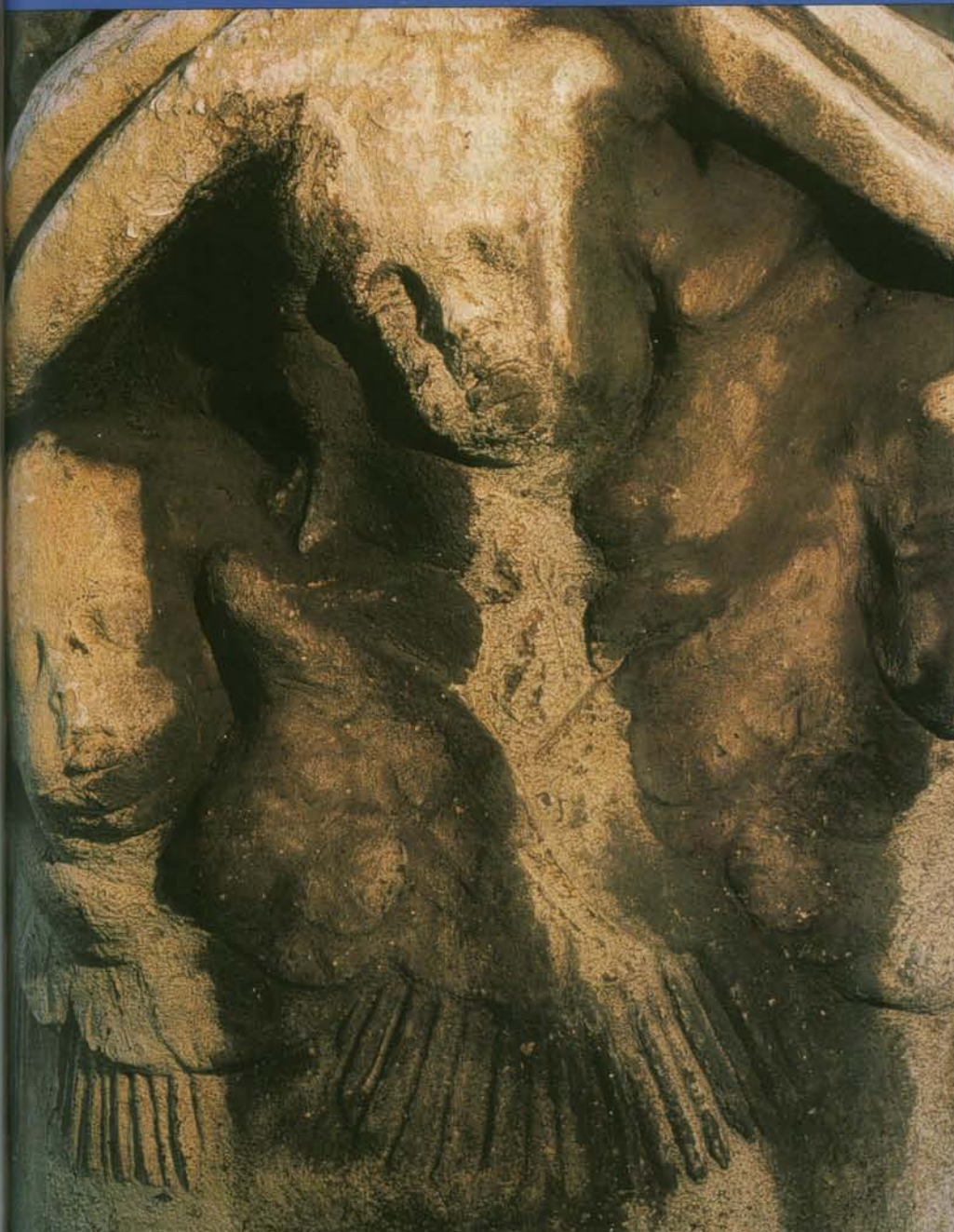
# Transformations associées à des réactions acido-basiques

## OBJECTIFS

- Savoir que  $K_e$  est la constante d'équilibre associée à l'autoprotolyse de l'eau.
- Définir la constante d'acidité  $K_A$  d'un couple acide/base.
- Déduire la valeur du pH de la concentration des ions oxonium ou hydroxyde.
- Déterminer la constante d'équilibre d'une réaction acido-basique.
- Déterminer l'espèce prédominante d'un couple acide/base.

## PLAN DU COURS

- 1 Autoprotolyse de l'eau
- 2 Constante d'acidité  $K_A$  ;  $pK_A$
- 3 Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique
- 4 Diagramme de prédominance. Distribution des espèces acido-basiques



Dégâts causés par les pluies acides à des statues. Par les acides forts qu'elles contiennent les pluies acides causent de nombreux dommages à l'environnement.

► Comment distingue-t-on les acides forts des acides faibles ?

**La théorie de Brönsted** est basée sur les équilibres existant entre les acides et les bases conjugués. Toute solution d'un acide ou d'une base contient les deux espèces conjuguées. Mais dans quelle proportion ? Cela dépend de l'aptitude de l'acide à céder son proton et de celle d'une base à le capter. Comment mesurer cette aptitude ? C'est le rôle de la *constante d'acidité*.

### ACTIVITÉ 1

#### Détermination de pH

► À l'aide d'une touche au papier indicateur de pH, déterminer le pH de solutions de divers produits d'usage domestique ou de boissons.

**Produits d'entretien :** produit pour nettoyer les vitres, déboucheur de canalisations de lavabos, décapant pour fours, détartrant pour cafetières, pour WC.

**Boissons :** jus d'orange, de citron, de pamplemousse, de tomate ; bière, vin blanc, vin rouge.

**Sécurité :** les acides et bases concentrés sont des produits dangereux.

■ Pour les manipuler, s'équiper de gants et lunettes de protection.

► Quels sont les produits dangereux dans la liste ci-dessus ?

### ACTIVITÉ 2

#### Quel est le meilleur donneur de protons ?

**A. Étude de la solubilité et de la nature acido-basique**

– de l'acide benzoïque :

■ Dans un erlenmeyer contenant 100 mL d'eau, placer 500 mg d'acide benzoïque.

Agiter et prendre le pH de la solution à l'aide d'un papier indicateur de pH.

► Écrire la réaction rendant compte du pH de la solution.

– du benzoate de sodium :

■ Placer 1,0 g de ce solide dans un erlenmeyer contenant 100 mL d'eau. Agiter et prendre le pH de la solution.

► Écrire la réaction rendant compte du pH de la solution.

**B. Des acides méthanoïque et éthanoïque, quel est le meilleur donneur de protons ?**

■ Dans un erlenmeyer A, dissoudre 1,0 g de benzoate de sodium dans 100 mL d'eau distillée ; répéter la même opération dans un erlenmeyer B.

À l'erenmeyer A, ajouter, à l'aide d'une burette (ou d'une pipette graduée de 10 mL), 7,0 mL d'acide méthanoïque de concentration molaire  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

À l'erenmeyer B, ajouter, de la même façon, 7,0 mL d'acide éthanoïque de concentration molaire  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



Réaction entre l'acide méthanoïque et le benzoate de sodium.

► **1. Qu'observe-t-on dans les deux erlenmeyers ?**

► **2. Écrire, dans chaque cas, l'équation de la réaction effectuée.**

► **3. Comparer les taux d'avancement de ces deux réactions.**

► **4. Comparer l'aptitude de l'acide méthanoïque et de l'acide éthanoïque à transférer leur proton à l'ion benzoate.**

#### CHIMIE ET VIE PRATIQUE

■ Les solutions fortement acides et fortement basiques doivent être manipulées avec les plus grandes précautions. C'est le cas des déboucheurs de canalisation (à base de soude), des détartrants (à base d'acide), de l'électrolyte des batteries d'automobiles...

Pour les manipuler, il faut s'équiper de gants et de lunettes de protection.

#### L'ÉNIGME DU CHAPITRE

**Le pouvoir désinfectant** de l'eau de Javel est dû à l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$  (aq) qui possède une action bactéricide. Pourquoi doit-on ajouter de l'acide sulfurique à l'eau des piscines désinfectées à l'eau de Javel ?

# 1 Autoprotolyse de l'eau

## 1.1. Le pH de l'eau pure

Le pH de l'eau pure ne peut être mesuré que dans des laboratoires spécialisés : il est égal à 7,0 à la température de 25 °C. C'est cette valeur qui a été prise comme référence d'un milieu neutre (fig. 1).

Dans l'eau pure, à 25 °C, la concentration des ions oxonium est donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

## 1.2. Autoprotolyse de l'eau

D'où proviennent les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents en très faible quantité dans l'eau pure ( $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) ?

Ils ne peuvent provenir que des molécules d'eau et sont nécessairement accompagnés d'anions, puisque l'eau est électriquement neutre. Or un ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  provient de la fixation d'un proton sur une molécule d'eau ; ce proton a donc été arraché à une autre molécule d'eau, ce qui engendre un ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  (aq). La réaction conduisant à la présence d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  (aq) dans l'eau pure peut donc s'écrire :



Il s'agit d'un transfert de protons d'une molécule d'eau à une autre. Cette réaction acido-basique porte le nom d'**autoprotolyse** de l'eau. On voit qu'elle produit autant d'ions  $\text{HO}^-$  (aq) que d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ; dans l'eau pure à 25 °C :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^- \text{ (aq)}] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Puisque la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  est très petite, la réaction d'autoprotolyse de l'eau est très peu avancée.

Calculons son taux d'avancement en raisonnant sur 1,0 L d'eau, qui contient

$$\text{une quantité d'eau : } n = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1\,000}{18} = 55,5 \text{ mol.}$$

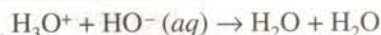
Le tableau d'évolution ci-dessous montre que :

$$x_{\text{max}} = \frac{n}{2} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{x_f}{n/2} = \frac{1,0 \times 10^{-7}}{55,5/2} = 3,6 \times 10^{-9}$$

Équation	$2 \text{H}_2\text{O}$	=	$\text{H}_3\text{O}^+$	+	$\text{HO}^- \text{ (aq)}$
État initial (mol)	$n$		0		0
État final (mol)	$n - 2x_f$		$x_f$		$x_f$

## 1.3. Le produit ionique de l'eau

La réaction d'autoprotolyse de l'eau est une réaction susceptible de se faire dans les deux sens. Ainsi, lorsqu'on ajoute une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) à une solution d'acide chlorhydrique, on constate que le pH augmente (fig. 2), ce qui traduit la disparition d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , consommés par la réaction d'équation :



La réaction d'autoprotolyse de l'eau conduit à un état d'équilibre ; on écrit son équation :



À l'équation de cette réaction est donc associée une constante d'équilibre que l'on désigne par  $K_e$  et que l'on nomme **produit ionique de l'eau**.

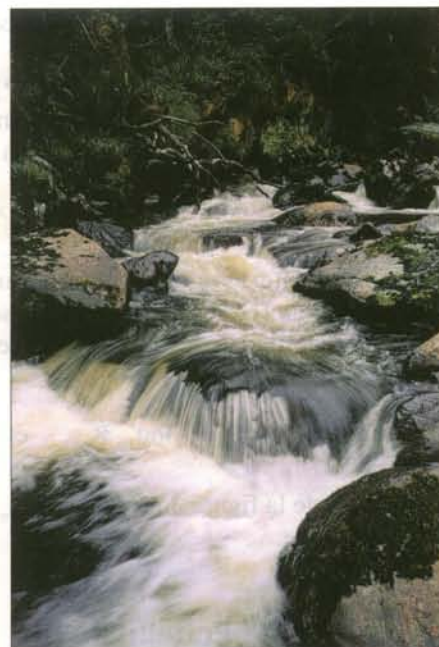


Fig. 1 L'eau de ce torrent est-elle de l'eau pure ?

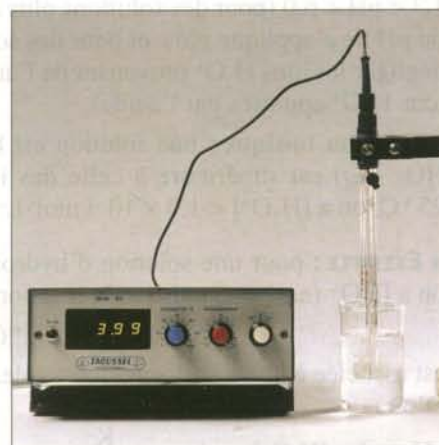


Fig. 2 Dispositif expérimental pour étudier la variation du pH de la solution d'acide chlorhydrique en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté.

**Le produit ionique de l'eau est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau :**

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

Cette constante ne dépend pas des concentrations initiales, mais uniquement de la température.

Comme dans l'eau pure, à 25 °C,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^- (aq)] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$  et puisque  $K_e$  ne dépend pas de l'état initial du système, on a donc **pour toute solution aqueuse**, à la température de 25 °C :

$$K_e = 1,0 \times 10^{-14}$$

Cette constante  $K_e$  s'exprime sans unité, mais dans son expression les concentrations  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{HO}^- (aq)]$  sont les concentrations à l'équilibre exprimées en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Comme pour le pH, on lui associe la grandeur  $\text{p}K_e$  par la formule :

$$\text{p}K_e = -\log_{10} K_e \quad \text{et} \quad \text{p}K_e = 14 \quad \text{à} \quad 25 \text{ °C}$$

Le tableau de la figure 3 montre que  $K_e$  croît (et donc que  $\text{p}K_e$  décroît) avec la température.

### 1.4. Échelle de pH

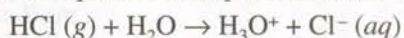
En pratique, le pH des solutions aqueuses est compris entre 0 et 14. Suivant la valeur du pH, on distingue des solutions neutres, acides ou basiques (fig. 4).

- **Solution neutre :** une solution est neutre si les concentrations des ions oxonium et des ions hydroxyde sont égales. À la température de 25 °C, on aura donc  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^- (aq)] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , soit  $\text{pH} = 7,0$ .

De façon plus générale, un milieu neutre présente un pH égal à  $1/2 \text{ p}K_e$ .

- **Solution acide :** dans une solution acide  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^- (aq)]$ . Pour de telles solutions, on a  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et donc  $\text{pH} < 7,0$  à 25 °C.

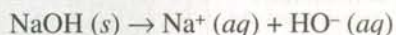
- **EXEMPLE :** une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c$  a un pH égal à  $-\log c$  puisque la mise en solution du chlorure d'hydrogène est une transformation totale qui se traduit par la réaction d'équation :



Cette relation est valable pour des concentrations comprises entre  $5,0 \times 10^{-2}$  et  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (dites concentrations usuelles), ce qui correspond à  $1,3 < \text{pH} < 6,0$  (pour des solutions plus concentrées, la formule de définition du pH ne s'applique plus, et pour des solutions plus diluées, on ne peut plus négliger les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de l'autoprotolyse de l'eau par rapport aux ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  apportés par l'acide).

- **Solution basique :** une solution est basique si la concentration des ions  $\text{HO}^- (aq)$  est supérieure à celle des ions oxonium. À la température de 25 °C, on a  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et donc  $\text{pH} > 7,0$ .

- **EXEMPLE :** pour une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c$ , on a  $[\text{HO}^- (aq)] = c$ , puisque la réaction d'équation :



est associée à une transformation totale.

D'où :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{[\text{HO}^- (aq)]} = -\log K_e + \log [\text{HO}^- (aq)] = \text{p}K_e + \log c$$

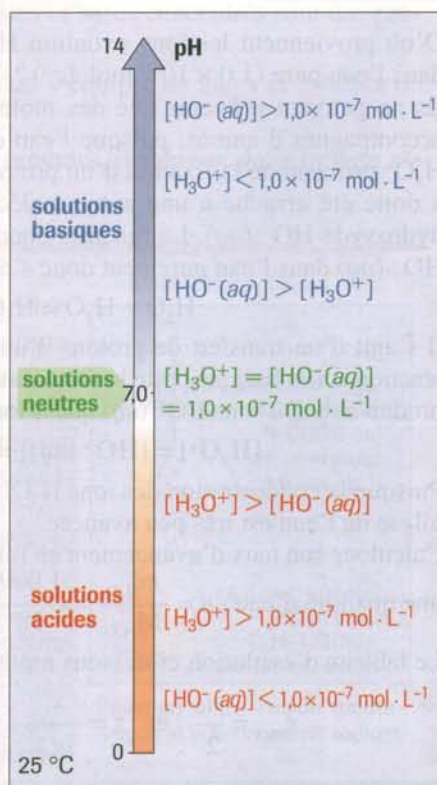
soit  $\text{pH} = 14 + \log c$ .

- Le tableau de la figure 5 donne le pH de quelques milieux usuels.

Température	$K_e$	$\text{p}K_e$
0 °C	$1,1 \times 10^{-15}$	≈15,0
25 °C	$1,0 \times 10^{-14}$	14,0
40 °C	$3,0 \times 10^{-14}$	13,5
60 °C	$1,0 \times 10^{-13}$	13,0
80 °C	$2,5 \times 10^{-13}$	12,6
100 °C	$5,5 \times 10^{-13}$	12,3

**FIG. 3** Variations de  $K_e$  et de  $\text{p}K_e$  avec la température.

► Voir exercices nos 6 et 7, page 142



**FIG. 4** Solutions acides, neutres ou basiques.

Eau de mer	8,0
Sang	7,35
Salive	7,0
Lait	6,8
Eau Perrier	6,0
Urine	6,0
Bière	4,5
Jus de tomate	4,2
Jus d'orange	3,5
Vin	3,5
Jus de citron	2,2
Suc gastrique	2,0

**FIG. 5** Valeurs moyennes du pH de quelques milieux biologiques et de quelques boissons.

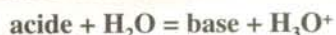
## 2 Constante d'acidité $K_A$ ; $pK_A$

### 2.1. Définitions et exemples

#### Définitions

La constante d'acidité  $K_A$  est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'un acide avec l'eau.

Cette réaction est une réaction acido-basique au cours de laquelle l'acide se transforme en sa base conjuguée en transférant un proton à une molécule d'eau. L'équation générale s'écrit donc :



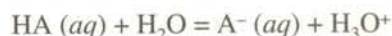
Et la constante d'équilibre associée :  $K_A = \frac{[\text{base}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]}$ .

Les concentrations sont les concentrations à l'équilibre.

On définit la grandeur  $pK_A$  par la relation :

$$pK_A = -\log_{10} K_A \quad \text{ou} \quad K_A = 10^{-pK_A}$$

• Pour un couple acide/base représenté par  $\text{HA} (aq) / \text{A}^- (aq)$ , l'équation précédente s'écrit :



et la constante d'acidité est :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

■ **EXEMPLE :** la constante d'acidité du couple acide benzoïque/ion benzoate,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} (aq) / \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^- (aq)$ , a pour expression :

$$K_A = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}]}$$

À 25 °C,  $K_A = 6,3 \times 10^{-5}$  et  $pK_A = 4,2$ .

• Si le couple s'écrit  $\text{BH}^+ (aq) / \text{B} (aq)$ , la réaction de l'acide avec l'eau a pour équation :  $\text{BH}^+ (aq) + \text{H}_2\text{O} = \text{B} (aq) + \text{H}_3\text{O}^+$

et la constante d'acidité est :  $K_A = \frac{[\text{B}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}$ .

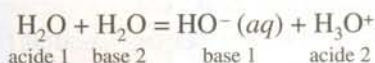
■ **EXEMPLE :** la constante d'acidité du couple ion ammonium/ammoniac,  $\text{NH}_4^+ (aq) / \text{NH}_3 (aq)$  a pour expression :

$$K_A = \frac{[\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

À 25 °C,  $K_A = 1,6 \times 10^{-5}$  et  $pK_A = 4,8$ .

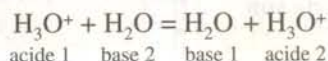
#### • Cas des couples de l'eau

– Couple  $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^- (aq)$  [ $\text{H}_2\text{O}$  est l'acide du couple] : la constante d'équilibre associée à l'équation :



est :  $K_A = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HO}^-] = K_e = 1,0 \times 10^{-14}$  à 25 °C et  $pK_A = 14$ .

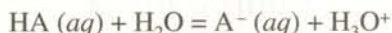
– Couple  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O}$  est la base du couple) : la constante d'équilibre associée à l'équation :



est :  $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1$ , soit  $pK_A = 0$ .

• Cas des acides forts

On considère que la réaction des acides forts avec l'eau est une réaction totale selon l'équation :



Il en résulte que la forme HA (aq) de ces acides n'est pas détectable dans l'eau, mais sa concentration n'est pas rigoureusement égale à 0, de sorte que  $K_A$  n'est pas infiniment grand. Ainsi pour le couple HCl (aq) / Cl<sup>-</sup> (aq),  $K_A = 1,0 \times 10^7$  et  $pK_A = -7,0$ .

**2.2. Comparaison du comportement en solution des acides entre eux et des bases entre elles**

**A Cas des acides**

• Force relative de deux acides

Un acide est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement un proton. Pour une concentration donnée, la solution aqueuse d'un acide contient davantage d'ions oxonium que celle d'un acide moins fort ; cela signifie que le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est plus grand.

**Un acide A<sub>1</sub> est plus fort que l'acide A<sub>2</sub> si, à concentration égale, le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est plus grand ( $\tau_1 > \tau_2$ ).**

• Comparaison du pH de solutions d'acides

Pour comparer la force de deux acides, il suffit de comparer le pH de solutions de même concentration de ces acides. La solution de l'acide le plus fort a le pH le plus petit puisque  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  varie en sens inverse de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .

■ **EXEMPLE :** considérons trois solutions de même concentration molaire  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , des trois acides suivants : acide méthanoïque (H-COOH), acide éthanoïque (CH<sub>3</sub>-COOH) et acide chlorhydrique (solution de chlorure d'hydrogène HCl). Elles ont respectivement pour pH les valeurs 2,9 ; 3,4 et 2. Ces trois acides se rangent dans l'ordre décroissant de leur force selon :



■ **REMARQUE :** pour l'acide chlorhydrique,  $\text{pH} = -\log c$ , puisque le taux d'avancement de la réaction de HCl (g) avec l'eau est égal à 1. Les autres acides sont des acides faibles, ils ont un pH supérieur à  $-\log c$ , puisque le taux d'avancement  $\tau$  étant inférieur à 1, on a  $[\text{H}_3\text{O}^+] < c$ .

• Comparaison des constantes d'acidité

Établissons le tableau d'évolution des concentrations lors de la réaction d'un acide A (aq) avec l'eau (fig. 6).

$$[\text{A} (aq)]_i = c ; [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{B} (aq)] = \frac{x_f}{V} = \frac{x_{\text{max}} \tau}{V} = c\tau \quad \text{car } x_{\text{max}} = cV$$

$$[\text{A} (aq)]_f = \frac{n - x_f}{V} = c - c\tau = c(1 - \tau)$$

La constante d'équilibre associée à cette équation est :

$$K_A = \frac{[\text{B}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}]} = \frac{(c\tau)^2}{c(1 - \tau)} = \frac{c\tau^2}{1 - \tau}$$

On vérifie facilement que  $K_A$  est fonction croissante de  $\tau$ .

Donc, si  $\tau_1 > \tau_2$ , on a  $K_{A_1} > K_{A_2}$  et donc  $\text{p}K_{A_1} < \text{p}K_{A_2}$ , puisque la grandeur  $\text{p}K_A = -\log K_A$  varie en sens inverse de  $K_A$ .

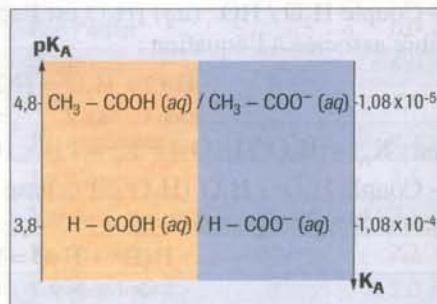
**Un acide est d'autant plus fort que la constante d'acidité  $K_A$  de son couple est plus grande et donc que son  $\text{p}K_A$  est plus petit.**

■ **EXEMPLE :** l'acide méthanoïque H-COOH ( $K_A = 1,8 \times 10^{-4}$  ;  $\text{p}K_A = 3,8$ ) est plus fort que l'acide éthanoïque CH<sub>3</sub>-COOH ( $K_A = 1,8 \times 10^{-5}$  ;  $\text{p}K_A = 4,8$ ) (fig. 7).

► Voir exercices n<sup>os</sup> 3 et 16, pages 142 et 144

Équation	État initial	État final
A (aq)	c	c(1 - τ)
+ H <sub>2</sub> O	-	-
= B (aq)	0	cτ
+ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0	cτ

**FIG. 6** Bilan de concentrations de la réaction d'un acide avec l'eau.



**FIG. 7** L'acide méthanoïque H-COOH est plus fort que l'acide éthanoïque CH<sub>3</sub>-COOH.

## B Cas des bases

### • Force relative de deux bases

La force d'une base est directement liée à son aptitude à fixer un proton ; l'introduction d'une base en solution aqueuse se traduit donc par une diminution de la concentration des ions oxonium et par une augmentation de la concentration des ions hydroxyde puisque le produit ionique de l'eau  $[H_3O^+][HO^-] = K_e$  demeure constant.

Une base est d'autant plus forte que la concentration des ions hydroxyde d'une solution de concentration  $c$  donnée est plus élevée et donc que le taux d'avancement de la réaction de la base avec l'eau est plus grand.

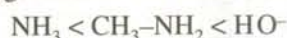
**Une base  $B_1$  est plus forte qu'une base  $B_2$  si, à concentration égale, le taux d'avancement de sa réaction avec l'eau est plus grand ( $\tau_1 > \tau_2$ ).**

### • Comparaison du pH de solutions basiques

Pour comparer la force relative de deux bases, on mesure le pH de solutions de ces deux bases ayant la **même concentration**. La solution de la base la plus forte (où la concentration des ions  $HO^- (aq)$  est la plus grande) présente le pH le plus grand.

■ **EXEMPLE :** le tableau de la figure 8 donne le pH de solutions de trois bases de même concentration  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Les bases étudiées se rangent selon leur force croissante dans l'ordre :



Pour l'hydroxyde de sodium, le taux d'avancement de la réaction est égal à 1, de sorte que  $[HO^- (aq)] = c$  et  $[H_3O^+] = K_e / c$ , d'où  $pH = 14 + \log_{10} c$ .

Pour les deux autres bases,  $[HO^- (aq)] < c$  conduit à  $[H_3O^+] > K_e / c$ , soit  $\log [H_3O^+] > \log_{10} K_e - \log_{10} c$ , et donc  $pH < 14 + \log_{10} c$ .

### • Comparaison des constantes d'acidité

Le tableau d'évolution des concentrations lors de la réaction d'une base  $B (aq)$  avec l'eau est représenté figure 9.

La constante d'équilibre associée à cette équation est  $K = \frac{[A][HO^-]}{[B]}$ .

En multipliant numérateur et dénominateur de cette fraction par  $[H_3O^+]$ , on obtient :  $K = \frac{[A] \times [HO^-][H_3O^+]}{[B][H_3O^+]} = \frac{K_e}{K_A}$

puisque  $\frac{[A]}{[B][H_3O^+]}$  est l'inverse de la constante d'acidité  $K_A$  du couple

$A (aq) / B (aq)$ .

La constante d'équilibre  $K$  s'exprime en fonction du taux d'avancement :

$$K = \frac{(c\tau)^2}{c(1-\tau)} = \frac{c\tau^2}{1-\tau}$$

$K$  est fonction croissante de  $\tau$ .

Si l'on compare les réactions avec l'eau de deux bases  $B_1$  et  $B_2$  telles que le taux d'avancement  $\tau_1 > \tau_2$  (c'est-à-dire que la base  $B_1$  est plus forte que la base  $B_2$ ), on a  $K_1 > K_2$  soit  $K_e / K_{A_1} > K_e / K_{A_2}$ , d'où  $1 / K_{A_1} > 1 / K_{A_2}$  et donc  $K_{A_1} < K_{A_2}$  (fig. 10).

**Une base est d'autant plus forte que la constante d'acidité de son couple est plus petite et donc que le  $pK_A$  correspondant est plus grand.**

Plus le  $pK_A$  d'un couple acide/base est petit, plus l'acide du couple est fort et plus la base conjuguée est faible.

Base	pH
ammoniac $NH_3$	10,6
méthylamine $CH_3-NH_2$	11,3
hydroxyde de sodium $Na^+ (aq) + HO^- (aq)$	12

Fig. 8 pH de solutions basiques de même concentration.

Équation	État initial	État final
$B (aq)$	$c$	$c(1-\tau)$
$+ H_2O$	-	-
$=$		
$A (aq)$	0	$c\tau$
$+ HO^- (aq)$	0	$c\tau$

Fig. 9 Bilan de concentrations de la réaction d'une base avec l'eau.

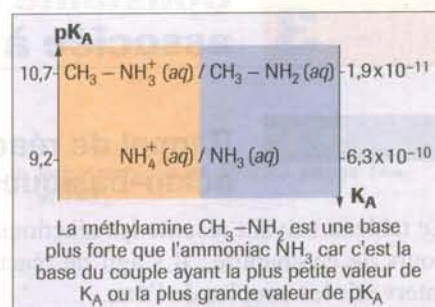


Fig. 10 La méthylamine  $CH_3-NH_2$  est une base plus forte que l'ammoniac  $NH_3$  car c'est la base du couple ayant la plus petite valeur de  $K_A$  ou la plus grande valeur de  $pK_A$ .

► Voir exercices n°s 8, 9, 17 à 19, pages 142 et 144

À un acide de plus en plus fort correspond une base conjuguée de plus en plus faible, et à une base de plus en plus forte correspond un acide conjugué de plus en plus faible.

Le tableau de la figure 11 présente quelques couples acide/base classés selon leur  $pK_A$ .

Nom des couples acide/base	Formule	$pK_A$	$K_A$
** éthanol/ ion éthanolate	$CH_3-CH_2OH (aq) /$ $CH_3-CH_2O^- (aq)$	16,0	$10^{-16}$
eau/ ion hydroxyde	$H_2O / HO^- (aq)$	14,0	$10^{-14}$
ion méthylammonium/ méthylamine	$CH_3-NH_3^+ (aq) /$ $CH_3-NH_2 (aq)$	10,7	$1,9 \times 10^{-11}$
ion hydrogénocarbonate/ ion carbonate	$HCO_3^- (aq) /$ $CO_3^{2-} (aq)$	10,3	$4,8 \times 10^{-11}$
ion ammonium/ ammoniac	$NH_4^+ (aq) /$ $NH_3 (aq)$	9,20	$6,3 \times 10^{-10}$
acide hypochloreux/ ion hypochlorite	$HClO (aq) /$ $ClO^- (aq)$	7,30	$5,0 \times 10^{-8}$
dioxyde de carbone/ ion hydrogénocarbonate	$CO_2, H_2O /$ $HCO_3^- (aq)$	6,35	$4,5 \times 10^{-7}$
acide éthanoïque/ ion éthanoate	$CH_3-COOH (aq) /$ $CH_3-COO^- (aq)$	4,75	$1,8 \times 10^{-5}$
acide benzoïque/ ion benzoate	$C_6H_5-COOH (aq) /$ $C_6H_5-COO^- (aq)$	4,20	$6,3 \times 10^{-5}$
acide méthanoïque/ ion méthanoate	$H-COOH (aq) /$ $H-COO^- (aq)$	3,75	$1,8 \times 10^{-4}$
fluorure d'hydrogène/ ion fluorure	$HF (aq) /$ $F^- (aq)$	3,17	$6,8 \times 10^{-4}$
acide chloroéthanoïque/ ion chloroéthanoate	$CH_2Cl-COOH (aq) /$ $CH_2Cl-COO^- (aq)$	2,86	$1,4 \times 10^{-3}$
ion oxonium/ eau	$H_3O^+ / H_2O$	0	1
* acide nitrique/ ion nitrate	$HNO_3 (aq) /$ $NO_3^- (aq)$	-3,0	$1,0 \times 10^{+3}$
* chlorure d'hydrogène/ ion chlorure	$HCl (aq) /$ $Cl^- (aq)$	-7,0	$1,0 \times 10^{+7}$

Fig. 11 Classement de quelques couples acide/base selon leur  $pK_A$  décroissant.

\* Les acides forts  $HNO_3 (aq)$  ou  $HCl (aq)$  n'existent pas dans l'eau ; ils sont totalement transformés en ion  $H_3O^+$  qui est l'espèce la plus acide que l'on peut rencontrer dans l'eau.

\*\* Les bases fortes comme  $CH_3-CH_2O^- (aq)$  n'existent pas dans l'eau ; selon une transformation totale, elles engendrent des ions  $HO^- (aq)$  qui constituent l'espèce la plus basique que l'on peut rencontrer dans l'eau.

### 3 Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique

#### 3.1. Rappel de réactions acido-basiques particulières

Le tableau suivant résume les réactions acido-basiques déjà rencontrées au cours de ce chapitre ; il s'agit de réactions de transfert de protons faisant intervenir les couples de l'eau.

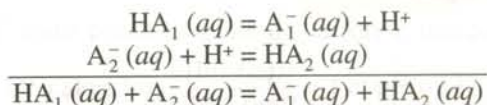
Réaction	Équation	Couples mis en jeu	Constante d'équilibre
autoprotolyse	$H_2O + H_2O =$ $H_3O^+ + HO^- (aq)$	$H_2O / HO^- (aq)$ et $H_3O^+ / H_2O$	$K_e = [H_3O^+] [HO^-]$
acide + eau	$HA (aq) + H_2O =$ $A^- (aq) + H_3O^+$	$HA (aq) / A^- (aq)$ et $H_3O^+ / H_2O$	$K_A = \frac{[A^-] [H_3O^+]}{[HA]}$
base + eau	$B (aq) + H_2O =$ $BH^+ (aq) + HO^- (aq)$	$BH^+ (aq) / B (aq)$ et $H_2O / HO^- (aq)$	$K = \frac{[BH^+] [HO^-]}{[B]} = \frac{K_s}{K_A}$

### 3. 2. Réaction générale entre un acide et une base

#### A Équation de la réaction

Une réaction acido-basique est une réaction de transfert de protons entre l'acide  $HA_1(aq)$  d'un couple acide/base  $HA_1(aq) / A_1^-(aq)$  et la base  $A_2^-(aq)$  d'un autre couple acide/base  $HA_2(aq) / A_2^-(aq)$ .

Elle peut être considérée comme la somme des deux demi-équations acido-basiques :



#### B Constante d'équilibre associée

La constante d'équilibre associée à cette équation s'écrit :

$$K = \frac{[A_1^-][HA_2]}{[HA_1][A_2^-]}$$

En multipliant numérateur et dénominateur de cette expression par  $[H_3O^+]$ , on obtient :

$$K = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[HA_1]} \times \frac{[HA_2]}{[A_2^-][H_3O^+]} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}$$

que l'on peut encore écrire  $K = \frac{10^{-pK_{A_1}}}{10^{-pK_{A_2}}} = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}}$ .

$$K = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}} = 10^{\Delta pK_A} \quad \text{en posant } \Delta pK_A = pK_{A_2} - pK_{A_1}$$

#### C Dans quel sens la transformation est-elle favorisée ?

La transformation est favorisée dans le sens direct (de la gauche vers la droite) et le taux d'avancement est alors supérieur à 0,5 (pour des réactifs en proportions stœchiométriques), si  $K > 1$ , soit pour  $pK_{A_2} > pK_{A_1}$  (fig. 12). En revanche si  $pK_{A_2} < pK_{A_1}$ , la constante  $K$  est inférieure à 1, la transformation est favorisée dans le sens inverse (de la droite vers la gauche).

On admet qu'une transformation est quasi totale si son taux d'avancement  $\tau$  est supérieur à 0,99 ; nous avons vu au chapitre précédent que, si les réactifs sont en proportions stœchiométriques, cela correspond à une constante d'équilibre  $K > 10^4$ , soit, dans le cas présent, une différence  $pK_{A_2} - pK_{A_1} = \Delta pK_A > 4$ .

Dans les proportions stœchiométriques, une transformation acido-basique est quasi totale si la base entrant en réaction appartient à un couple dont le  $pK_A$  est supérieur de 4 unités au  $pK_A$  associé à l'acide qui réagit.

► Voir exercices nos 20 à 23, pages 144 et 145

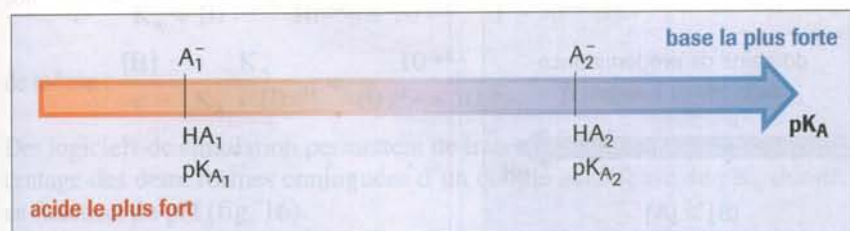


FIG. 12 Lorsqu'on oppose les espèces conjuguées de deux couples acide/base en quantités équimolaires, la transformation qui se produit effectivement est celle où l'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte :  $HA_1(aq) + A_2^-(aq) \rightarrow A_1^-(aq) + HA_2(aq)$ .

## 4 Diagramme de prédominance. Distribution des espèces acido-basiques

### 4.1. Domaine de prédominance

#### A Définition

Une espèce est prédominante devant une autre espèce si sa concentration dans la solution est supérieure à celle de cette autre espèce.

#### B Relation fondamentale entre pH et $pK_A$

Raisonnons dans le cas d'un couple acide/base. La formule de définition de la constante d'acidité d'un couple A (aq) / B (aq) :

$$K_A = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]}$$

peut encore s'écrire (en prenant le logarithme décimal de ses deux membres) :

$$\log_{10} K_A = \log_{10} \frac{[B]}{[A]} + \log_{10} H_3O^+$$

soit :

$$pH = pK_A + \log_{10} \frac{[B]}{[A]}$$

#### C Domaine de prédominance

La relation précédente permet de définir trois cas selon la valeur du pH :

- $pH = pK_A$  :  $\log_{10} \frac{[B]}{[A]} = 0 \rightarrow [B(aq)] = [A(aq)]$ .

Pour  $pH = pK_A$ , les concentrations des deux espèces conjuguées sont égales.

- $pH < pK_A$  :  $\log_{10} \frac{[B]}{[A]} < 0 \rightarrow \frac{[B]}{[A]} < 1 \rightarrow [B(aq)] < [A(aq)]$ .

Pour  $pH < pK_A$ , la forme acide du couple est prédominante devant la forme basique.

- $pH > pK_A$  :  $\log_{10} \frac{[B]}{[A]} > 0 \rightarrow \frac{[B]}{[A]} > 1 \rightarrow [B(aq)] > [A(aq)]$ .

Pour  $pH > pK_A$ , la forme basique du couple est prédominante devant la forme acide.

#### D Diagramme de prédominance

Les résultats précédents se traduisent par le diagramme de la figure 13.

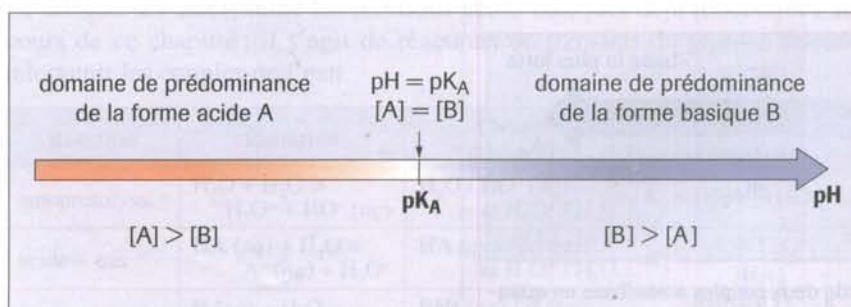


Fig. 13 Domaine de prédominance de deux espèces acido-basiques conjuguées.

► Voir exercices nos 10, 11 et 25 pages 142 et 146

## E Application aux indicateurs colorés

Un indicateur coloré acido-basique est constitué par les deux espèces conjuguées d'un couple acide/base noté  $\text{HIn}(\text{aq}) / \text{In}^-(\text{aq})$ , dont les deux couleurs sont différentes (fig. 14).

On considère que, lorsque  $\frac{[\text{HIn}(\text{aq})]}{[\text{In}^-(\text{aq})]} > 10$ , l'indicateur prend la teinte de la forme acide  $\text{HIn}(\text{aq})$  nettement prépondérante ; on a alors  $\log_{10} \frac{[\text{In}^-(\text{aq})]}{[\text{HIn}(\text{aq})]} < -1$  et, donc,  $\text{pH} < \text{pK}_A - 1$ .

De même, l'indicateur prend la teinte de sa forme basique  $\text{In}^-(\text{aq})$  pour  $\frac{[\text{In}^-(\text{aq})]}{[\text{HIn}(\text{aq})]} > 10$ ; on a alors  $\log_{10} \frac{[\text{In}^-(\text{aq})]}{[\text{HIn}(\text{aq})]} > 1$  et  $\text{pH} > \text{pK}_A + 1$ .

Pour l'intervalle  $\text{pK}_A - 1 < \text{pH} < \text{pK}_A + 1$ , nommé **zone de virage**, les concentrations des deux formes du couple sont du même ordre de grandeur, l'indicateur prend une teinte intermédiaire dite **teinte sensible** (fig. 15).

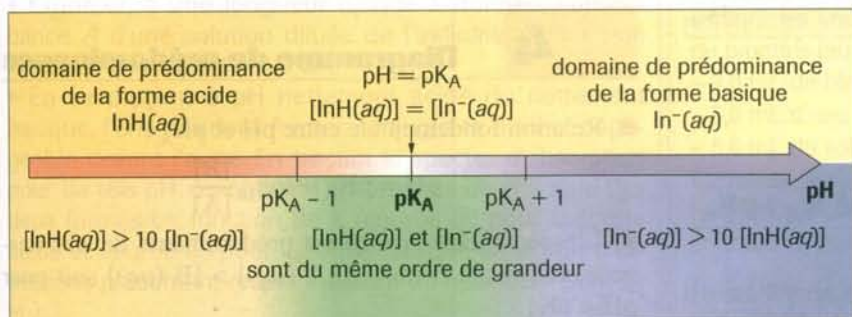


Fig. 15 Diagramme de prédominance d'un indicateur coloré.

## 4.2. Distribution des espèces acido-basiques

Pour une solution de concentration  $c$ , contenant les deux espèces conjuguées  $A(\text{aq})$  et  $B(\text{aq})$  on a :

$$[A(\text{aq})] + [B(\text{aq})] = c \quad \text{et} \quad K_A = \frac{[B][\text{H}_3\text{O}^+]}{[A]}$$

$$\text{On en déduit : } K_A = \frac{(c - [A]) [\text{H}_3\text{O}^+]}{[A]}$$

$$\text{soit : } [A] K_A = c [\text{H}_3\text{O}^+] - [A] [\text{H}_3\text{O}^+].$$

$$\text{D'où : } \frac{[A]}{c} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_A + [\text{H}_3\text{O}^+]};$$

$$\text{soit : } \frac{[A]}{c} = \frac{10^{-\text{pH}}}{K_A + 10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pK}_A} + 10^{-\text{pH}}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_A}}$$

$$\text{de même : } \frac{[B]}{c} = \frac{K_A}{K_A + 10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{-\text{pK}_A}}{10^{-\text{pK}_A} + 10^{-\text{pH}}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pK}_A - \text{pH}}}$$

Des logiciels de simulation permettent de tracer les courbes donnant le pourcentage des deux formes conjuguées d'un couple acide/base de  $\text{pK}_A$  donné, en fonction du pH (fig. 16).

Les courbes se coupent à  $\text{pH} = \text{pK}_A$ .

- Pour  $\text{pH} < \text{pK}_A$ , la forme acide  $A(\text{aq})$  prédomine.
- Pour  $\text{pH} > \text{pK}_A$ , la forme basique  $B(\text{aq})$  est prédominante.



Fig. 14 Couleurs de l'hélianthine : rouge en milieu très acide et jaune en milieu basique.

► Voir exercice n° 14, page 143

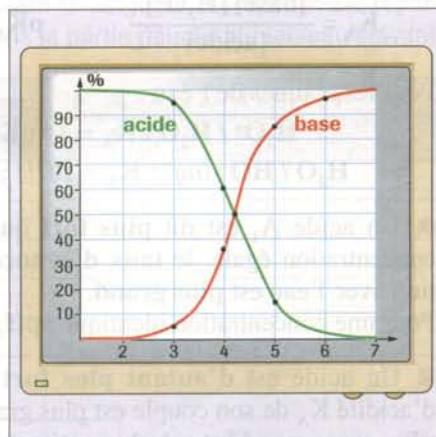


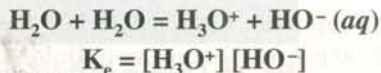
Fig. 16 Courbes donnant le pourcentage des formes acide (A) et basique (B) en fonction du pH (ici cas de l'acide benzoïque).

► Voir exercices nos 12 et 26, pages 143 et 146

## 1

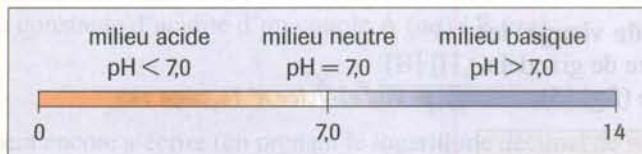
### Autoprotolyse de l'eau

■ Le **produit ionique** de l'eau  $K_e$  est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau :



À 25 °C,  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$  et  $\text{p}K_e = -\log_{10} K_e = 14$ .

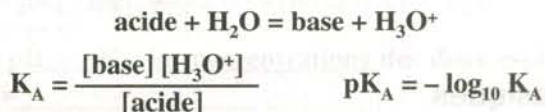
■ Le pH des solutions aqueuses est compris entre 0 et 14. À 25 °C :



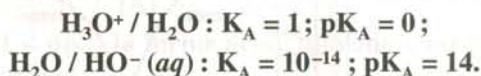
## 2

### Constante d'acidité $K_A$ ; $\text{p}K_A$

■ La **constante d'acidité**  $K_A$  d'un couple acide/base est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction de l'acide du couple avec l'eau :



Pour les couples de l'eau :



■ Un acide  $A_1$  est dit **plus fort** que l'acide  $A_2$  si, à concentration égale, le **taux d'avancement** de sa réaction avec l'eau est **plus grand**.

Pour une concentration identique :  $\text{pH}_{A_1} < \text{pH}_{A_2}$ .

■ Un acide est **d'autant plus fort** que la constante d'acidité  $K_A$  de son couple est plus grande et donc que le  **$\text{p}K_A$  correspondant est plus petit**.

■ Une base  $B_1$  est **plus forte** qu'une base  $B_2$  si, à concentration égale, le taux d'avancement de sa réaction avec l'eau est plus grand.

Pour une concentration identique :  $\text{pH}_{B_1} > \text{pH}_{B_2}$ .

■ Une base est **d'autant plus forte** que la constante d'acidité  $K_A$  de son couple est plus petite et donc que le  **$\text{p}K_A$  correspondant est plus grand**.

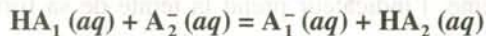
■ À un acide de plus en plus fort correspond une base conjuguée de plus en plus faible et réciproquement.

## 3

### Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique

■ Une **réaction acido-basique** est une réaction de transfert de protons entre l'acide  $\text{HA}_1$  (aq) d'un couple  $\text{HA}_1$  (aq) /  $\text{A}_1^-$  (aq) et la base  $\text{A}_2^-$  (aq) d'un autre couple  $\text{HA}_2$  (aq) /  $\text{A}_2^-$  (aq).

■ La constante d'équilibre associée à l'équation générale :



est  $K = 10^{\text{p}K_{A_2} - \text{p}K_{A_1}} = 10^{\Delta \text{p}K_A}$

■ Une transformation acido-basique est quasi totale si la base appartient à un couple dont le  $\text{p}K_A$  est supérieur de 4 unités au  $\text{p}K_A$  associé à l'acide.

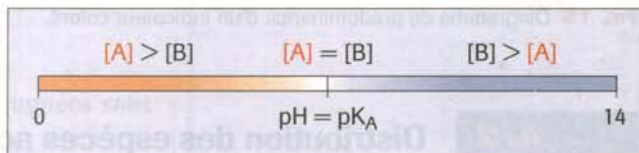
## 4

### Diagramme de prédominance

■ Relation fondamentale entre pH et  $\text{p}K_A$  :

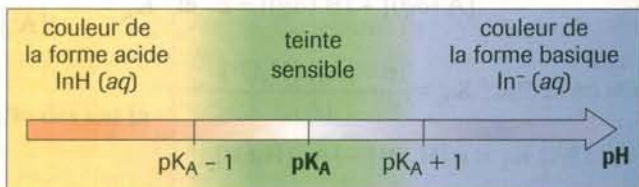
$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log_{10} \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$$

■ L'espèce acide A (aq) est prédominante devant l'espèce conjuguée B (aq) si  $[\text{A} \text{ (aq)}] > [\text{B} \text{ (aq)}]$  soit pour  $\text{pH} < \text{p}K_A$ .



■ La **teinte sensible** d'un indicateur coloré est celle qu'il prend dans sa **zone de virage**, c'est-à-dire pour :

$$\text{p}K_A - 1 < \text{pH} < \text{p}K_A + 1$$



### Mots-clés

- Autoprotolyse
- Produit ionique
- Constante d'acidité
- $\text{p}K_A$
- Espèce prédominante
- Indicateur coloré

► Voir lexique page 348

# Étude spectrophotométrique d'un indicateur coloré

Le spectrophotomètre permet de déterminer les domaines de prédominance des espèces conjuguées d'un indicateur coloré et de calculer son  $pK_A$ .

## MATÉRIEL

- Spectrophotomètre avec cuves.
- Pipettes jaugées de 2 mL et 5 mL (avec poires à pipeter).
- Solution de bleu de bromothymol à 0,04 %.
- Tubes à essais étiquetés.
- Solutions tampon de pH entier (de 4 à 10) et de pH = 7,4.
- Eau distillée.

## RÉFLEXIONS PRÉALABLES

• La solution d'un indicateur coloré de concentration  $c$  contient deux solutés absorbant la lumière : la forme acide  $A$  et la forme basique  $B$  de coefficient d'extinction molaire respectif  $\varepsilon_A$  et  $\varepsilon_B$  et de concentrations respectivement égales à  $a$  et  $b$  ( $a + b = c$ ).

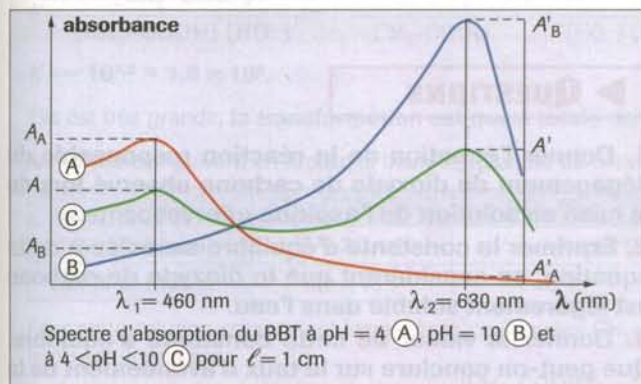
• Exprimer, à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, l'absorbance  $A$  d'une solution diluée de l'indicateur pour une longueur traversée  $\ell = 1,0$  cm.

• En se plaçant à pH nettement acide ou nettement basique, l'une des deux formes conjuguées devient négligeable devant l'autre. En traçant le spectre d'absorption pour de tels pH, on obtient l'absorbance de chacune des deux formes en fonction de  $\lambda$  (courbe **A** pour la forme acide et courbe **B** pour la forme basique de la figure ci-dessous présentant respectivement un maximum pour  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ ).

• En considérant les courbes **A** et **B** pour  $\lambda = \lambda_1$ , montrer que :  $\varepsilon_A = \frac{A_A}{c}$  et  $\varepsilon_B = \frac{A_B}{c}$ .

Montrer de même que pour  $\lambda = \lambda_2$ , on a

$$\varepsilon'_A = \frac{A'_A}{c} \quad \text{et} \quad \varepsilon'_B = \frac{A'_B}{c}$$



Spectres d'absorption du bleu de bromothymol à pH = 4 (A), pH = 10 (B) et à  $4 < \text{pH} < 10$  (C) pour  $\ell = 1$  cm.

• En se plaçant à un pH intermédiaire, on obtient la courbe **C**.

• Montrer que l'absorbance indiquée par cette courbe, pour  $\lambda = \lambda_1$  a pour expression :

$$A = \frac{A_A}{c} \times a + \frac{A_B}{c} \times b$$

En tenant compte de la relation  $c = a + b$ , en déduire :

$$\frac{b}{a} = \frac{A_A - A}{A - A_B}$$

- Montrer de même (en se plaçant à  $\lambda = \lambda_2$ ) que :

$$\frac{b}{a} = \frac{A' - A'_A}{A'_B - A'}$$

## Manipulation

**OBJECTIFS :** Déterminer le rapport  $\frac{[B]}{[A]}$  dans le cas du bleu de bromothymol à divers pH pour en déduire le domaine de prédominance des deux espèces conjuguées et le  $pK_A$  de l'indicateur.

### Préparation des solutions

Chaque solution est préparée dans un tube à essais en y versant les volumes suivants des réactifs prélevés à l'aide de pipettes jaugées :

- 2,0 mL de bleu de bromothymol
- 5,0 mL d'eau distillée
- 5,0 mL de solution tampon.

Étiqueter la solution  $S_n$ ,  $n$  désignant le pH du tampon utilisé. Préparer ainsi les solutions  $S_4$ ,  $S_{10}$ ,  $S_7$ ,  $S_{7,4}$  et une solution  $S_n$  différentes selon les groupes.

■ À l'aide d'une solution  $S_{\text{blanc}}$  contenant 7,0 mL d'eau distillée et 5,0 mL de l'un des tampons, régler le zéro de l'appareil pour la longueur d'onde choisie pour les mesures (soit  $\lambda_1 = 460$  nm, soit  $\lambda_2 = 630$  nm), puis procéder aux mesures de l'absorbance pour chacune des solutions étudiées. Suivant la longueur d'onde choisie reporter les résultats dans la partie gauche du tableau suivant.

Solution	pH	Absorbance		$\frac{b}{a} = \frac{A_A - A}{A - A_B}$	$\frac{b}{a} = \frac{A' - A'_A}{A'_B - A'}$	$\frac{a}{c}$ (%)	$\frac{b}{c}$ (%)
		à $\lambda_1$	à $\lambda_2$				
$S_4$	4,0	$A_A =$	$A'_A =$				
$S_{10}$	10	$A_B =$	$A'_B =$				
$S_7$	7,0						
$S_{7,4}$	7,4						
$S_n$	$n,0$						

## QUESTIONS

**1.** Calculer la valeur du rapport  $b/a$  pour les différentes solutions étudiées ; échanger les valeurs obtenues pour les autres valeurs  $n$  du pH et compléter le tableau.

**2.** À l'aide d'un tableur, calculer les rapports  $a/c$  et  $b/c$  (en %) pour les divers pH et tracer les courbes correspondantes en fonction du pH sur le même graphique. En déduire les domaines de prédominance de chacune des formes conjuguées du bleu de bromothymol et la valeur du  $pK_A$ .

**3.** Calculer directement la valeur du  $pK_A$  à partir de  $b/a$ . Prendre la moyenne et exprimer la précision du résultat.

## L'aspirine tamponnée effervescente

Les nombreuses formulations d'un même médicament sont le résultat de la recherche pharmaceutique visant à améliorer ses effets. L'aspirine tamponnée effervescente en est un exemple.

DOC

L'aspirine, ou acide acétylsalicylique, a pour formule :

$\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$  (fig. 1); on la désignera par HA. Cette forme HA est très peu soluble dans l'eau alors que la forme conjuguée  $\text{A}^- (\text{aq})$  [associée à des ions sodium  $\text{Na}^+ (\text{aq})$ ] est beaucoup plus soluble.

Le comprimé d'aspirine simple (fig. 2) est constitué de particules d'acide acétylsalicylique de taille relativement importante, agglomérées par un excipient, l'amidon. La forme HA liposoluble est la seule capable de traverser la paroi de l'estomac. Placé dans l'eau, un comprimé d'aspirine conduit à une suspension buvable, de consistance désagréable, de la forme HA très peu soluble. Au niveau de la paroi stomacale, ces grosses particules ne sont absorbées que très lentement par le système sanguin. Il en résulte une action corrosive et parfois douloureuse vis-à-vis de la muqueuse gastrique pouvant aller jusqu'au saignement.



FIG. 2 Aspirine simple.

Le comprimé d'aspirine tamponnée effervescente (fig. 3) est un agglomérat d'acide acétylsalicylique et d'hydrogénocarbonate de sodium, solide ionique de formule  $\text{NaHCO}_3$  (auquel est souvent associé un acide plus soluble comme l'acide citrique). Inertes en milieu anhydre, ces deux espèces réagissent en solution aqueuse pour conduire à du dioxyde de carbone qui, en se dégageant sous forme de bulles (effervescence), contribue à la désagrégation du comprimé (fig. 4).



FIG. 1 Formule de l'aspirine.

On obtient alors une solution parfaitement homogène présentant un pH voisin de 6.

Dans l'estomac, milieu fortement acide (pH voisin de 1,5), la base conjuguée  $\text{A}^- (\text{aq})$  est convertie en forme acide HA; les particules solides qui apparaissent sont de très petite taille et sont rapidement absorbées au niveau de la muqueuse stomacale.



FIG. 3 Aspirine tamponnée effervescente.



FIG. 4 Comprimé d'aspirine effervescente placé dans un verre d'eau, le comprimé est désagrégé et l'aspirine passe en solution.

### ► QUESTIONS

1. Donner l'équation de la réaction responsable du dégagement de dioxyde de carbone observé lors de la mise en solution de l'aspirine effervescente.
2. Exprimer la constante d'équilibre associée à cette équation, en considérant que le dioxyde de carbone est légèrement soluble dans l'eau.
3. Donner la valeur de cette constante d'équilibre. Que peut-on conclure sur le taux d'avancement de la réaction ?
4. Pour quelle raison la solution obtenue est-elle homogène ?
5. Déterminer le rapport des concentrations  $[\text{A}^- (\text{aq})] / [\text{HA} (\text{aq})]$  dans le milieu stomacal.
6. Le pH de la solution obtenue étant égal à 6,1, calculer le rapport des concentrations des deux espèces conjuguées du couple  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^- (\text{aq})$  et justifier le fait que le pH varie peu lors de l'addition modérée d'un acide fort ou d'une base forte à la solution obtenue (milieu tamponné).

Données :  $\text{pK}_A$  des couples acide/base :

$\text{HA} (\text{aq}) / \text{A}^- (\text{aq}) : 3,5 ; \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^- (\text{aq}) : 6,4.$

## ÉNONCÉ

On dispose des trois solutions suivantes :

**A** : solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $c_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

**B** : solution d'acide éthanoïque de concentration molaire  $c_2 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{p}K_{A_2} = 4,8$ )

**C** : solution d'acide méthanoïque de concentration molaire  $c_3 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{p}K_{A_3} = 3,8$ )

On obtient une solution **D** en mélangeant 100 mL de solution **A** avec 100 mL de solution **B**.

À la solution **D** obtenue, on ajoute ensuite 100 mL de solution **C**, ce qui conduit à la solution **E**.

1. Donner la valeur du pH de la solution **A**.
2. Écrire l'équation de la réaction acido-basique qui se produit dans la solution **D**.
3. Donner l'expression de la constante d'équilibre associée et calculer sa valeur; conclure.
4. Donner la composition de la solution en ses espèces présentes en quantité notable; en déduire le pH de la solution **D**.
5. Donner l'équation de la réaction qui se produit dans la solution **E** et exprimer la constante d'équilibre associée. Calculer sa valeur.

## MÉTHODE

### DÉTERMINER LA CONSTANCE D'ÉQUILIBRE D'UNE RÉACTION ACIDO-BASIQUE

- Écrire l'équation de la réaction.
- Écrire l'expression de la constante d'équilibre associée à cette équation.
- Multiplier numérateur et dénominateur par  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et reconnaître les expressions des constantes d'acidité des deux couples mis en jeu.

## SOLUTION

1. L'hydroxyde de sodium est une base forte; sa mise en solution correspond à la transformation totale :  $\text{NaOH} (s) \rightarrow \text{Na}^+ (aq) + \text{HO}^- (aq)$ ; on a donc  $[\text{HO}^- (aq)] = c_1$ , d'où  $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e / [\text{HO}^- (aq)]$  et  $\text{pH} = 14 + \log_{10} c_1$ , soit : **pH = 12**.

2. La réaction acido-basique effectuée dans la solution **D** a pour équation :



3. Sa constante d'équilibre est :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}] [\text{HO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{CH}_3\text{-COOH}} \times \frac{1}{[\text{HO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{A_1}}{K_e} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}}$$

$$K = 10^{9,2} \approx 1,6 \times 10^9.$$

Elle est très grande, la transformation est quasi totale dans le sens direct.

4. Le tableau suivant en dresse le bilan en quantité de matière :

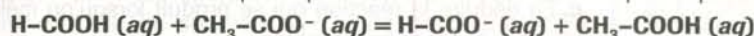
	$\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)$	$\text{HO}^- (aq)$	$\text{CH}_3\text{-COO}^- (aq)$
État initial (mol)	$c_2 V_2 = 2,0 \times 10^{-3}$	$c_1 V_1 = 1,0 \times 10^{-3}$	0
État final (mol)	$1,0 \times 10^{-3}$	0	$1,0 \times 10^{-3}$

Pour cette solution comportant les espèces conjuguées  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{-COO}^-$  le pH est donné par :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A_2} + \log_{10} \frac{[\text{CH}_3\text{-COOH}]}{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]}$$

$$\text{Soit : } \text{pH} = 4,8 + \log 1 = 4,8$$

5. La réaction acido-basique se produisant dans la solution **E** a pour équation :



Sa constante d'équilibre est :

$$K = \frac{[\text{H-COO}^-] [\text{CH}_3\text{-COOH}]}{[\text{H-COOH}] [\text{CH}_3\text{-COO}^-]} = \frac{[\text{H-COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H-COOH}]} \times \frac{[\text{CH}_3\text{-COOH}]}{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K = \frac{K_{A_3}}{K_{A_2}} = \frac{10^{-3,8}}{10^{-4,8}} = 10.$$

## COMMENTAIRES

On néglige les ions  $\text{HO}^- (aq)$  issus de l'auto-protolyse de l'eau.

Rechercher l'acide et la base mis en présence, puis la base et l'acide conjugués.

La constante  $K$  est supérieure à  $10^4$ .

On applique la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log_{10} \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$$

La constante  $K$  est supérieure à 1; la transformation se produit dans le sens direct mais n'est pas totale.

## CONTRÔLE DES CONNAISSANCES

### 1 Trouver les mots manquants

- a. Le produit  $[H_3O^+][HO^-]$  se nomme ... de l'eau ; c'est la constante d'équilibre associée à la réaction d'... de l'eau.
- b. La ...  $K_A$  est la constante d'équilibre associée à la réaction ... avec l'eau.
- c. Un acide est d'autant plus fort que son  $pK_A$  est plus ... ou que la ... de son couple est plus ...
- d. Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est ...

### 2 Vrai ou faux ?

- a. Une solution basique a un  $pH > -\log_{10} \sqrt{K_e}$ .
- b. Le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c$  est  $pH = -\log_{10} c$ .
- c. Une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c = 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  a un pH égal à 8.
- d. Le  $pK_A$  du couple  $H_3O^+ / H_2O$  est égal à 14.
- e. Une base est d'autant plus forte que la constante d'acidité du couple correspondant est plus grande.
- f. La forme acide d'un couple acide/base est prédominante à  $pH < pK_A$ .

### 3 QCM

- a. Le  $pK_A$  d'un couple acide/base est défini par :  
  $pK_A = \log_{10} K_A$  ;        $pK_A = -\log_{10} K_A$ .
- b. Le pH d'une solution de soude de concentration  $c$  est :  
  $pH = 14 + \log_{10} c$  ;        $pH = 14 - \log_{10} c$ .
- c. La constante d'acidité du couple  $NH_4^+ / NH_3$  est :  
  $K_A = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$  ;        $K_A = \frac{[NH_4^+][H_3O^+]}{[NH_3]}$ .
- d. La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'une base avec l'eau est :  
  $K = K_A / K_e$  ;        $K = K_e / K_A$ .
- e. La constante associée à l'équation de la réaction :  
 $HA_1(aq) + A_2^-(aq) = A_1^-(aq) + HA_2(aq)$   
 a pour valeur :        $10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}}$  ;        $10^{pK_{A_1} - pK_{A_2}}$ .

### 4 Apprendre à rédiger

- a. Expliquer comment on écrit la constante d'équilibre associée aux réactions :  
 - d'autoprotolyse de l'eau,  
 - d'un acide faible HA avec l'eau,  
 - d'une base faible B avec l'eau,  
 - d'un acide faible  $HA_1$  avec une base faible  $A_2^-$ .
- b. Définir un indicateur coloré et expliquer ce qu'est sa zone de virage.

### 5 Savoir-faire expérimental

- On dispose d'un pH-mètre et de :  
 - deux solutions d'acides de même concentration,  
 - deux solutions de bases de même concentration.  
 Comment déterminer quel est l'acide le plus fort ?  
 Comment déterminer quelle est la base la plus forte ?

## APPLICATION DES CONNAISSANCES

### 6 • pH à 37 °C

- À 37 °C, le produit ionique de l'eau est égal à  $2,4 \times 10^{-14}$ .
- a. Quel est le pH correspondant à la neutralité à cette température ?
- b. Sachant que la salive a un pH de 6,85 à 37 °C, préciser si elle est acide ou basique.

### 7 • pH à 0 °C

- À la température de 0 °C, le produit ionique de l'eau est égal à  $1,1 \times 10^{-15}$ .
- a. Déterminer le  $pK_e$  de l'eau à 0 °C.
- b. Quel est le pH correspondant à la neutralité à 0 °C ?
- c. Le pH d'une solution est égal à 12,4 à 0 °C. Quelle est la concentration des ions  $HO^- (aq)$  dans cette solution ?

## Solutions acides ou basiques

### 8 •• Préparation d'une solution basique de pH donné

- On désire préparer une solution d'hydroxyde de sodium de  $pH = 12,5$ .
- a. Quelle est la concentration des ions hydroxyde dans cette solution ?
- b. Quelle masse d'hydroxyde de sodium faut-il utiliser pour préparer 1,0 L de cette solution ?
- c. Quel est le pH de la solution obtenue en diluant la solution préparée avec un volume égal d'eau pure ?

#### DONNÉE

• Masse molaire de l'hydroxyde de sodium ou soude :  $M_{NaOH} = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 9 • Fort ou faible ?

- a. Une solution d'un acide HA de concentration molaire  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  a un pH égal à 3,3. S'agit-il d'un acide fort ou d'un acide faible ? Justifier la réponse.
- b. Une solution d'une base B de concentration molaire  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  a un pH égal à 11,7. S'agit-il d'une base forte ou d'une base faible ? Justifier la réponse.

### 10 •• Domaine de prédominance

- La constante d'acidité du couple  $CH_3-COOH (aq) / CH_3-COO^- (aq)$  est  $K_A = 1,8 \times 10^{-5}$  ; le  $pK_A$  du couple  $NH_4^+(aq) / NH_3(aq)$  est égal à 9,2.
- a. Sur un axe gradué en pH, placer les domaines de prédominance des formes de ces deux couples.
- b. Les espèces  $NH_3(aq)$  et  $CH_3-COOH(aq)$  peuvent-elles être les espèces majoritaires de la même solution ?
- c. En déduire la réaction qui se produit lorsqu'on mélange les deux espèces précédentes.
- d. Exprimer la constante d'équilibre associée à cette équation et calculer sa valeur.

### 11 •• Dénomination impropre

- On mesure le pH d'une solution aqueuse de sulfure d'ammonium ; on obtient un pH égal à 9,2.

- a. Sur un axe gradué en pH, placer les domaines de prédominance des espèces conjuguées de ces différents couples.
- b. Déterminer sans calcul les espèces majoritaires de cette solution. En déduire le nom qu'il conviendrait de donner à la solution.
- c. Écrire l'équation de la réaction rendant compte de la composition de la solution. Déterminer sa constante d'équilibre. Que vérifie-t-on ?
- d. Quel dégagement gazeux observe-t-on si on acidifie la solution ? Justifier la réponse.

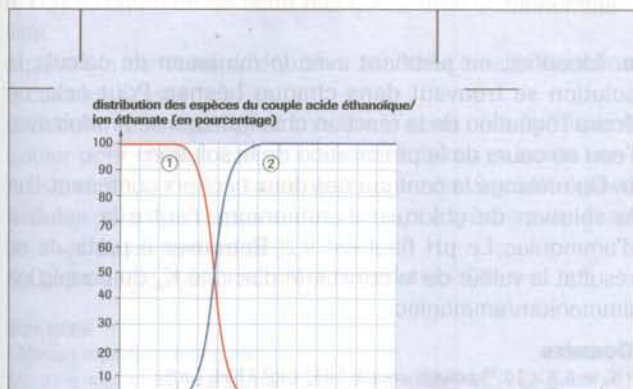
**DONNÉES**

•  $pK_A$  des couples :

**12 •• Utilisation d'un logiciel de simulation**

Le graphique de la figure ci-dessous, établi par un logiciel de simulation, représente les courbes de distribution des espèces conjuguées du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

- a. Attribuer l'espèce qui convient à chacune des deux courbes ; justifier ces attributions.
- b. En quel point a-t-on  $pH = pK_A$  ?
- c. Pour  $pH = 5,0$ , déterminer graphiquement les pourcentages des deux formes acido-basiques. Quel  $pK_A$  calcule-t-on à partir de ce résultat ?
- d. Même question pour  $pH = 4,0$ .
- e. Déterminer graphiquement la valeur du pH tel que :
- $$[CH_3-COOH(aq)] / [CH_3-COO^-(aq)] = 10$$

**13 •• Comparaison acide perchlorique et acide benzoïque**

1. On mesure le pH d'une solution aqueuse  $S$  d'acide perchlorique  $HClO_4$  de concentration  $c_A = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; on trouve :  $pH = 2,6$ .

- a. Montrer que l'acide perchlorique est un acide fort.
- b. Écrire l'équation de la réaction de l'acide perchlorique avec l'eau.
- c. Indiquer le mode opératoire et la verrerie utilisée pour obtenir 100 mL de solution  $S_1$  d'acide perchlorique de concentration  $c_1 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , à partir de la solution précédente.

**Verrerie utilisable :**

- Pipettes jaugées de 2 mL, 5 mL, 10 mL.
  - Pipettes graduées de 2 mL, 5 mL, 10 mL.
  - Fioles jaugées de 50 mL, 100 mL, 250 mL.
- On dispose également d'eau distillée.

2. Une solution d'acide benzoïque de concentration  $c = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  possède un pH égal à 3,4.

- a. Montrer que l'acide benzoïque  $C_6H_5-COOH$  est un acide faible.
- b. Écrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.

**14 • Indicateurs colorés**

On dispose des indicateurs colorés figurant dans le tableau ci-dessous.

Indicateur coloré	Couleur de la forme acide	Couleur de la forme basique	Zone de virage
rouge de métacrésol	rouge	jaune	1,2 – 2,8
hélianthine	rouge	jaune	3,1 – 4,4
bleu de bromocrésol	jaune	bleu	3,8 – 5,4
rouge de chlorophénol	jaune	rouge	4,8 – 6,4
rouge de bromophénol	jaune	rouge	5,2 – 6,8
bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,0 – 7,6
rouge neutre	rouge	jaune	6,8 – 8,0
rouge de crésol	jaune	rouge	7,2 – 8,8
phénolphtaléine	incolore	rouge violacé	8,2 – 10,0
jaune d'alizarine R	jaune	rouge	10,0 – 12,1
carmin d'indigo	bleu	jaune	11,6 – 14,0

Pour déterminer approximativement le pH de trois solutions,  $A$ ,  $B$  et  $C$ , on effectue les tests suivants.

La solution  $A$  fait virer l'hélianthine au jaune et le rouge de chlorophénol au jaune.

Le rouge de bromophénol et le rouge neutre demeurent rouges en présence de la solution  $B$ .

La solution  $C$  fait virer la phénolphtaléine au rouge violacé et le carmin d'indigo au bleu.

a. Déterminer le pH de chacune de ces solutions en précisant les valeurs extrêmes qui peuvent leur être ainsi attribuées.

b. Peut-on effectuer un test supplémentaire avec la solution  $C$  ?

**15 Exercice de correction**

Lire l'énoncé, puis la solution annotée d'un élève. Rédiger une correction détaillée de l'exercice.

**Énoncé**

On dissout du chlorure d'ammonium dans de l'eau.

- Écrire l'équation de la réaction acido-basique qui a lieu.
- En déduire si le milieu est acide, basique ou neutre.

**Solution annotée d'un élève**

a. la dissolution du chlorure d'ammonium s'accompagne de la transformation :

$$\text{NH}_4\text{Cl}(s) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \text{Exact.}$$

Puis l'ion  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  réagit avec l'ion  $\text{HO}^-(\text{aq})$  provenant de l'autoprotolyse de l'eau : *Non, car l'ion  $\text{HO}^-(\text{aq})$  n'est pas en quantité notable dans l'eau.*

$$\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$$

b. le milieu devient *basique* car l'ammoniac est une base. *Non, l'ion ammonium est un acide.*

**PROBLÈMES DE SYNTHÈSE****16** •• **Solution très diluée**

- Peut-on appliquer la relation  $\text{pH} = -\log c$  pour déterminer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ?
- En désignant par  $x$  la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de l'autoprotolyse de l'eau dans cette solution, exprimer le produit ionique de l'eau en fonction de  $x$ .
- Calculer le pH de cette solution à la température  $25^\circ\text{C}$ .

**17** •• **Classement de solutions selon leur pH**

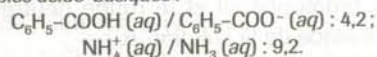
On dispose des solutions suivantes ayant toutes la même concentration  $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :

- A :** solution d'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ .  
**B :** solution d'acide chlorhydrique.  
**C :** solution d'ammoniac.  
**D :** solution de benzoate de sodium.  
**E :** solution de chlorure d'ammonium.  
**F :** solution de chlorure de sodium.  
**G :** solution d'hydroxyde de sodium.

Classer ces solutions par ordre de pH croissant. Justifier ce classement.

**DONNÉES**

•  $\text{p}K_A$  des couples acido-basiques :

**18** •• **Solutions acides et basiques**

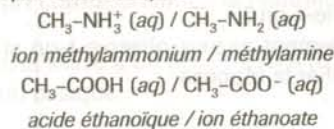
On dispose de cinq béchers contenant chacun une solution aqueuse d'un des composés cités ci-dessous ; les solutions sont de même concentration molaire.

Numéro du bécher	1	2	3	4	5
Nom du composé	acide nitrique	chlorure de méthylammonium	éthanoate de sodium	hydroxyde de sodium	acide éthanoïque

- Écrire les équations des réactions de chacun de ces composés avec l'eau. En déduire quelles solutions sont acides et quelles solutions sont basiques.
- Classer, par ordre de pH croissant, les cinq solutions. Justifier ce classement, sans calcul.

**DONNÉES**

• Les  $\text{p}K_A$  des couples acido-basiques :



sont respectivement de 10,8 et 4,8.

**19** •• **Identification de solutions d'après leur pH**

Cinq béchers contiennent un même volume  $V$  de solutions différentes, mais de même concentration molaire égale à :

$$c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour identifier chaque solution, on mesure le pH en numérotant le bécher correspondant :

N° du bécher	1	2	3	4	5
pH	5,6	7,0	10,6	11,3	12

Chaque solution a été préparée par dissolution dans l'eau pure de l'un des cinq produits suivants :

- chlorure de sodium
- chlorure d'ammonium
- méthylamine  $\text{CH}_3\text{-NH}_2$
- hydroxyde de sodium
- ammoniac.

- Identifier, en justifiant avec le minimum de calculs, la solution se trouvant dans chaque bécher. Pour cela, on écrira l'équation de la réaction chimique qui se produit avec l'eau au cours de la préparation de la solution.
- On mélange le contenu des deux béchers contenant, l'un la solution de chlorure d'ammonium, l'autre la solution d'ammoniac. Le pH final est 9,2. Retrouver à partir de ce résultat la valeur de la constante d'acidité  $K_A$  du couple ion ammonium/ammoniac.

**DONNÉES**

- $K_A = 6,3 \times 10^{-10}$  pour le couple  $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$
- $K_A = 2,6 \times 10^{-11}$  pour le couple ion méthylammonium/méthylamine.

**Réactions acido-basiques****20** •• **Une utilisation culinaire du vinaigre**

Le poisson contient souvent de la triméthylamine, base de formule  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  dont l'acide conjugué est l'ion triméthylammonium  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+(\text{aq})$ .

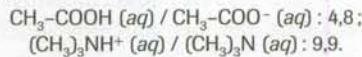
La triméthylamine est un produit d'odeur désagréable peu soluble dans l'eau.

Lorsqu'on ajoute du vinaigre dans l'eau de cuisson du poisson au court-bouillon, il se forme de l'éthanoate (ou acétate) de triméthylammonium qui est soluble dans l'eau.

- Écrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et la triméthylamine ; calculer la constante d'équilibre associée à cette équation. Conclure.
- Quel intérêt présente l'addition de vinaigre dans l'eau du court-bouillon ?

**DONNÉES**

•  $pK_A$  des couples :



## 21 Réaction du benzoate de sodium avec l'acide chlorhydrique

On dissout  $m = 72$  g de benzoate de sodium dans l'eau de manière à obtenir un volume  $V = 100$  mL d'eau.

Le  $pK_A$  du couple acide benzoïque/ion benzoate vaut 4,2 à 25 °C.

On rappelle que le produit ionique de l'eau vaut  $1,0 \times 10^{-14}$  à 25 °C.

1. a. Écrire l'équation de la dissolution du benzoate de sodium dans l'eau.
- b. Préciser les espèces chimiques introduites et leur caractère acide ou basique.
- c. Écrire l'équation (1) de la réaction de l'ion benzoate avec l'eau.
- d. Donner l'expression puis la valeur de la constante d'équilibre  $K_1$  associée à l'équation de la réaction (1).
- e. Calculer la concentration de la solution préparée.

2. On ajoute un volume  $V'$  de solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $c' = 0,10$  mol·L<sup>-1</sup> à la solution précédente. On obtient une solution S.

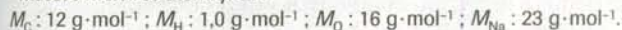
- a. Faire le bilan des espèces introduites.
- b. Écrire l'équation de cette réaction (notée (2)) en la justifiant.

Exprimer la constante d'équilibre associée à cette équation et calculer sa valeur.

- c. Calculer le volume  $V'$  de solution d'acide chlorhydrique à ajouter pour que les concentrations molaires en acide benzoïque et en ion benzoate dans la solution S soient égales (on négligera les réactions de ces deux espèces avec l'eau vis-à-vis de la réaction (2)).
- d. Quelle est la valeur du pH de la solution S ?

**DONNÉES**

• Masses molaires atomiques :



## 22 Réaction du chlorure d'ammonium avec la soude

Dans tout le problème, on opère à la température de 25 °C.

1. On dissout une masse  $m = 0,32$  g de chlorure d'ammonium dans l'eau de façon à obtenir un volume  $V = 100$  mL de solution. La mesure du pH de la solution obtenue donne  $\text{pH} = 5,2$ .

- a. Écrire l'équation de dissolution de ce composé.
- b. L'ion ammonium formé est un acide ; montrer qu'il s'agit d'un acide faible.
- c. Écrire l'équation de la réaction entre l'ion ammonium et l'eau.

Définir la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction et déterminer sa valeur numérique.

En déduire quelles sont les espèces chimiques majoritaires dans la solution.

2. On ajoute une solution d'hydroxyde de sodium à la solution précédente.

a. Quelle réaction a lieu principalement lors du mélange des deux solutions ?

Justifier la réponse en utilisant les valeurs des  $pK_A$  des couples acide/base auxquels appartiennent les espèces chimiques mises en présence.

Calculer la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction.

Conclure.

b. Déterminer le volume  $V_b$  de solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_b = 0,20$  mol·L<sup>-1</sup> qu'il faut ajouter aux 100 mL de la solution de chlorure d'ammonium initiale pour obtenir une solution de  $\text{pH} = 9,2$ .

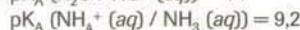
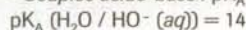
**DONNÉES**

• Masses molaires atomiques :



• Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ .

• Couples acide-base :  $pK_A (\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 0$



• Les ions chlorure et les ions sodium sont indifférents vis-à-vis de l'eau.

Le chlorure d'ammonium, de formule  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , est un solide ionique.

## 23 Réaction de l'acide éthanoïque avec l'ammoniac

Les mesures sont effectuées à 25 °C.

1. Soit une solution  $S_1$  d'acide éthanoïque de concentration  $c_1 = 2,0 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>.

- a. Écrire l'équation de la réaction de l'acide avec l'eau.
- b. Exprimer et calculer la constante associée à l'équation de cette réaction.

Peut-on dire que l'acide éthanoïque est un acide faible dans l'eau ?

c. La mesure du pH de la solution donne 3,2. Confirme-t-elle le résultat précédent ?

2. Soit une solution  $S_2$  d'ammoniac de concentration molaire  $c_2 = 1,0 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>.

a. Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.

b. Exprimer et calculer la constante associée à l'équation de cette réaction. Peut-on dire que l'ammoniac est une base faible dans l'eau ?

c. La mesure du pH de cette solution donne 10,6. Confirme-t-elle le résultat précédent ?

3. À un volume  $V$  de solution  $S_1$ , on ajoute un même volume de solution  $S_2$ .

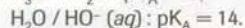
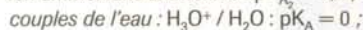
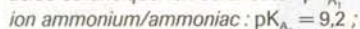
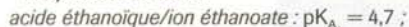
Écrire l'équation de la réaction qui a lieu.

Calculer la constante d'équilibre associée.

Montrer que l'on peut considérer la réaction comme totale.

**DONNÉES**

• Couples acide/base :



## Quelles sont les espèces prédominantes ?

### 24 •• Couple acide acétique/ion acétate

L'acide acétique (ou éthanóïque) est un acide faible.

a. Écrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau. Préciser les couples acide/base intervenant dans cette réaction.

b. Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_A$  du couple acide/base correspondant à l'acide acétique en fonction de la concentration des espèces en solution.

c. On mélange une solution d'acide acétique et une solution d'acétate de sodium. Le pH de la solution obtenue est égal à 6,5.

Préciser l'espèce chimique prédominante du couple acide/base présente dans la solution finale. Justifier.

#### DONNÉE

• Pour le couple étudié :  $pK_A = 4,8$ .

## POUR ALLER PLUS LOIN

### 25 •• Dans l'eau de Javel

#### 1. Propriétés acido-basiques de l'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium. L'ion hypochlorite, constituant actif de l'eau de Javel, est la base conjuguée de l'acide hypochloreux,  $\text{HClO} (aq)$ , acide faible et instable, qui se forme lorsqu'on ajoute un acide dans l'eau de Javel.

a. À quel couple acide/base appartient le constituant actif de l'eau de Javel ?

À partir de quel pH peut-on considérer que le constituant actif de l'eau de Javel est ultra-majoritaire ? On considérera qu'une espèce A est ultra-majoritaire par rapport à une

espèce B si le rapport  $\frac{[A]}{[B]}$  est supérieur à 100.

b. Calculer le rapport  $\frac{[\text{ClO}^- (aq)]}{[\text{HClO} (aq)]}$  pour un pH égal à 7,5, pH

correspondant à celui d'une eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'eau de Javel diluée.

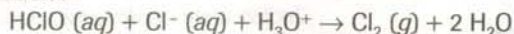
c. On constate que le gaz carbonique de l'air favorise la formation de l'acide hypochloreux.

Quels réactifs interviennent dans cette réaction ? Écrire son équation et calculer la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction. Cette valeur justifie-t-elle l'affirmation précédente ? Pourquoi ?

### 2. Danger d'utilisation de l'eau de Javel

On considère une eau de Javel qu'on amène à  $\text{pH} = 2,0$ .

Pour cette valeur de pH, on peut envisager la réaction d'équation :



a. Quelle est l'espèce ultra-majoritaire dans l'eau de Javel à  $\text{pH} = 2,0$  ?

b. Pourquoi, sur les étiquettes de certains détergents contenant de l'acide chlorhydrique, est-il indiqué de ne pas les mélanger à de l'eau de Javel ?

#### DONNÉES

• Couples acide/base :  $\text{HClO} (aq) / \text{ClO}^- (aq)$  :  $pK_{A1} = 7,3$  ;  
 $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^- (aq)$  :  $pK_{A2} = 6,4$ .

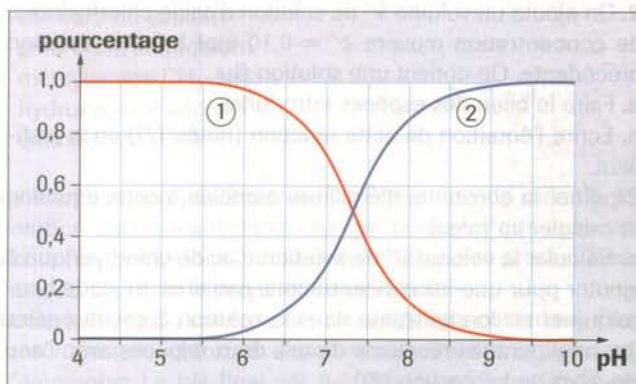
### 26 •• Diagramme de distribution d'espèces acido-basiques

1. L'acide hypochloreux a pour formule  $\text{HOCl} (aq)$ .

Sa base conjuguée  $\text{ClO}^- (aq)$  est appelée ion hypochlorite.

Le document ci-dessous représente les pourcentages des espèces chimiques acide et base du couple  $\text{HOCl} (aq) / \text{ClO}^- (aq)$  en fonction du pH pour une solution telle que :

$$c = [\text{HOCl} (aq)] + [\text{ClO}^- (aq)] = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



#### DOCUMENT

a. En quel point a-t-on  $[\text{HOCl} (aq)] = [\text{ClO}^- (aq)]$  ?

En déduire le  $pK_A$  du couple  $\text{HOCl} (aq) / \text{ClO}^- (aq)$ .

b. Sur un axe gradué en pH, placer les domaines de prédominance des espèces acide et basique du couple. Justifier votre réponse.

c. Identifier les deux courbes ① et ②.

d. Écrire l'équation de la réaction de l'acide hypochloreux avec l'eau.

2. a. Écrire l'équation de la réaction de l'acide hypochloreux avec l'ion hydroxyde.

b. Calculer la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction.

Conclure.

#### DONNÉE

• Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$  à 25 °C.

# Titrages pH-métriques



Dans ce laboratoire où l'on étudie des médicaments pour le système nerveux, on effectue des titrages divers.

► Comment effectue-t-on les titrages de solutions acides ou basiques ?

## OBJECTIFS

- 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.

## PLAN DU COURS

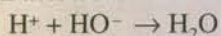
- 1** Suivi pH-métrique d'une réaction acido-basique
- 2** Suivi pH-métrique d'une réaction acide chlorhydrique/hydroxyde de sodium
- 3** Suivi pH-métrique d'une réaction acide éthanoïque/hydroxyde de sodium
- 4** Titrage d'une solution basique

## Lors d'une réaction acide/base, le pH de la solution varie et le suivi pH-métrique permet de réaliser le titrage de la solution inconnue.

### UN PEU D'HISTOIRE

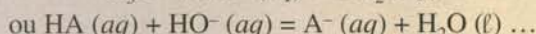
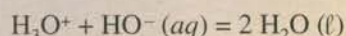
#### Acides et bases

La première théorie des acides et des bases, élaborée entre 1880 et 1890, est due à Svante Arrhenius. Celui-ci définissait un acide comme une espèce qui, en solution aqueuse, fournit des ions  $H^+$  et une base comme une espèce produisant des ions  $HO^-$ . La réaction acide/base s'écrivait :



**Fig. 1** S. Arrhenius (1859-1927), prix Nobel de chimie. 1903.

En théorie de Brønsted, cette réaction consiste en un échange de protons entre des espèces acide et basique et on écrit, par exemple :



Mais, quelle que soit la théorie, le problème dans un titrage acide/base est de déterminer l'équivalence. On utilise pour cela un pH-mètre et une courbe de titrage ou bien un indicateur coloré.

### ACTIVITÉ

#### Variations du pH lors d'une réaction acide/base

##### 1. Techniques nécessaires

##### Utiliser une burette graduée

■ Remplir une burette graduée et ajuster le zéro. Observer le ménisque (fig. 2) ; tous les volumes se mesurent à la base du ménisque. S'entraîner à verser et à mesurer des volumes versés.

##### Mesurer un pH en utilisant le papier-pH

■ Sur une soucoupe propre, déposer un morceau de papier-pH (environ 1 cm). Pour mesurer le pH d'une solution, y tremper un agitateur de verre et amener le liquide emporté par son extrémité sur le papier-pH. Comparer la couleur obtenue à l'échelle de teintes pour obtenir le pH cherché.

##### 2. Réaction acide/base et variations de pH

■ Dans un bécher, placer 20 mL (mesurés avec une pipette jaugée) d'acide chlorhydrique de concentration  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et ajouter un barreau magnétique.



**Fig. 2** Burette graduée : le liquide forme un ménisque dans la burette.

■ Remplir la burette graduée avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et ajuster le zéro.

■ Placer le bécher sur un agitateur magnétique et disposer la burette au-dessus du bécher.

■ Mesurer le pH de la solution avec du papier-pH quand on a versé  $v$  mL de solution d'hydroxyde de sodium.

$v$ (mL)	0	5	10	15	18	19	20	21	22	25	30
pH											

■ Tracer la courbe  $pH = f(v)$

► **1.** Quelles sont les espèces présentes dans les deux solutions mises en présence ?

Quelle est l'équation de la réaction qui peut s'effectuer dans ces conditions ?

► **2.** Les deux solutions ont la même concentration molaire ; quelles sont les quantités d'ions  $H_3O^+$  et  $HO^- (aq)$  mis en présence lorsque  $v = 20$  mL ?

► **3.** Écrire l'équation de la réaction qui s'effectue lorsque  $v$  est compris entre 0 et 20 mL.

► **4.** Que se passe-t-il, du point de vue chimique, lorsque  $v$  est supérieur à 20 mL ?

► **5.** Comment le passage par  $v = 20$  mL se traduit-il sur le graphique ?

### L'ÉNIGME DU CHAPITRE

**Est-il possible d'effectuer le titrage colorimétrique d'un vinaigre de vin ?**

**Sinon, comment procéder à ce titrage ?**

# 1 Suivi pH-métrique d'une réaction acido-basique

**Titrer une solution** d'un acide, par exemple, c'est déterminer la concentration molaire  $c$  de cette solution. Nous allons étudier les **titrages** (ou dosages) s'effectuant à l'aide d'un pH-mètre.

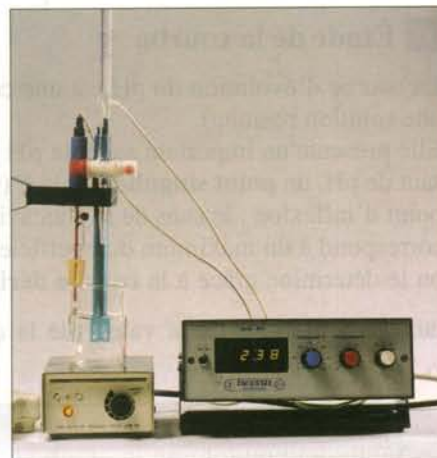
## 1.1. Dispositif expérimental

La solution à titrer est placée dans un bécher ; par exemple, un volume  $v_a$  (mL) de solution acide de concentration molaire  $c_a$ . On y ajoute de l'eau distillée pour que les électrodes du pH-mètre trempent convenablement dans la solution.

On relève les valeurs du pH lorsque l'on a versé un volume  $v_b$  (mL) de la solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration molaire  $c_b$  contenue dans la burette graduée (fig. 1).

## 1.2. Courbe de titrage

La courbe de titrage pH-métrique est la courbe donnant les variations du pH en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé :  $\text{pH} = f(v_b)$ .



**FIG. 1** Dispositif expérimental pour le titrage d'une solution acide (contenue dans le bécher) par une solution d'hydroxyde de sodium contenue dans la burette graduée.

# 2 Suivi pH-métrique d'une réaction acide chlorhydrique/hydroxyde de sodium

## 2.1. Le titrage étudié

Étudions la réaction d'une solution d'acide chlorhydrique (placée dans le bécher) avec une solution d'hydroxyde de sodium (placée dans la burette). La figure 2 indique la position du réactif titré et du réactif titrant.

## 2.2. Suivi de la réaction

### A Équation de la réaction

La solution d'acide chlorhydrique est formée d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$  (aq) ; la solution d'hydroxyde de sodium est constituée d'ions  $\text{Na}^+$  (aq) et  $\text{HO}^-$  (aq). L'acide  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la première solution réagit avec la base  $\text{HO}^-$  (aq) qui y est versée et la transformation est quasi totale car la constante d'équilibre est très grande :

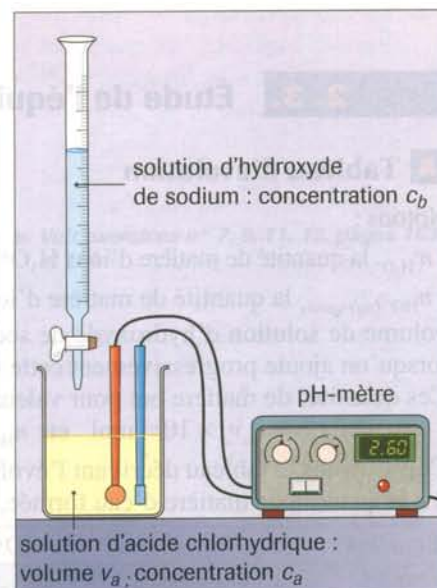
$$K = 10^{\Delta pK_a} = 10^{14}$$

Nous écrivons l'équation du titrage :



### ■ REMARQUE

Puisque la réaction de titrage est la réaction entre les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la solution acide et les ions  $\text{HO}^-$  (aq) versés, l'eau distillée introduite pour que les électrodes du pH-mètre puissent tremper ne modifie aucunement le titrage.



**FIG. 2** Réaction d'une solution d'acide chlorhydrique (volume  $v_a = 20$  mL ; concentration molaire  $c_a = 1,0 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>) avec une solution d'hydroxyde de sodium (concentration molaire  $c_b = 1,0 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>).

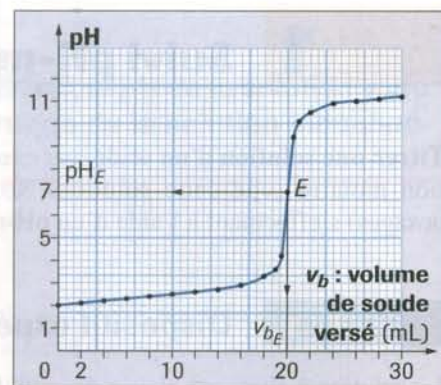
## B Tracé de la courbe

La figure 3 donne la courbe représentant les variations du pH en fonction du volume  $v_b$  de solution d'hydroxyde de sodium versé :  $\text{pH} = f(v_b)$ .

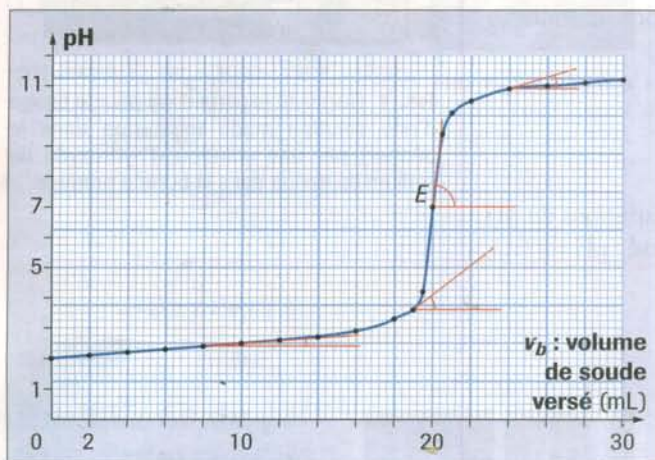
## C Étude de la courbe

La courbe d'évolution du pH est une courbe croissante (puisque l'on verse une solution basique).

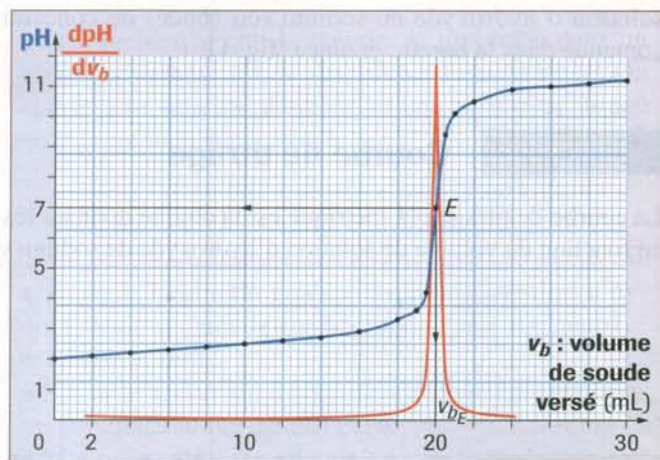
Elle présente un important **saut de pH** (d'environ 8 unités de pH) et, sur ce saut de pH, un **point singulier**, noté  $E$  (volume correspondant  $v_{bE}$ ) qui est un point d'inflexion : le sens de la concavité de la courbe change au point  $E$ . Il correspond à un maximum du coefficient directeur de la tangente (fig. 4) et on le détermine grâce à la **courbe dérivée**, c'est-à-dire la courbe représentant les variations de la valeur de la dérivée  $\frac{dpH}{dv_b}$  en fonction du volume  $v_b$  (fig. 5).



**FIG. 3** Courbe  $\text{pH} = f(v_b)$  pour la réaction acide chlorhydrique/hydroxyde de sodium.  $E$  est le point singulier.



**FIG. 4** Quand  $v_b$  augmente, le coefficient directeur de la tangente augmente, passe par un maximum en  $E$ , puis diminue.



**FIG. 5** La courbe dérivée  $\frac{dpH}{dv_b} = g(v_b)$  permet de déterminer le point  $E$ . C'est le point qui correspond au maximum de la courbe dérivée (tracée en rouge).

## 2.3. Étude de l'équivalence

### A Tableau d'évolution

Notons :

- $n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i$  la quantité de matière d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  initialement contenus dans le bécher ;
- $n_{\text{HO}^-(aq)}^{\text{versés}}$  la quantité de matière d'ions  $\text{HO}^- (aq)$  apportés lorsque le volume de solution d'hydroxyde de sodium versé est  $v_b$  (volume qui varie lorsqu'on ajoute progressivement cette solution).

Ces quantités de matière ont pour valeur :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i = c_a v_a \times 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{\text{HO}^-(aq)}^{\text{versés}} = c_b v_b \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Construisons le tableau décrivant l'évolution du système chimique ; on note  $2x$  la quantité de matière d'eau formée,  $x$  étant l'avancement.

Équation		$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- (aq) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (l)$		
État	Avancement	$n_{\text{H}_3\text{O}^+}$	$n_{\text{HO}^- (aq)}^{\text{versés}}$	$n_{\text{H}_2\text{O}}$
État initial (mol)	$x_i = 0$	$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i$	$n_{\text{HO}^- (aq)}^{\text{versés}}$	—
Au cours de la transformation (mol)	$x$	$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i - x$	$n_{\text{HO}^- (aq)}^{\text{versés}} - x$	$2x$
Équivalence (mol)	$x_{\text{éq}}$	$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i - x_{\text{éq}}$	$n_{\text{HO}^- (aq)}^{\text{versés}} - x_{\text{éq}}$	$2x_{\text{éq}}$

## B Le volume à l'équivalence

Écrivons qu'à l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant ont été entièrement consommés (l'équivalence correspondant au changement de réactif limitant).

- $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i - x_{\text{éq}} = 0 \Rightarrow x_{\text{éq}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i$
- $n_{\text{HO}^- (\text{aq}) \text{ versés}} = n_{\text{HO}^- (\text{aq}) \text{ versés}} - x_{\text{éq}} = 0 \Rightarrow x_{\text{éq}} = n_{\text{HO}^- (\text{aq}) \text{ versés}}$

D'où :  $n_{\text{HO}^- (\text{aq}) \text{ versés}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i$

À l'équivalence, la quantité d'ions  $\text{HO}^- (\text{aq})$  apportés par la solution titrante est égale à la quantité d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  initialement présents dans la solution titrée.

Appliquons cette relation au cas du titrage étudié (paragraphe 2.1) ; à l'équivalence :

- $n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i = c_a v_a \times 10^{-3} \text{ mol} = 1,0 \times 10^{-2} \times 20 \times 10^{-3} \text{ mol}$
- $n_{\text{HO}^- (\text{aq}) \text{ versés}} = c_b v_{b_{\text{éq}}} \times 10^{-3} \text{ mol} = 1,0 \times 10^{-2} \times v_{b_{\text{éq}}} \times 10^{-3} \text{ mol}$
- $n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i = n_{\text{HO}^- (\text{aq}) \text{ versés}} \Rightarrow 1,0 \times 10^{-2} \times 20 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-2} \times v_{b_{\text{éq}}} \times 10^{-3}$

On obtient :  $v_{b_{\text{éq}}} = 20 \text{ mL}$ .

On vérifie que ce volume est celui qui correspond au point singulier  $E$  de la courbe de titrage. Ce point  $E$  est donc appelé **point d'équivalence** ; on peut écrire :

$$v_{b_{\text{éq}}} = v_{b_E}$$

## C Le pH à l'équivalence

À l'équivalence, la quantité d'ions  $\text{HO}^- (\text{aq})$  versés,  $n_{\text{HO}^- (\text{aq}) \text{ versés}}$ , est égale à la quantité d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  initialement présents dans le bécher,  $n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i$ . Puisque ces ions réagissent mole à mole, ils disparaissent entièrement pour former de l'eau et on peut considérer que la solution obtenue à l'équivalence est une solution de chlorure de sodium dans l'eau pure dont le pH est égal à **7,0** à  $25^\circ\text{C}$  (puisque les ions  $\text{Cl}^- (\text{aq})$  et  $\text{Na}^+ (\text{aq})$  ne réagissent pas avec l'eau).

## D Conclusion

**Le point d'équivalence d'un titrage acide chlorhydrique/hydroxyde de sodium est le point d'inflexion  $E$  de la courbe de titrage. Son pH est égal à 7,0.**

On en déduit la relation entre les concentrations molaires des deux solutions entrant en réaction :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i = n_{\text{HO}^- (\text{aq}) \text{ versés}} \Rightarrow c_a v_a \times 10^{-3} = c_b v_{b_E} \times 10^{-3} \Rightarrow c_a v_a = c_b v_{b_E}$$

## E Conduite d'un titrage

La figure 6 présente le tracé de la courbe de titrage  $\text{pH} = f(v_b)$  et de la courbe dérivée  $\frac{d\text{pH}}{dv_b} = g(v_b)$  et la manière de déterminer le volume versé à l'équivalence  $v_{b_E}$ .

On notera bien que la valeur 7,0 du pH du point  $E$  permet de facilement déterminer ce point.

Il existe une troisième manière de déterminer le point d'équivalence  $E$  : la méthode des tangentes parallèles (fig. 7).

Ces trois méthodes sont applicables dans les titrages d'un acide fort par une solution d'hydroxyde de sodium.



Figure 6 : Courbe de titrage  $\text{pH} = f(v_b)$  et courbe dérivée  $\frac{d\text{pH}}{dv_b} = g(v_b)$ . Le point  $E$  est le point d'inflexion de la courbe de titrage, correspondant au point d'équivalence.

Figure 7 : Méthode des tangentes parallèles pour déterminer le point d'équivalence  $E$ . Deux tangentes parallèles sont tracées à la courbe de titrage, et leur intersection définit le point  $E$ .

## Expérience

On réalise un titrage de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium. On mesure le pH de la solution au fur et à mesure du volume versé. On observe que le pH passe de 1 à 13, et que la courbe de titrage présente un point d'inflexion à pH = 7,0.

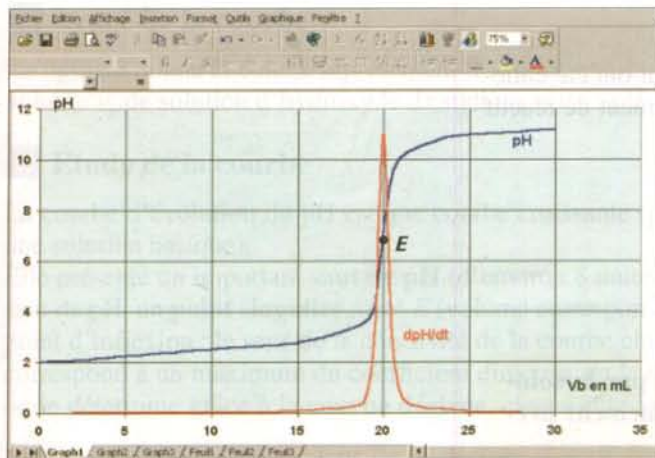
► Voir exercices n° 7, 8, 11, 12, pages 163 et 164

On en déduit la relation entre les concentrations molaires des deux solutions entrant en réaction :  $c_a v_a = c_b v_{b_E}$ .

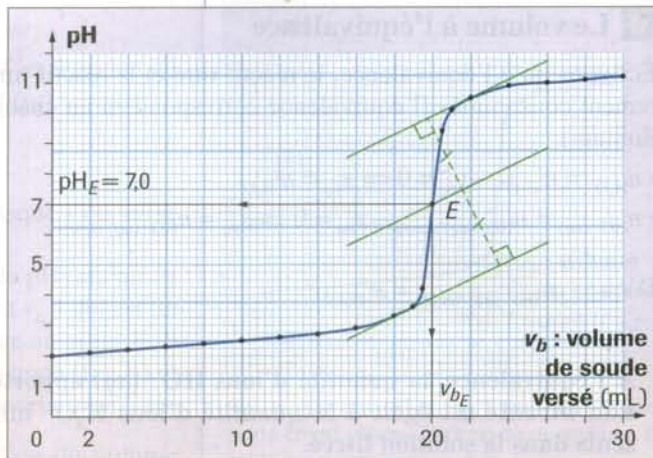
On notera bien que la valeur 7,0 du pH du point  $E$  permet de facilement déterminer ce point.

Il existe une troisième manière de déterminer le point d'équivalence  $E$  : la méthode des tangentes parallèles (fig. 7).

Ces trois méthodes sont applicables dans les titrages d'un acide fort par une solution d'hydroxyde de sodium.



**Fig. 6** Tracé informatique de la courbe de titrage et de la courbe dérivée pour le titrage décrit au paragraphe 2.2. La courbe dérivée fournit la valeur de  $v_{bE}$ . Le point  $E$  est caractérisé par la valeur 7,0 de son pH.



**Fig. 7** Méthode des tangentes parallèles. On mène deux tangentes à la courbe, parallèles et de part et d'autre du saut de pH. On trace ensuite la droite parallèle à ces deux tangentes et qui est équidistante. Cette droite coupe la courbe de titrage au point d'équivalence  $E$ .

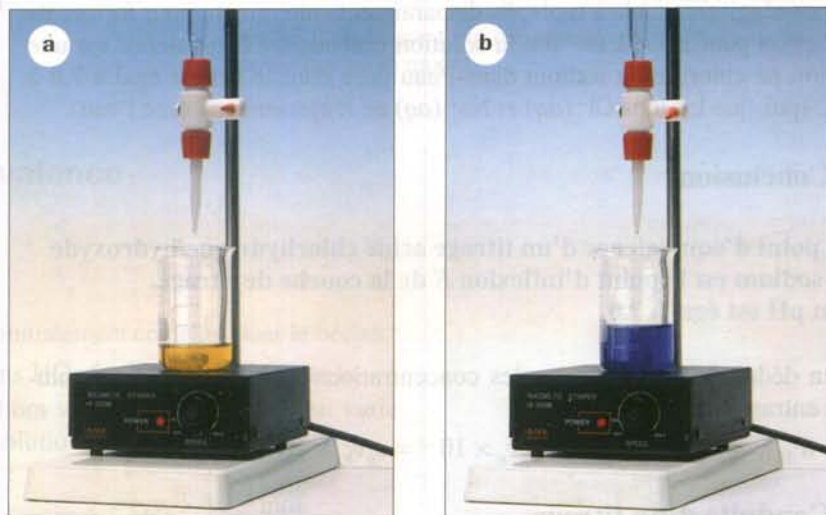
## 2.4. Titrage colorimétrique

Le volume à l'équivalence peut être déterminé grâce à un indicateur coloré convenablement choisi.

### A Mise en évidence expérimentale

#### EXPÉRIENCE

- Dans un bécher, verser 20 mL de solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et quelques gouttes de bleu de bromothymol (fig. 8a). La solution est jaune.
- Avec une burette graduée, ajouter une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Verser 19 mL de cette solution d'un seul coup, puis la verser goutte à goutte jusqu'au virage de l'indicateur coloré : apparition d'une couleur bleue (fig. 8b).



**Fig. 8** Titration colorimétrique.  
**a.** Le bleu de bromothymol est initialement de couleur jaune.  
**b.** Virage de l'indicateur au bleu quand on a versé 20 mL de solution d'hydroxyde de sodium (équivalence).

**OBSERVATION :** l'équivalence correspond à un volume versé :

$$v_{bE} = 20 \text{ mL}$$

À l'équivalence, le **bleu de bromothymol vire** (passage du jaune au bleu).

**INTERPRÉTATION :** le virage de l'indicateur, bleu de bromothymol, permet de repérer l'équivalence.

On dit alors qu'on effectue un **titrage colorimétrique**.

## B Choix de l'indicateur

La discussion du choix de l'indicateur se fait en reportant la zone de virage de l'indicateur sur le graphique représentant la courbe  $\text{pH} = f(v_b)$ . À la figure 9, on a tracé en bleu la zone de virage de l'indicateur 1 et en rouge celle de l'indicateur 2. Au cours du titrage, le virage commence pour l'indicateur 1 quand on atteint le point  $M_1$ . Le virage se termine lorsqu'on est parvenu au point  $N_1$  et, lors d'un titrage colorimétrique, on adopte  $v_1$ , abscisse de  $N_1$ , comme valeur du volume à l'équivalence. Le volume  $v_1$  est le **volume correspondant au virage de l'indicateur** ; il doit être aussi voisin que possible du **volume à l'équivalence**  $v_{b_e}$ .

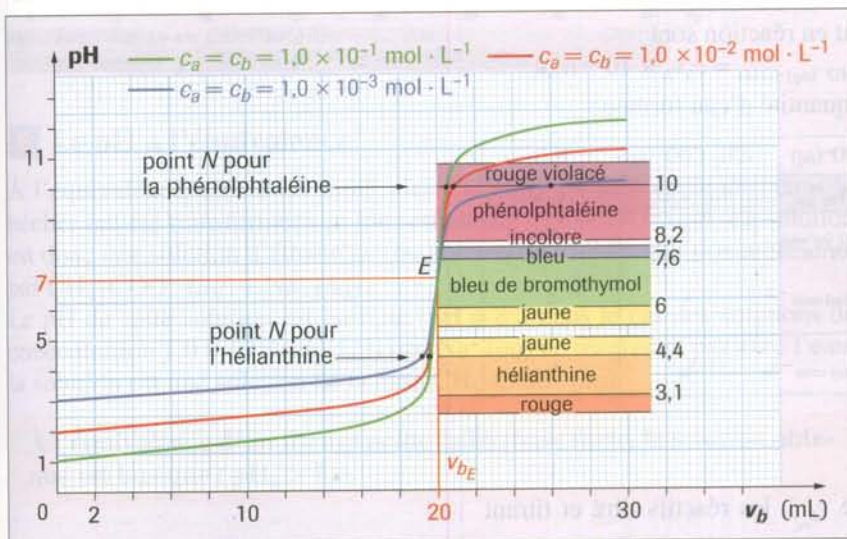
Un titrage colorimétrique donne un résultat correct si les points  $E$  et  $N$  sont voisins ; par exemple, on voit à la figure 9 que l'indicateur 1 convient pour le titrage ( $v_1 \approx v_{b_e}$ ) tandis que l'indicateur 2 fournirait un résultat faux ( $v_2$  est nettement différent de  $v_{b_e}$ ) et ne convient pas.

**Dans un titrage colorimétrique, il faut choisir un indicateur coloré dont la zone de virage contient le pH du point d'équivalence.**

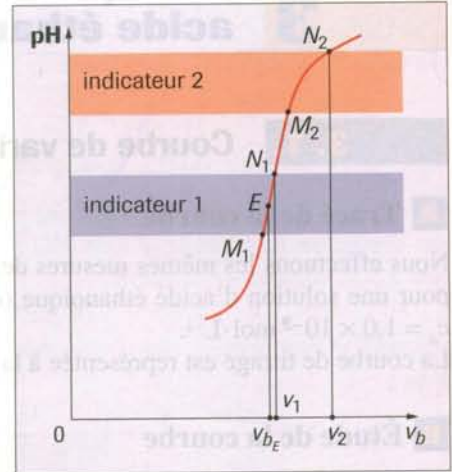
Dans le cas d'un **titrage acide fort/base forte**, le pH du point d'équivalence est égal à 7,0 et le bleu de bromothymol (zone de virage : 6,0 – 7,6) est un indicateur qui convient dans tous les cas.

En ce qui concerne l'utilisation des autres indicateurs, l'examen de la figure 10 montre qu'à des concentrations de l'ordre de  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on peut également utiliser, compte tenu de l'importance du saut de pH, l'hélianthine et la phénolphthaléine. À des concentrations de l'ordre de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , le saut de pH étant moins important, l'hélianthine et la phénolphthaléine ne donnent que des résultats approchés et doivent être rejetés.

**Le bleu de bromothymol est l'indicateur coloré le plus approprié pour un titrage acide fort/base forte.**



**FIG. 10** Influence de la concentration sur le choix de l'indicateur (titrage acide chlorhydrique/hydroxyde de sodium). Le virage du bleu de bromothymol détermine toujours le point  $E$  sans erreur. L'abscisse du point  $N$  est d'autant plus proche de  $v_b$  que les solutions sont plus concentrées. Pour  $c_a = c_b = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , l'hélianthine et la phénolphthaléine sont utilisables pour le titrage.



**FIG. 9** Choix d'un indicateur coloré. Le virage de l'indicateur commence en  $M_1$  (ou en  $M_2$ ) et s'achève en  $N_1$  (ou en  $N_2$ ). Les volumes en fin de titrage sont  $v_1$  (correct) et  $v_2$  (faux). Il faut choisir l'indicateur 1.

► Voir exercice n° 6, page 163

## 3 Suivi pH-métrique d'une réaction acide éthanóique/hydroxyde de sodium

### 3.1. Courbe de variation du pH

#### A Tracé de la courbe

Nous effectuons les mêmes mesures de pH que celles décrites à la figure 2 pour une solution d'acide éthanóique (ou acide acétique) de concentration  $c_a = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La courbe de titrage est représentée à la figure 11.

#### B Étude de la courbe

La courbe de titrage est une courbe croissante. Elle comporte un **saut de pH** important (moins important que dans le cas de l'acide chlorhydrique, mais atteignant 5 unités de pH) et, au milieu de ce saut de pH, un point singulier qui est le **point d'inflexion E** (le sens de la concavité change en ce point). On note  $v_{bE}$  le volume d'hydroxyde de sodium versé correspondant au point E dont le pH est supérieur à 7,0.

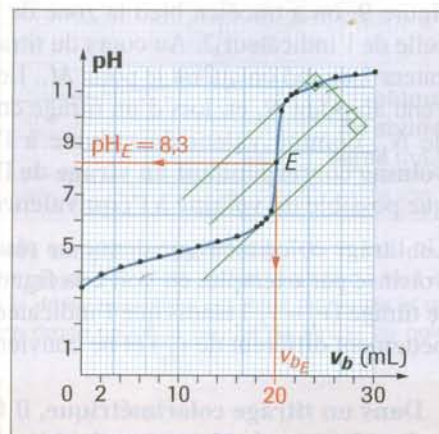
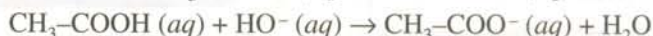


Fig. 11 Courbe de titrage de la solution d'acide éthanóique par la solution de soude. E est le point d'inflexion sur le saut de pH.

### 3.2. Étude de l'équivalence

#### A La réaction de titrage

La solution acide est constituée d'acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)$  et la solution basique d'ions  $\text{Na}^+ (aq)$  et  $\text{HO}^- (aq)$ . La réaction de titrage est une réaction entre l'acide  $\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)$  et la base  $\text{HO}^- (aq)$  :



La constante d'équilibre de cette réaction est égale à  $10^{\Delta pK_a} = 1,6 \times 10^9$ ; la transformation correspondante est quasi totale.

#### B Tableau d'évolution

Les quantités de matière des espèces entrant en réaction sont :

$$n_{\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)}^i = c_a v_a \times 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{\text{HO}^- (aq) \text{ versés}} = c_b v_b \times 10^{-3} \text{ mol}$$

D'où le tableau d'évolution, en notant  $x$  la quantité d'eau formée :

Équation		$\text{CH}_3\text{-COOH} (aq) +$	$\text{HO}^- (aq)$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{-COO}^- (aq) +$	$\text{H}_2\text{O}$
État	Avancement	$n_{\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)}$	$n_{\text{HO}^- (aq)}$	$n_{\text{CH}_3\text{-COO}^- (aq)}$	$n_{\text{H}_2\text{O}}$
État initial (mol)	$x_i = 0$	$n_{\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)}^i$	$n_{\text{HO}^- (aq) \text{ versés}}$	0	0
Au cours de la transformation (mol)	$x$	$n_{\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)}^i - x$	$n_{\text{HO}^- (aq) \text{ versés}} - x$	$x$	$x$
Équivalence (mol)	$x = x_{\text{éq}}$	$n_{\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)}^i - x_{\text{éq}}$	$n_{\text{HO}^- (aq) \text{ versés}} - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

#### C Relation à l'équivalence

Écrivons qu'à l'équivalence (volume versé  $v_{b_{\text{éq}}}$ ), les réactifs titré et titrant ont été entièrement consommés :

$$* n_{\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)} = n_{\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)}^i - x_{\text{éq}} = 0 \Rightarrow x_{\text{éq}} = n_{\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)}^i$$

$$* n_{\text{HO}^- (aq)} = n_{\text{HO}^- (aq) \text{ versés}} - x_{\text{éq}} = 0 \Rightarrow x_{\text{éq}} = n_{\text{HO}^- (aq) \text{ versés}}$$

$$\text{D'où : } n_{\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)}^i = n_{\text{HO}^- (aq) \text{ versés}}$$

$$n^i_{\text{CH}_3\text{-COOH (aq)}} = n_{\text{HO}^- \text{ (aq) versés}}$$

À l'équivalence, la quantité d'ions  $\text{HO}^- \text{ (aq)}$  versés est égale à la quantité initiale de molécules  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  dans la solution titrée.

$$n^i_{\text{CH}_3\text{-COOH (aq)}} = n_{\text{HO}^- \text{ (aq) versés}} \Rightarrow c_a v_a \times 10^{-3} = c_b v_{b_{\text{eq}}} \times 10^{-3} \Rightarrow c_a v_a = c_b v_{b_{\text{eq}}}$$

La relation entre les concentrations des solutions entrant en réaction est :

$$c_a v_a = c_b v_{b_{\text{eq}}}$$

On constate que c'est la même relation que dans le cas de l'acide chlorhydrique.

### D Détermination de l'équivalence

Cherchons la valeur de  $v_{b_{\text{eq}}}$  pour le titrage décrit au paragraphe 3.1.

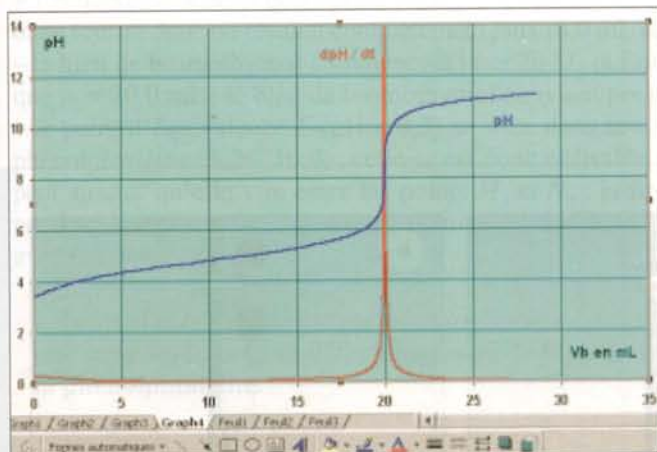
On trouve :  $v_{b_{\text{eq}}} = 20 \text{ mL}$  comme dans le cas de l'acide chlorhydrique.

La figure 12 présente le tracé informatique de la courbe de titrage  $\text{pH} = f(v_b)$ ; on voit que le **point d'équivalence est le point E**. Le volume à l'équivalence est  $v_{b_{\text{eq}}} = v_{b_E}$ ; on le détermine facilement : il correspond au maximum de la courbe dérivée  $\frac{dpH}{dv_b} = g(v_b)$ .

**Le point d'inflexion E de la courbe de titrage est le point d'équivalence du titrage. Son pH est supérieur à 7,0.**

► Voir exercices n° 15 à 17, page 165

La méthode des tangentes parallèles permet également de déterminer le point E (fig. 11).



**Fig. 12**

Tracé informatique de la courbe de titrage et de la courbe dérivée pour le titrage de la solution d'acide éthanoïque par la solution d'hydroxyde de sodium. Le volume à l'équivalence est  $v_{b_E} = 20 \text{ mL}$ .

### E Le pH à l'équivalence

À l'équivalence, toutes les molécules  $\text{CH}_3\text{-COOH (aq)}$  contenues dans le bécher ont été transformées en ions éthanoate  $\text{CH}_3\text{-COO}^- \text{ (aq)}$ . La solution est donc une solution d'éthanoate (ou acétate) de sodium que l'on représente par  $\text{CH}_3\text{-COO}^- \text{ (aq)} + \text{Na}^+ \text{ (aq)}$ .

Le pH de cette solution est basique ( $\text{pH} = 8,3$  dans le cas des solutions de concentration  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) car,  $\text{Na}^+ \text{ (aq)}$  ne réagissant pas avec l'eau, la solution est une solution de la base  $\text{CH}_3\text{-COO}^- \text{ (aq)}$ .

**À l'équivalence d'un titrage acide faible/base forte, la solution obtenue est basique :  $\text{pH}_E > 7,0$ .**

### F Taux d'avancement final d'une réaction acido-basique

Prenons le cas du titrage d'une solution d'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium et utilisons l'une des mesures du pH : pour  $v_b = 16 \text{ mL}$ , le pH de la solution est égal à 5,4.

Calculons alors :

- la quantité d'ions  $\text{HO}^- (aq)$  versés :

$$n_{\text{HO}^- (aq) \text{ versés}} = c_b v_b \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-2} \times 16 \times 10^{-3} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol} = x_{\text{max}}$$

- la quantité d'ions  $\text{HO}^- (aq)$  présents :

$$[\text{HO}^- (aq)] = \frac{K_c}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5,4}} = 10^{-8,6} \approx 2,5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n_{\text{HO}^- (aq) \text{ présents}} = [\text{HO}^- (aq)] \times (v_a + v_f) = 2,5 \times 10^{-9} \times 36 \times 10^{-3} = 9,0 \times 10^{-11} \text{ mol}$$

- 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 pH égal à 3,4, comme négligeable) :

$$x_f = 1,6 \times 10^{-4} - 9,0 \times 10^{-11} \text{ mol}$$

- le taux d'avancement final : l'avancement maximum est  $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$  ; d'où :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{1,6 \times 10^{-4} - 9,0 \times 10^{-11}}{1,6 \times 10^{-4}} \approx 1 - 5,6 \times 10^{-7}$$

$$\tau = 0,9999994 \approx 1$$

Pratiquement, le taux d'avancement final est égal à 1 ; la réaction de titrage est donc bien associée à une transformation totale. Ce résultat peut être vérifié en tout point d'un titrage acido-basique, avant le point d'équivalence.

### 3.3. Titrage colorimétrique

Le volume à l'équivalence peut être déterminé en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur coloré.

#### A Mise en évidence expérimentale

##### EXPÉRIENCE

- Dans un bécher, introduire 20 mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration molaire  $c_a = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et quelques gouttes de phénolphtaléine (fig. 13a).
- Avec une burette graduée, ajouter une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Verser 19 mL de cette solution d'un seul coup puis la verser goutte à goutte jusqu'au virage de l'indicateur coloré (fig. 13b).

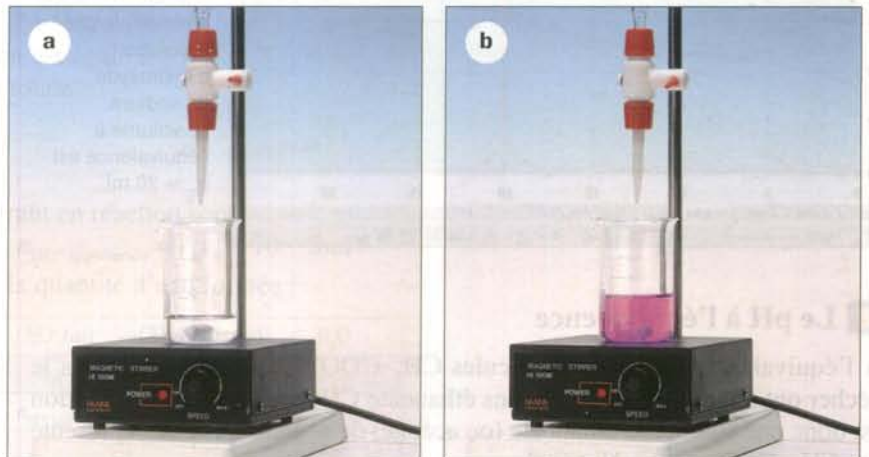


Fig. 13 Titrage colorimétrique.

a. La phénolphtaléine est initialement incolore.

b. Virage de l'indicateur au rouge violacé quand on a versé 20 mL de solution d'hydroxyde de sodium (équivalence).

##### OBSERVATION

L'équivalence correspond à un volume versé :  $v_{bE} = 20 \text{ mL}$ .

Quand on atteint l'équivalence, la phénolphtaléine vire (passage de l'incolore au rouge violacé).

##### INTERPRÉTATION

Le virage de l'indicateur, phénolphtaléine, permet de repérer l'équivalence.

## B Choix de l'indicateur

Rappelons la règle énoncée au paragraphe 2.4.B : dans un titrage colorimétrique, **il faut choisir un indicateur coloré dont la zone de virage (tableau ci-dessous) contient le pH du point d'équivalence.**

Indicateur coloré	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
phénolphtaléine	incoloré	8,2 – 10,0	rouge violacé

Le point d'équivalence d'un titrage acide éthanoïque/hydroxyde de sodium se situe en **milieu basique** : on a trouvé  $\text{pH}_E = 8,3$  à la figure 11. Dans ces conditions, on peut donner les deux résultats :

- l'hélianthine, dont la zone de virage est comprise entre 3,1 et 4,4, ne peut en aucun cas convenir ;
- la zone de virage de la phénolphtaléine (8,2 – 10,0) contient le pH du point d'équivalence et cet indicateur convient pour le titrage.

**Pour déterminer plus précisément l'indicateur convenable**, il faut porter, sur la courbe  $\text{pH} = f(v_b)$ , les zones de virage des indicateurs. On a fait cette opération dans le cas où les concentrations sont de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (courbe de la figure 14, identique à celle de la figure 11). On observe que :

- l'hélianthine achève de virer au point  $N_1$  d'abscisse  $v_1 \approx 6,0 \text{ mL}$  ; l'hélianthine fournit donc un résultat complètement faux (6,0 mL au lieu de 20,0 mL) ;
- le bleu de bromothymol commence à virer en  $M_2$  et finit de virer en  $N_2$  tel que  $v_2 = 20,0 \text{ mL}$  ; le bleu de bromothymol convient pour le titrage ;
- le point d'équivalence  $E$  ( $\text{pH} = 8,3$ ) se situe dans la zone de virage de la phénolphtaléine (8,2 – 10,0) ; celle-ci est donc utilisable pour le titrage. On peut ajouter qu'elle vire entre les points  $M_3$  et  $N_3$  ; la fin du titrage correspond au volume  $v_3 = 20,2 \text{ mL}$ , le volume à l'équivalence est donc obtenu avec une légère erreur.

**L'équivalence acido-basique dans un titrage entre un acide faible et une base forte peut se déterminer avec le bleu de bromothymol ou la phénolphtaléine.**

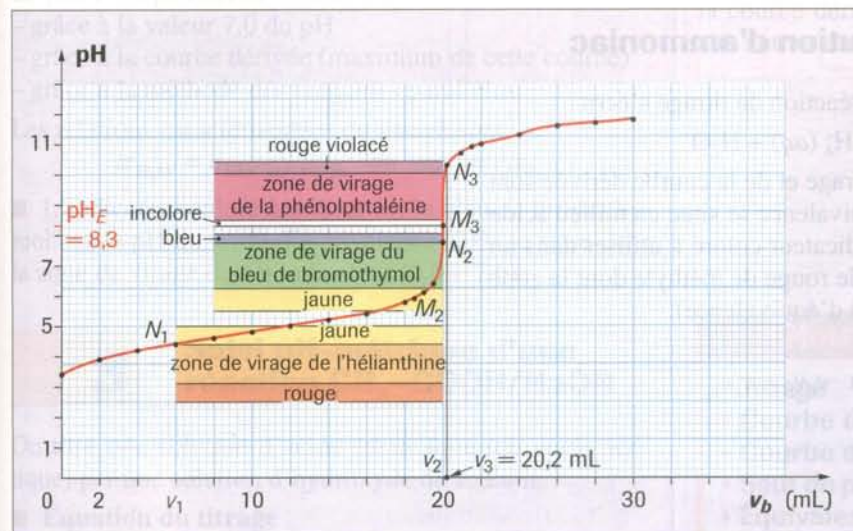


FIG. 14 Choix de l'indicateur coloré à utiliser dans le titrage de l'acide éthanoïque ( $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) par l'hydroxyde de sodium ( $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

## 4 Titrage d'une solution basique

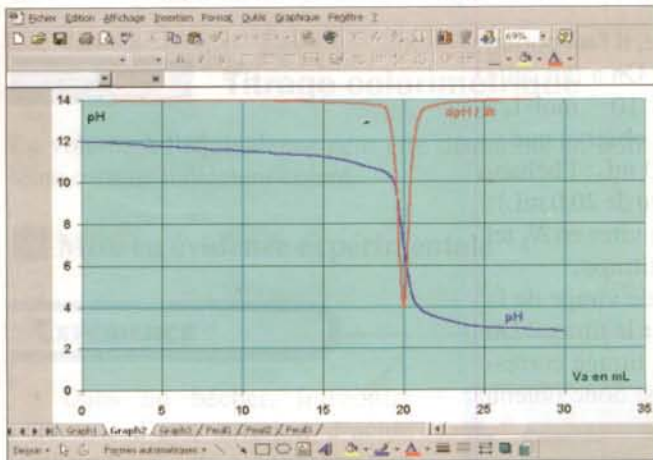
La solution basique est placée dans le bécher et elle est titrée par une solution d'acide chlorhydrique placée dans la burette.

Initialement la valeur du pH est élevée et, au cours du titrage, le pH diminue puisqu'on ajoute une solution acide. Le volume à l'équivalence s'obtient facilement en utilisant la courbe dérivée.

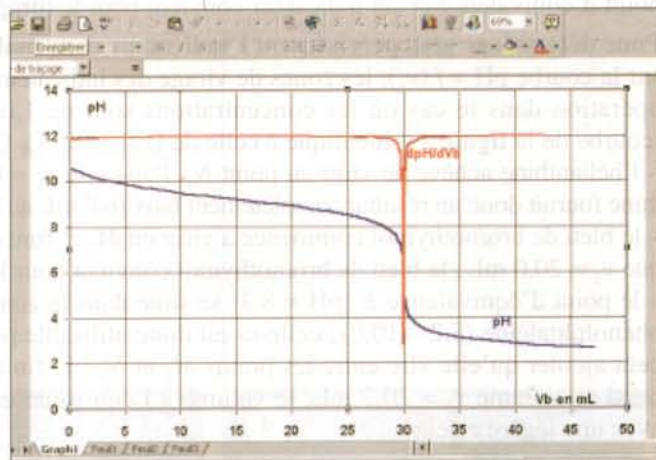
### 4.1. Titrage d'une solution d'hydroxyde de sodium

Les tracés informatiques de la courbe de titrage et de la courbe dérivée sont donnés à la figure 15. Le pH à l'équivalence est égal à 7,0 et le bleu de bromothymol permet de repérer l'équivalence dans tous les cas. À l'équivalence :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ versés}} = n_{\text{HO}^- (aq)} \quad \text{ou} \quad c_b v_b = c_a v_{aE}$$



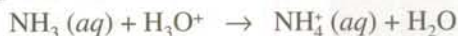
**FIG. 15** Suivi pH-métrique de la réaction entre une solution d'hydroxyde de sodium ( $v_b = 20 \text{ mL}$ ;  $c_b = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , placée dans le bécher) et une solution d'acide chlorhydrique ( $c_a = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , placée dans la burette).



**FIG. 16** Suivi pH-métrique de la réaction entre une solution d'ammoniac ( $v_b = 20 \text{ mL}$ ;  $c_b = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , placée dans le bécher) et une solution d'acide chlorhydrique ( $c_a = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , placée dans la burette).

### 4.2. Titrage d'une solution d'ammoniac

L'ammoniac  $\text{NH}_3$  étant une base faible, la réaction de titrage s'écrit :



Les tracés informatiques de la courbe de titrage et de la courbe dérivée sont donnés à la figure 16. Le pH du point d'équivalence se situe en milieu acide (pH de l'ordre de 5). En conséquence, l'indicateur coloré à utiliser dans un titrage colorimétrique est l'hélianthine (ou le rouge de méthyle dont la zone de virage, 4,2 – 6,2, contient le pH du point d'équivalence).

À l'équivalence :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ versés}} = n_{\text{NH}_3 (aq)} \quad \text{ou} \quad c_b v_b = c_a v_{aE}$$

## 1 Suivi pH-métrique d'une réaction acido-basique

■ Titrer une solution, c'est déterminer la concentration de l'acide ou de la base contenu(e) dans la solution.

■ La **courbe de titrage** est la courbe donnant les variations du pH de la solution quand on verse le réactif titrant dans le réactif titré.

## 2 Suivi pH-métrique d'une réaction HCl/NaOH

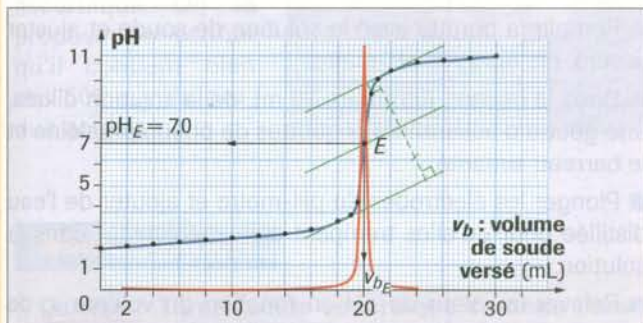
On titre une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium.

### ■ Équation du titrage



■ La courbe de titrage  $\text{pH} = f(v_b)$  comporte un important saut de pH et un point d'inflexion  $E$  au milieu de ce saut de pH.

Le **point d'équivalence** est le point d'inflexion  $E$  ; son pH est égal à **7,0**.



Titration d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium.

Le point d'équivalence s'obtient :

- grâce à la valeur 7,0 du pH
- grâce à la courbe dérivée (maximum de cette courbe)
- grâce à la méthode des tangentes parallèles.

Les relations caractéristiques du titrage sont :

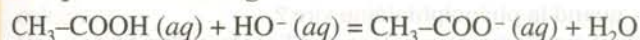


■ L'indicateur coloré à utiliser est le bleu de bromothymol car le pH du point d'équivalence (7,0) se situe dans la zone de virage de cet indicateur (6,0 - 7,6).

## 3 Suivi pH-métrique d'une réaction $\text{CH}_3\text{-COOH}/\text{NaOH}$

On titre une solution d'acide éthanóïque (ou acide acétique) par une solution d'hydroxyde de sodium.

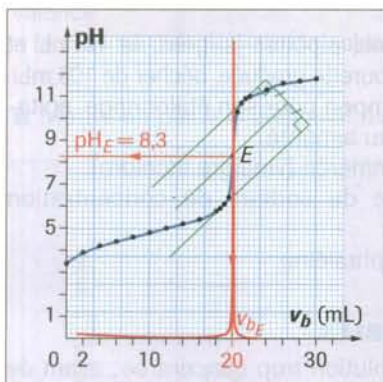
### ■ Équation du titrage



Cette transformation est quasi totale.

■ La courbe de titrage  $\text{pH} = f(v_b)$  comporte un saut de pH (moins important qu'avec l'acide chlorhydrique) et un point d'inflexion  $E$  au milieu de ce saut de pH.

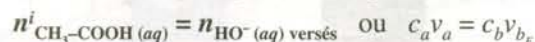
Le **point d'équivalence** est le point d'inflexion  $E$  ; son pH est **supérieur à 7,0**.



Titration d'une solution d'acide éthanóïque par une solution d'hydroxyde de sodium.

Le point d'équivalence s'obtient en traçant la courbe dérivée  $\frac{dpH}{dv_b} = g(v_b)$  ; le volume à l'équivalence  $v_{b_E}$  correspond au maximum de cette courbe.

Les relations caractéristiques du titrage sont :



■ Les indicateurs colorés à utiliser sont le bleu de bromothymol ou la phénolphtaléine.

## 4 Titrage d'une solution basique

■ Dans les titrages de solutions de base (dans le bécher) par des solutions d'acide chlorhydrique (dans la burette), le pH décroît quand on verse la solution acide.

■ Le point d'équivalence  $E$  correspond au minimum de la courbe dérivée ; le volume à l'équivalence  $v_{a_E}$  est lié aux autres variables par la relation :  $c_b v_b = c_a v_{a_E}$ .

### QUESTIONS

### Mots-clés

- Titrage
- Courbe de titrage
- Courbe dérivée
- Saut de pH
- Équivalence
- Volume à l'équivalence
- Indicateur coloré
- Titrage colorimétrique

► Voir lexique page 348

## Titration pH-métrique de l'acide éthanóïque contenu dans un vinaigre

Un vinaigre peut être considéré comme une solution aqueuse d'acide éthanóïque (ou acide acétique) ; on peut déterminer sa concentration molaire et son degré d'acidité en effectuant un titrage pH-métrique.

### MATÉRIEL

- Fiole jaugée de 100 mL, pipettes jaugées de 10 mL et 20 mL et poire à pipeter, burette graduée, bécher de 100 mL.
- pH-mètre, solution tampon pour son étalonnage, agitateur magnétique, barreau aimanté.
- Vinaigre blanc du commerce (vinaigre incolore).
- Solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Hélianthine et phénolphtaléine.

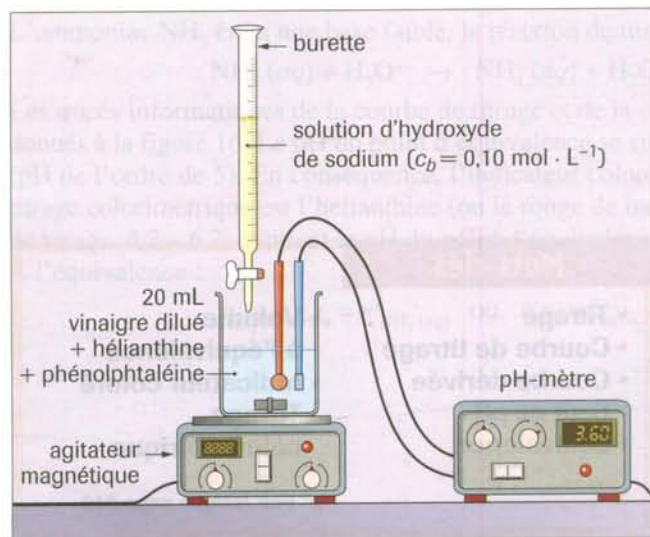
### RÉFLEXIONS PRÉALABLES

- Le vinaigre est une solution trop concentrée ; avant de réaliser le titrage, il faut donc effectuer une **dilution** du vinaigre.



- Le **degré d'acidité** d'un vinaigre est numériquement égal à la masse d'acide éthanóïque pur contenu dans 100 g de vinaigre. On considérera que sa masse volumique est égale à  $1,0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . Les vinaigres du commerce ont un degré d'acidité de l'ordre de  $6^\circ$ .

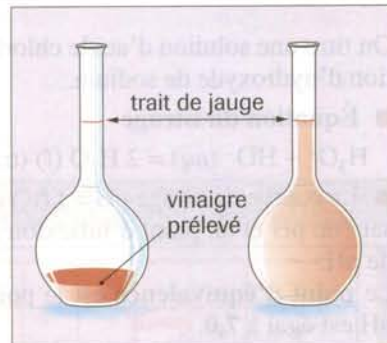
### SCHEMA DU MONTAGE



### Manipulation

**OBJECTIF :** Réaliser le titrage pH-métrique d'un produit de la vie courante.

- Effectuer une dilution au 1/10 du vinaigre commercial.



**DILUTION :** un certain volume de la solution à diluer est placé dans la fiole jaugée et on complète au trait de jauge.

- Remplir la burette avec la solution de soude et ajuster le zéro. Étalonner le pH-mètre.
- Dans le bécher, introduire 20 mL de la solution diluée, une goutte d'hélianthine, 3 gouttes de phénolphtaléine et le barreau aimanté.
- Plonger les électrodes du pH-mètre et ajouter de l'eau distillée pour qu'elles trempent convenablement dans la solution.
- Relever la valeur du pH en fonction du volume  $v_b$  de soude versé. On pourra aller de mL en mL, puis on resserrera les mesures en atteignant le saut de pH. Dresser un tableau de mesures. Noter les valeurs du pH correspondant au virage de l'hélianthine, puis de la phénolphtaléine.
- Entrer les résultats à l'ordinateur pour faire apparaître la courbe de titrage et la courbe dérivée.

### ► QUESTIONS

1. Expliquer comment effectuer la dilution au 1/10 du vinaigre commercial. Quelle verrerie utiliser ?
2. Quelle est la valeur du volume à l'équivalence  $v_{b_e}$  ?
3. En déduire la concentration molaire de l'acide éthanóïque dans la solution diluée.
4. Quelle est la concentration molaire de l'acide éthanóïque dans le vinaigre commercial ? En déduire son degré d'acidité.
5. Quel est le volume de solution de soude versé :
  - quand l'hélianthine vire ?
  - quand la phénolphtaléine vire ?
 Quel est l'indicateur coloré à utiliser lors d'un titrage colorimétrique ?

# Titration colorimétrique de l'acide ascorbique contenu dans un comprimé de médicament

La vitamine C est constituée d'acide ascorbique qui est un acide faible. Il est facile d'en faire un titrage colorimétrique après l'avoir mise en solution.

## MATÉRIEL

- Mortier avec son pilon, entonnoir, erlenmeyer de 200 mL, bouchon.
- Burette graduée, agitateur et barreau magnétique.
- Comprimé de Vitascorbol 500 (ou Laroscorbine).
- Solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration  $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , eau distillée ou déminéralisée.
- Indicateur coloré : rouge de crésol (solution à 0,02 %) ou bleu de bromothymol.

## RÉFLEXIONS PRÉALABLES

- L'acide ascorbique est un acide faible, de formule  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , que l'on pourra représenter par HA.

Un comprimé de Vitascorbol 500 a une masse voisine de 600 mg et contient, en principe, 500 mg d'acide ascorbique. On se propose de vérifier qu'il contient bien ces 500 mg de produit actif.



## Manipulation

**OBJECTIF :** Titrer l'acide ascorbique contenu dans un comprimé de médicament.

■ Dans le mortier, écraser un comprimé de Vitascorbol 500 ; transvaser la poudre obtenue dans l'erlenmeyer en utilisant l'entonnoir (fig. 1).

■ Ajouter 100 mL d'eau et l'eau de rinçage du mortier, du pilon et de l'entonnoir. Agiter pour mettre la poudre en solution.

■ Remplir la burette avec la solution de soude et ajuster le zéro.

■ En supposant que le comprimé contient 500 mg d'acide ascorbique dont la masse molaire vaut  $M = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , calculer :

– la quantité de matière d'acide ascorbique présente dans la solution

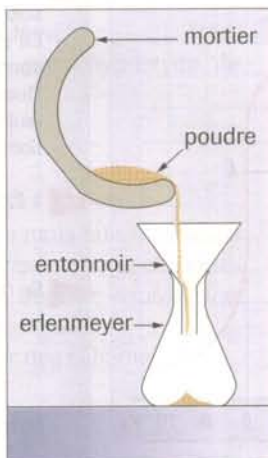


FIG. 1 La poudre est introduite dans l'erlenmeyer.

- la quantité d'ions  $\text{HO}^- (aq)$  à verser pour atteindre l'équivalence
- le volume théorique  $v_t$  de solution de soude à l'équivalence.

■ Mettre en place le dispositif de titrage (fig. 2).

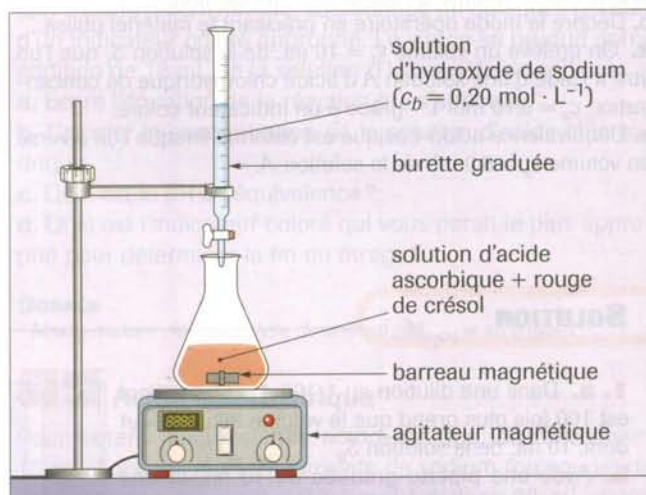


FIG. 2 Titration de la solution d'acide ascorbique.

■ Introduire l'indicateur coloré ; le mieux adapté est le rouge de crésol dont on versera environ 1,0 mL de sa solution.

■ Verser rapidement la solution de soude jusqu'à un volume  $v_t - 2,0 \text{ mL}$ , puis ajouter cette solution goutte à goutte de manière à obtenir un **virage à la goutte** : la solution, initialement jaune, vire au pourpre lorsqu'on ajoute la dernière goutte de solution de soude.

■ Noter le volume à l'équivalence  $v_{b_e}$ .

## QUESTIONS

1. Quelle est la formule de la base conjuguée de l'acide ascorbique ?

2. Écrire l'équation de la réaction de l'acide ascorbique (représenté par HA) :

– avec l'eau,

– avec la solution de soude (réaction du titrage).

Que peut-on dire des transformations correspondantes ?

3. Pour déterminer l'équivalence, on utilise le rouge de crésol dont la zone de virage est 7,2 - 8,6. Justifier ce choix.

4. Calculer la quantité d'ions  $\text{HO}^- (aq)$  versés à l'équivalence.

5. En déduire la quantité de matière et la masse d'acide ascorbique dans le comprimé.

L'indication du fabricant est-elle correcte ?

## ÉNONCÉ

## TITRAGE D'UN PRODUIT DE LA VIE COURANTE

L'étiquette d'un flacon d'un produit d'entretien porte l'indication : « solution d'hydroxyde de sodium à 20 % ». Pour en faire la vérification, on effectue les expériences suivantes (la solution du flacon sera notée  $S_0$ ).

1. On prépare, à partir de  $S_0$ , 1 000 mL de solution  $S_1$  de concentration  $c_1$ , 100 fois plus petite que celle de  $S_0$ .

a. Calculer le volume de solution  $S_0$  nécessaire.

b. Décrire le mode opératoire en précisant le matériel utilisé.

2. On prélève un volume  $v_1 = 10$  mL de la solution  $S_1$  que l'on titre à l'aide d'une solution  $A$  d'acide chlorhydrique de concentration  $c_a = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  grâce à un indicateur coloré.

a. L'équivalence acido-basique est obtenue lorsque l'on a versé un volume  $v_a = 6,0$  mL de la solution  $A$ .

Écrire l'équation du titrage.

En déduire la concentration  $c_1$  de la solution  $S_1$ .

b. Indiquer l'allure de la courbe qui donne les variations du pH du mélange en fonction du volume  $v_a$  d'acide versé (ici, il est inutile d'utiliser une feuille de papier millimétré). Préciser les coordonnées du point d'équivalence.

La masse volumique de la solution  $S_0$  est  $1\,220 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . En déduire le pourcentage en masse d'hydroxyde de sodium dans  $S_0$  et comparer avec l'indication de l'étiquette.

## DONNÉES

• Masses molaires atomiques :

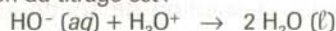
$$M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M_{\text{O}} = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M_{\text{Na}} = 23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

## SOLUTION

1. a. Dans une dilution au 1/100, le volume final est 100 fois plus grand que le volume initial. Il faut donc 10 mL de la solution  $S_0$ .

b. Avec une pipette graduée de 10 mL et une poire à pipeter, prélever 10 mL de la solution  $S_0$  et les introduire dans une fiole jaugée de 1 L. Ajouter de l'eau distillée, mélanger et ajuster le niveau au trait de jauge.

2. a. C'est un titrage base forte/acide fort ; l'équation du titrage est :



À l'équivalence, la quantité d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  versés ( $c_a v_a \times 10^{-3} \text{ mol}$ ) est égale à la quantité d'ions  $\text{HO}^- (\text{aq})$  initialement présents dans les 10 mL de la solution  $S_1$  ( $c_1 v_1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ) :

$$c_a v_a \times 10^{-3} = c_1 v_1 \times 10^{-3} \Rightarrow c_1 = c_a \frac{v_a}{v_1}$$

Application numérique :

$$c_1 = 0,10 \times \frac{6,0}{10} = 6,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Le point d'équivalence  $E$  a pour coordonnées :

$$v_{b_e} = 6,0 \text{ mL} ; \text{pH}_E = 7,0$$

b. Raisonnons sur 1 L de solution dont la masse est égale à 1 220 g.

La concentration molaire de cette solution est :

$$c_0 = 100 c_1 = 6,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

1 L de cette solution contient donc 6,0 mol d'hydroxyde de sodium NaOH, soit une masse :

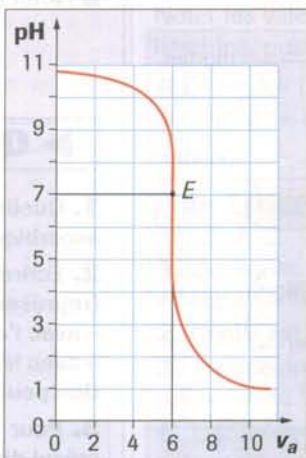
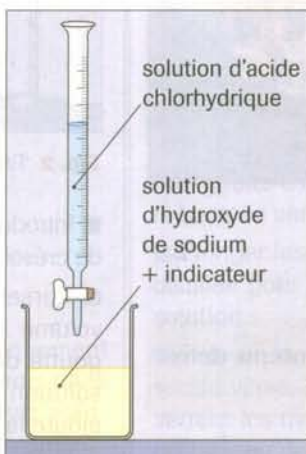
$$m_{\text{NaOH}} = nM \text{ avec } M = 40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$m_{\text{NaOH}} = 6,0 \times 40 = 240 \text{ g}$$

Et le pourcentage d'hydroxyde de sodium est :

$$\frac{240}{1\,220} \approx 0,197 = 19,7\%$$

Le véritable pourcentage est donc très voisin de l'indication de l'étiquette (20 %).



## COMMENTAIRES

$S_0$  est une solution de base concentrée. Le prélèvement doit être fait avec les précautions d'usage : s'équiper de gants et lunettes.

S'efforcer de toujours justifier les formules utilisées.

Le pH décroît car la solution versée est une solution acide.

Le pH initial est 12,8 (solution de soude de concentration  $6,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Quand  $v_a$  tend vers l'infini, le pH tend vers 1,0 (solution d'acide chlorhydrique de concentration  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

$1\,220 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} = 1,220 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Se rappeler qu'une dilution a été effectuée.

Il s'agit du pourcentage en masse : masse d'hydroxyde de sodium divisée par la masse totale de produit.

**1 Trouver les mots manquants**

- a. La courbe de titrage est la courbe représentant les variations du ... de la solution lorsqu'on verse progressivement le ...
- b. La courbe de titrage d'un acide par la soude présente toujours un ... et, sur cette portion de courbe, un ... d'... (point où la ... change de sens). Ce point est le point d'... E que l'on met en évidence grâce à la ... (maximum de cette courbe).
- c. Dans le titrage colorimétrique d'un acide faible par la soude, l'indicateur coloré à utiliser est la ... (ou le ...).

**2 Vrai ou faux ?**

- a. Dans le titrage d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution de soude, le pH à l'équivalence est égal à 8,3.
- b. Dans le titrage d'une solution d'acide éthanoïque par une solution de soude, le pH à l'équivalence est égal à 7,0.
- c. À l'équivalence, la courbe dérivée  $\frac{dpH}{dv_b} = f(v_b)$  présente un point d'inflexion.
- d. Lorsque l'on titre une solution d'acide faible (dans un bécher) par une solution d'hydroxyde de sodium, le pH diminue.

**3 QCM**

- a. Dans un titrage acide fort/base forte, le pH du point d'équivalence est :  
 égal à 7,0 ;  supérieur à 7,0.
- b. Dans un titrage acide faible/base forte, le pH du point d'équivalence est :  
 égal à 7,0 ;  supérieur à 7,0.
- c. L'indicateur coloré à utiliser dans le titrage de l'acide éthanoïque par la soude est :  
 l'hélianthine ;  la phénolphtaléine.
- d. Le titrage d'un acide faible par l'hydroxyde de sodium est une transformation :  
 limitée ;  quasi totale.

**4 Apprendre à rédiger**

Donner une définition concise des mots ou expressions suivantes : *titrage, titrage pH-métrique, titrage colorimétrique, courbe de titrage, courbe dérivée, équivalence, point d'équivalence, volume à l'équivalence.*  
 On pourra appuyer ses propos sur des schémas.

**5 Savoir-faire expérimental**

- a. Faire la liste du matériel nécessaire pour effectuer le titrage pH-métrique d'une solution acide par une solution basique.
- b. Faire un schéma du montage à réaliser.

**Titrages acido-basiques**

**6 • Titrage d'acide chlorhydrique**

- On prépare une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (ou soude) en dissolvant 3,0 g d'hydroxyde de sodium NaOH (s) dans une fiole jaugée de 1 L.
- À l'aide d'une burette graduée, on ajoute progressivement cette solution dans un bécher contenant 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique, additionnée de quelques gouttes d'un indicateur coloré approprié. Le virage se produit après addition de 18 mL de la solution d'hydroxyde de sodium.
- a. Écrire l'équation de la réaction qui s'effectue.
- b. Calculer la concentration de la solution d'acide chlorhydrique.
- c. Quel est le pH à l'équivalence ?
- d. Quel est l'indicateur coloré qui vous paraît le plus approprié pour déterminer la fin du titrage ?

**DONNÉE**

• Masse molaire de l'hydroxyde de sodium :  $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**7 • Acide chlorhydrique**

- Pour obtenir l'équivalence acido-basique, on doit verser 16 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration  $c_b = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique.
- a. Quelle est la nature de la solution obtenue à l'équivalence ? Indiquer une autre façon de préparer une solution identique sans utiliser d'acide ou de base.
- b. Quelle est la concentration de la solution d'acide chlorhydrique titrée ?
- c. Quel volume de chlorure d'hydrogène faut-il dissoudre pour obtenir 1,0 L de la solution d'acide chlorhydrique étudiée ?

**DONNÉE**

• Volume molaire dans les conditions de l'expérience :  $V_m = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**8 • Titrage d'acide méthanoïque**

- Les expériences sont réalisées à 25 °C.
- On dispose d'une solution d'acide méthanoïque H-COOH de concentration  $c_a = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et de pH = 2,4.
1. Écrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau.
2. Dans un bécher, on verse un volume  $v_a = 20 \text{ mL}$  de cette solution. On y ajoute un volume  $v_b$  de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration  $c_b = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- a. Écrire l'équation de la réaction qui s'effectue.
- b. Calculer le volume  $v_b$  de solution d'hydroxyde de sodium qu'il faut verser pour obtenir l'équivalence.
- c. Le pH de la solution à l'équivalence est égal à 8,3. Justifier simplement le caractère basique de la solution.
- d. Quand  $v_b$  devient très supérieur à  $v_{b_e}$ , quelle est la valeur limite du pH de la solution ?
- e. En tenant compte des points remarquables rencontrés précédemment et sachant que pour  $v_b = v_{b_e}/2$ , le pH est égal à 3,8, tracer l'allure de la courbe de titrage  $\text{pH} = f(v_b)$ .

**9** • QCM sur un titrage

À une solution d'un acide faible HA (volume  $v_a = 10 \text{ mL}$ ; concentration molaire  $c_a = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration  $c_b = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

- a. L'équation de la réaction de titrage est :
- $\text{HA} (aq) + \text{HO}^- (aq) = \text{A}^- (aq) + \text{H}_2\text{O}$ ;
  - $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- (aq) = 2 \text{H}_2\text{O} (l)$ .
- b. La transformation correspondant à la réaction de titrage est :
- limitée;
  - totale.
- c. Le volume à l'équivalence est égal à :
- 20 mL;
  - 10 mL.
- d. Le pH à l'équivalence est égal à :
- 8,3;
  - 7,0.
- e. La quantité d'ions  $\text{HO}^- (aq)$  versés à l'équivalence est égale à :
- la quantité d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  initialement présents dans la solution;
  - la quantité de molécules HA contenues dans la solution initiale.
- f. L'indicateur coloré le plus approprié pour effectuer le titrage colorimétrique de la solution de l'acide HA est :
- l'hélianthine;
  - la phénolphtaléine.

**10** •• La transformation est-elle totale ?

- a. Écrire l'équation de la réaction de titrage de l'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium.
- b. On place 20 mL de la solution d'acide éthanoïque de concentration  $c_a = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans le bécher et on y verse, avec une burette graduée, la solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_b = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Pour un volume versé de 10 mL de solution d'hydroxyde de sodium, le pH a la valeur 4,8.

Calculer :

- la quantité d'ions  $\text{HO}^- (aq)$  versés depuis le début du titrage,
- la quantité d'ions  $\text{HO}^- (aq)$  restant dans la solution,
- le rapport  $\frac{n_{\text{HO}^- (aq) \text{ restant}}}{n_{\text{HO}^- (aq) \text{ versés}}}$  et conclure.

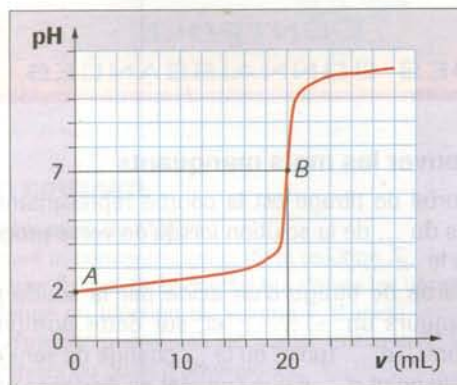
Quel est le taux d'avancement final de la réaction ?

**Courbes de titrage**

**11** •• Acide chlorhydrique

Dans un bécher contenant une solution d'acide chlorhydrique de volume  $v_1$  et de concentration  $c_1$ , on verse progressivement un volume croissant  $v$  d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La courbe ci-dessous indique la variation du pH au cours de l'opération.

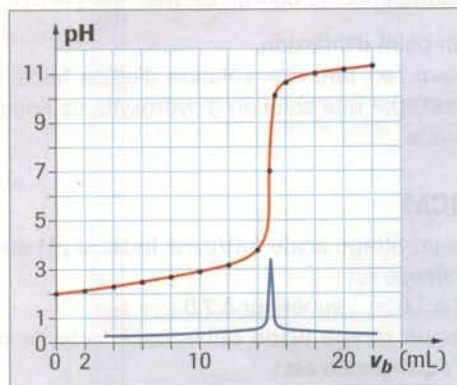
- a. De la valeur du pH au point A, déduire la valeur de la concentration initiale  $c_1$  de la solution d'acide chlorhydrique. Compte tenu des autres données de la courbe, déterminer le volume  $v_1$  de cette solution. Justifier les réponses.
- b. Quelles sont les espèces chimiques contenues dans le bécher au point B ( $v = 20 \text{ mL}$ ;  $\text{pH} = 7,0$ ) ?



- c. Quelle est la nature du résidu solide que l'on obtiendrait en évaporant l'eau de cette solution ?

**12** •• Acide nitrique

Dans un bécher contenant 10 mL d'une solution d'acide nitrique, acide fort de formule  $\text{HNO}_3$  et de concentration  $c_a = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_b$  inconnue. Les relevés du pH effectués permettent de tracer la courbe de titrage et la courbe dérivée représentée sur la figure ci-dessous où  $v_b$  est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé.



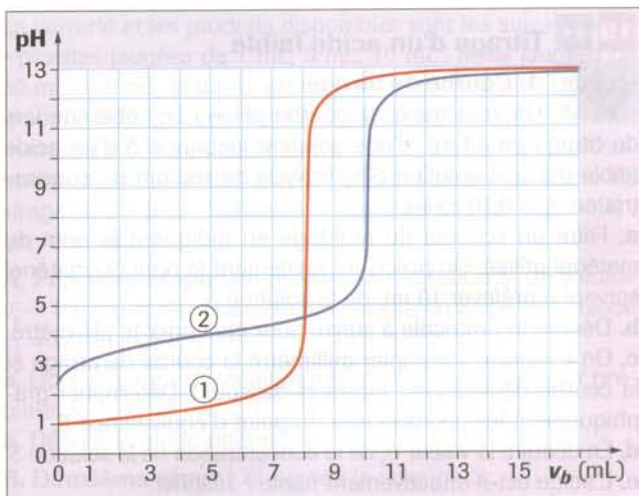
- a. Donner l'équation de la réaction de titrage.
- b. Identifier, en le justifiant, la courbe de titrage et la courbe dérivée.
- c. Déterminer graphiquement le point d'équivalence. En déduire la concentration  $c_b$  de la solution d'hydroxyde de sodium.

**13** •• Courbes acide fort ou acide faible

Les courbes de titrage figurant en haut de la page suivante ont été obtenues en mesurant le pH au cours de l'addition progressive d'un volume  $v$  d'une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration  $c = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  :

- à 10 mL d'une solution aqueuse d'un acide noté  $\text{HA}_1$  ; courbe (1);
- à 10 mL d'une solution aqueuse d'un acide noté  $\text{HA}_2$  ; courbe (2).

- a. À partir de l'observation des deux courbes, montrer que l'un des acides est fort et que l'autre est faible. Les identifier, sans calcul, en précisant les raisons de votre choix.
- b. Calculer les concentrations  $c_1$  et  $c_2$  des deux solutions acides  $\text{HA}_1$  et  $\text{HA}_2$ .



#### 14 •• Titrage d'acide éthanóïque

On considère une solution  $S_1$  d'acide éthanóïque, de concentration  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et de volume  $v_1 = 20 \text{ mL}$ . Son pH est 2,9.  $S_2$  est une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le  $pK_A$  du couple acide éthanóïque/ion éthanóate est égal à 4,8. On verse progressivement un volume  $v_b$  de la solution  $S_2$  dans la solution  $S_1$ .

- Écrire l'équation de la réaction qui s'effectue et montrer que la transformation est quasi totale en calculant la constante d'équilibre associée à cette équation.
- Donner l'allure de la courbe  $\text{pH} = f(v_b)$  que l'on notera  $C_1$ .

#### ÉCHELLES

- En abscisses :  $1 \text{ cm} \cong 2,5 \text{ mL}$ .
- En ordonnées :  $1 \text{ cm} \cong 1 \text{ unité de pH}$ .

- On reprend 20 mL d'acide éthanóïque de concentration  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (solution  $S_1$ ) mais on utilise une solution  $S_2$  d'hydroxyde de sodium de concentration  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dans le même système d'axes qu'en b., donner l'allure de la courbe  $\text{pH} = f(v_b)$  que l'on notera  $C_2$ .

#### 15 •• Titrage d'acide méthanoïque

Les expériences sont réalisées à  $25^\circ\text{C}$ .

1. On dispose d'une solution d'acide méthanoïque  $\text{H-COOH}$  de concentration  $c_a = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et de  $\text{pH} = 2,4$ . Écrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau.

2. Dans un bécher, on prend un volume  $v_a = 20 \text{ mL}$  de cet acide. On y ajoute un volume  $v_b$  d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration  $c_b = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

- Écrire l'équation de la réaction. Montrer que la transformation correspondante est totale.
- Calculer le volume  $v_{b_e}$  de solution d'hydroxyde de sodium qu'il faut verser pour obtenir l'équivalence, le pH de la solution vaut alors 8,3. Justifier simplement le caractère basique de la solution.

c. Quand on a versé un volume de soude  $v_b = \frac{v_{b_e}}{2}$ , le pH vaut 3,8. Montrer, en utilisant les approximations habituelles, que cette valeur du pH est égale à celle du  $pK_A$  du couple  $\text{H-COOH} (aq) / \text{H-COO}^- (aq)$ .

d. Quand  $v_b$  devient très largement supérieur à  $v_{b_e}$ , quelle est la valeur limite du pH de la solution ?

- En tenant compte des points remarquables rencontrés précédemment, tracer l'allure de la courbe de variation du pH en fonction du volume  $v_b$  de solution d'hydroxyde de sodium versé dans le bécher.

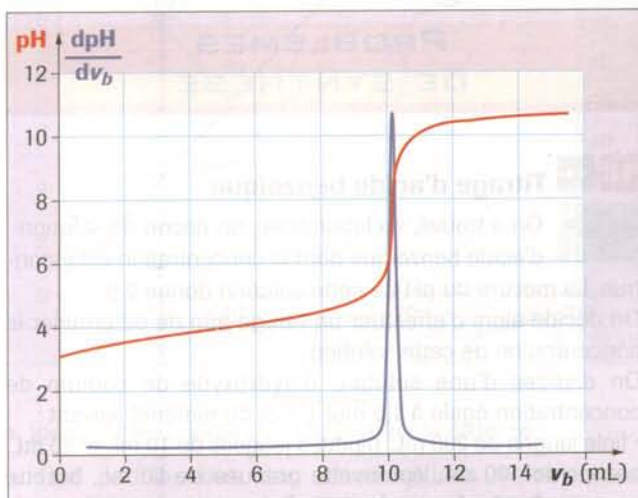
#### 16 •• Titrage d'acide benzoïque

On titre 20 mL d'une solution aqueuse d'acide benzoïque de concentration inconnue à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration :  $c_b = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Les valeurs indiquées par un pH-mètre ont permis de tracer la courbe de titrage et la courbe dérivée (fig. ci-dessous).

a. À partir de considérations sur les  $pK$ , montrer que la transformation entre l'acide benzoïque et la soude peut être considérée comme totale.

b. Déterminer, à l'aide de la courbe et des données du texte, la concentration initiale de la solution d'acide benzoïque.



- Dans la liste ci-dessous, proposer un indicateur coloré approprié pour mettre en évidence l'équivalence au cours de ce titrage. Justifier le choix.

#### Zone de virage des indicateurs colorés

Indicateur coloré	Zone de virage
rouge de méthyle	4,2 - 6,2
rouge de chlorophénol	5,2 - 6,8
rouge de crésol	7,2 - 8,8
phénolphtaléine	8,2 - 10,0
jaune d'alizarine	10,0 - 12,1

#### DONNÉE

• Constante d'acidité du couple :  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} (aq) / \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^- (aq) : K_A = 6,3 \times 10^{-5}$ .

#### 17 Exercice de correction

Lire l'énoncé, puis la solution annotée d'un élève. Rédiger une correction détaillée de l'exercice.

#### Énoncé

On titre 20 mL d'une solution d'acide éthanóïque par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le volume de cette solution versé pour arriver à l'équivalence est 19,2 mL.

Écrire l'équation de la réaction de titrage et calculer la concentration de la solution d'acide éthanóïque.

## Solution annotée d'un élève

les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la solution acide réagissent avec les ions  $\text{HO}^-$  versés :

$$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$$

*$\text{H}_3\text{O}^+$  n'est pas l'espèce prédominante dans la solution.*

La formule à l'équivalence est :  
 $C_a V_a = C_b V_{bE}$  Justifier cette formule.

$V_{bE} = 19,2 \text{ mL}$   
 $C_a (20 \times 10^{-3}) = (1,0 \times 10^{-2}) \times (19,2 \times 10^{-3})$   
 $C_a = 1,04 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
*Erreur de calcul.*

PROBLÈMES  
DE SYNTHÈSE

## 18 •• Titrage d'acide benzoïque

On a trouvé, au laboratoire, un flacon de solution d'acide benzoïque dont la concentration est inconnue. La mesure du pH de cette solution donne 2,6.

On décide alors d'effectuer un titrage afin de déterminer la concentration de cette solution.

On dispose d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et du matériel suivant :

• fiole jaugée de 200 mL, pipettes jaugées de 10 mL et 20 mL, bécher de 100 mL, éprouvette graduée de 50 mL, burette graduée de 20 mL, eau déminéralisée.

a. Indiquer le mode opératoire pour la préparation, à partir de la solution précédente, d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en précisant la verrerie utilisée. Avec la solution d'hydroxyde de sodium ainsi préparée, on procède au titrage de 10 mL de solution d'acide benzoïque. Les variations du pH en fonction du volume  $v$  de solution d'hydroxyde de sodium versé sont données dans le tableau ci-dessous :

$v$ (mL)	0	1,0	2,0	3,0	5,0	6,0	8,0	9,0	9,5
pH	2,6	3,3	3,6	3,9	4,2	4,4	4,8	5,2	5,5

$v$ (mL)	9,8	9,9	10,0	10,1	11,0	12,0	14,0	16,0	18,0
pH	5,9	6,2	8,5	10,7	11,7	12	12,4	12,7	12,8

b. Faire un schéma annoté du montage expérimental à réaliser pour le titrage ci-dessus. Indiquer le matériel nécessaire en sus de celui énuméré.

c. Tracer la courbe  $\text{pH} = f(v)$  sur papier millimétré.

d. Déterminer les coordonnées du point d'équivalence. En déduire la concentration (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de l'acide benzoïque étudié.

e. Déduire de la courbe de titrage, en le justifiant, si l'acide benzoïque est un acide fort ou un acide faible.

f. Écrire l'équation de la réaction qui s'effectue au cours du titrage.

## 19 •• Titrage d'un acide faible

## 1. Courbe de titrage

On veut tracer la courbe  $\text{pH} = f(v_b)$  obtenue lors du titrage de 10 mL d'une solution inconnue S d'un acide faible par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_b = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

a. Faire un schéma du montage en indiquant le nom du matériel utilisé. On précisera également le nom du matériel servant à prélever 10 mL de la solution S.

b. Décrire le protocole à suivre pour étalonner le pH-mètre.

c. On a reporté sur papier millimétré la courbe de titrage et la courbe dérivée (voir figure ci-dessous). Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence E.

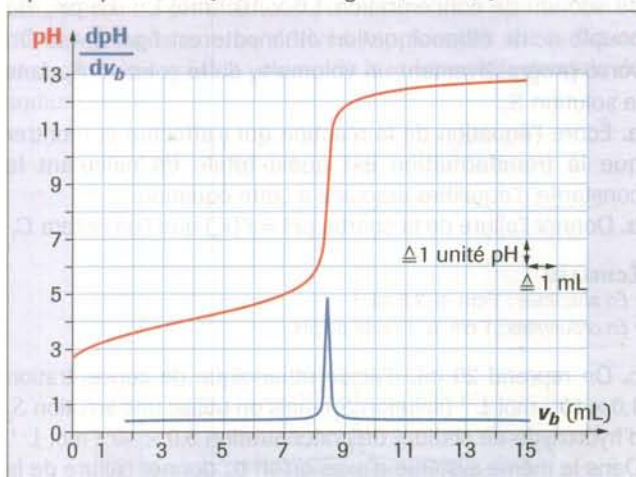
d. En déduire la valeur  $c_a$  de la concentration de la solution S.

e. L'acide est-il effectivement faible ? Justifier.

## 2. Titrage précis sans pH-mètre

a. Utiliser le résultat de la question 1.c. pour choisir l'indicateur coloré approprié dans la liste suivante :

- hélianthine (zone de virage : 3,1 à 4,4),
- bleu de bromothymol (zone de virage : 6,2 à 7,6),
- phénolphtaléine (zone de virage : 8,2 à 10,0).



b. On refait un titrage, sans pH-mètre, de 10 mL de solution S. On observe le virage de l'indicateur coloré lorsqu'on a versé 8,3 mL de solution de concentration  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'hydroxyde de sodium. En déduire une valeur précise  $c'_a$  de la concentration de S.

c. Quel inconvénient y aurait-il à utiliser une trop grande quantité d'indicateur coloré ? Et une trop petite quantité ?

d. À la solution obtenue à l'équivalence (question 2.b.), on ajoute 10 mL de la solution S. Une réaction chimique a-t-elle lieu ? Calculer sa constante d'équilibre et conclure. Quel est le pH du mélange obtenu ? Justifier la réponse.

## 20 •• Titrage d'un vinaigre

L'étiquette d'un litre de vinaigre du commerce indique 6 degrés. Le degré d'acidité exprime la masse, en grammes, d'acide éthanóïque pur contenu dans 100 g de vinaigre. On considère le vinaigre comme une solution aqueuse d'acide éthanóïque.

On désire déterminer, au cours d'une séance de travaux pratiques, la concentration en acide éthanóïque, notée  $c$ , de ce vinaigre.

La verrerie et les produits disponibles sont les suivants :

- pipettes jaugées de 1 mL, 5 mL, 10 mL ; fioles jaugées de 50 mL, 100 mL, 500 mL ; erlenmeyers, verres à pied ; burette graduée de 25 mL ; éprouvettes graduées de 10 mL, 100 mL ;
- vinaigre à 6° ; solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_b = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ; phénolphthaléine (zone de virage : 8,2 - 9,8) ; hélianthine (zone de virage : 3,2 - 4,4) ; eau distillée.

**A. Première étape :** on prépare une solution  $S_1$  de volume  $v_1 = 100 \text{ mL}$  et de concentration molaire en acide éthanoïque  $c_1 = c/100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

a. Quel volume  $v$  de vinaigre à 6° doit-on prélever pour préparer  $S_1$  ?

b. Décrire le mode opératoire.

**B. Deuxième étape :** titrage de la solution  $S_1$ .

On prélève un volume  $v_1 = 10 \text{ mL}$  de la solution  $S_1$  que l'on titre avec la solution d'hydroxyde de sodium en présence d'un indicateur coloré convenable. L'équivalence acido-basique est observée après avoir versé  $v_b = 10,8 \text{ mL}$  de la solution d'hydroxyde de sodium.

a. Écrire l'équation de la réaction qui se produit au cours du titrage.

b. Faire un schéma annoté du dispositif en justifiant le choix de l'indicateur.

c. Calculer la concentration  $c_1$  de  $S_1$ . En déduire  $c$ .

**C.** Calculer le degré d'acidité du vinaigre.

Le résultat est-il en accord avec l'indication de l'étiquette ?

**DONNÉES**

• Masses molaires atomiques :

$M_C = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M_O = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M_H = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;

• Densité du vinaigre : 1,0.

**POUR ALLER PLUS LOIN**

**21** BAC **Titration. Pourcentage des espèces**

1. À la figure 1, on a tracé la courbe expérimentale du titrage d'un volume  $v_a = 20 \text{ mL}$  d'une solution d'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration molaire  $c_b = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

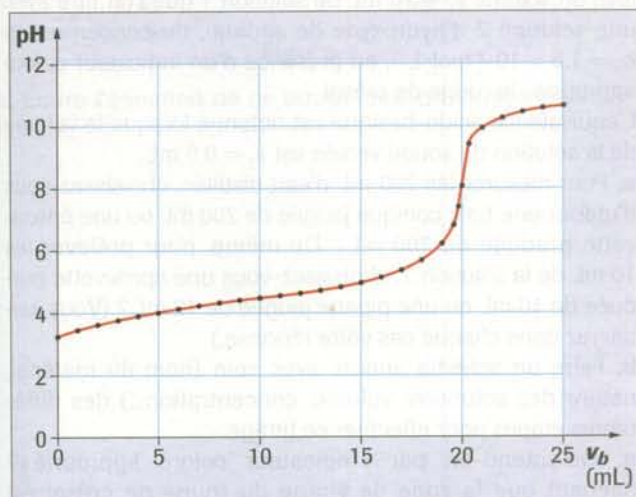


Figure 1

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

b. Qu'appelle-t-on équivalence ? Déterminer l'abscisse du point d'équivalence sur la courbe expérimentale.

c. En déduire la concentration molaire  $c_a$  de la solution d'acide éthanoïque.

2. La figure 2 ci-après, obtenue avec un logiciel, présente la simulation du même titrage. Les courbes tracées représentent les variations :

- du pH en fonction du volume  $v_b$  de soude ajoutée (courbe 1) ;

- les pourcentages des espèces acide éthanoïque et ions éthanoate en fonction de  $v_b$  (courbes 2 et 3).

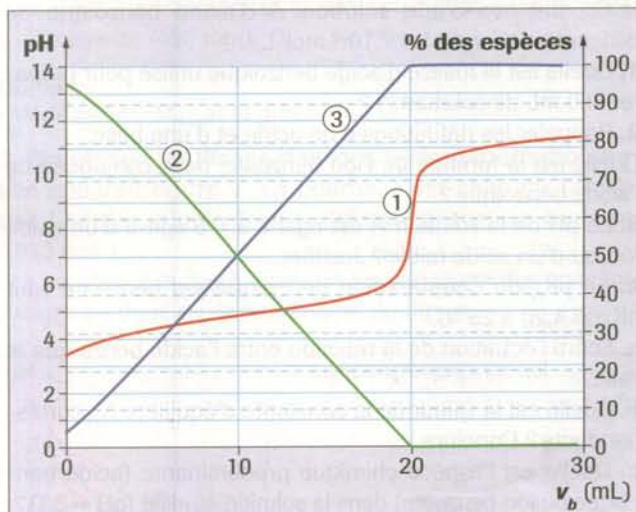


Figure 2

a. Identifier les courbes 2 et 3. Justifier la réponse.

b. Que peut-on dire des concentrations molaires des espèces acide et base conjuguées présentes dans le mélange au point d'intersection des courbes 2 et 3 ?

Quelle relation existe-t-il entre les concentrations molaires de ces deux espèces et le pH de la solution ?

En déduire une valeur approchée du  $pK_A$  du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

## 1 Réaction de l'acide benzoïque avec la soude

L'acide benzoïque, de formule  $C_6H_5-COOH$ , est un solide blanc peu soluble dans l'eau ; c'est un conservateur utilisé dans l'industrie alimentaire, en particulier dans les boissons, où il est désigné par son code européen « E 210 ».

I. On dispose d'une solution  $A$  d'acide benzoïque de concentration  $c_A = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

1. Quelle est la masse d'acide benzoïque utilisé pour préparer 500 mL de solution  $A$  ?

2. Rappeler les définitions d'un acide et d'une base.

Quelle est la formule de l'ion benzoate, base conjuguée de l'acide benzoïque ?

3. Le pH de la solution  $A$  est égal à 3,1. S'agit-il d'un acide fort ou d'un acide faible ? Justifier.

4. Le  $pK_A$  du couple acide benzoïque/ion benzoate vaut  $pK_A = 4,20$  à 25 °C.

a. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.

b. Quelle est la valeur de la constante d'équilibre  $K_1$ , correspondante ? Conclure.

c. Quelle est l'espèce chimique prédominante (acide benzoïque ou ion benzoate) dans la solution étudiée (pH = 3,1) ?

II. Dans un volume  $v_A = 20 \text{ mL}$  de solution  $A$ , on verse progressivement une solution  $B$  de soude (ou hydroxyde de sodium) de concentration  $c_B = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'ion hydroxyde.

2. La transformation associée est-elle totale ? Justifier.

### DONNÉES

• Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$  à 25 °C.

• Masses molaires atomiques :

$$M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

## 2 Titrage d'un vinaigre

NB : cet exercice ne nécessite aucune connaissance en informatique.

Le but de l'exercice est d'effectuer le titrage d'un vinaigre. Pour cela, on titre l'acide éthanóique du vinaigre par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Avant de réaliser ce titrage, on a procédé à une dilution au dixième du vinaigre. On appelle  $S_1$  la solution diluée obtenue.

### 1. Titrage de l'acide éthanóique du vinaigre

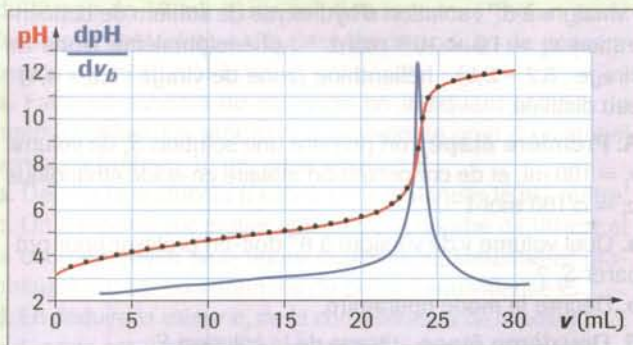
Le volume de solution  $S_1$  à titrer est  $v_1 = 20 \text{ mL}$ .

a. Faire un schéma annoté du montage permettant de suivre l'évolution du pH en fonction du volume  $v$  de solution d'hydroxyde de sodium versé.

b. Écrire le couple acide/base correspondant à l'acide éthanóique. Donner également l'équation de la réaction chimique de ce titrage.

c. Les mesures réalisées, traitées par l'informatique, ont permis de tracer les courbes représentées sur la figure ci-après. Déterminer le point d'équivalence  $E$  et ses coordonnées ( $v_E$  et  $\text{pH}_E$ ).

En déduire la concentration  $c_1$  de la solution  $S_1$ .



d. Quel est l'intérêt de la dilution au dixième ?

Expliquer pourquoi ces résultats permettent aussi de déterminer le volume  $v_E$  correspondant au point d'équivalence.

### 2. Exploitation du titrage

a. Calculer la concentration  $c_0$  en acide éthanóique du vinaigre initial.

b. Le degré d'acidité du vinaigre est la masse en grammes d'acide éthanóique pur contenu dans 100 g de vinaigre. Calculer le degré d'acidité du vinaigre étudié.

c. Comparer avec la valeur donnée.

### DONNÉES

• Masses molaires atomiques :

$$M_{Na} = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M_H = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

• Masse volumique du vinaigre étudié :  $1,02 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

• Degré d'acidité du vinaigre étudié :  $7^\circ$  (Définition donnée en question 2.b.)

## 3 Titrage de l'acide ascorbique

L'acide ascorbique (vitamine C), de formule brute  $C_6H_8O_7$ , est vendu en pharmacie sous forme de comprimés. Il contribue à améliorer la qualité des tendons et des os, mais provoque des insomnies en cas d'abus. On pourra l'assimiler à un acide faible de formule HA.

On dissout un comprimé d'acide ascorbique dans un peu d'eau distillée et on complète pour avoir une solution de volume 200 mL. On obtient une solution 1. On prélève un volume  $v_1 = 10 \text{ mL}$  de solution 1 que l'on titre avec une solution 2 d'hydroxyde de sodium, de concentration  $c_b = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , en présence d'un indicateur coloré approprié : le rouge de crésol.

L'équivalence acido-basique est obtenue lorsque le volume de la solution de soude versée est  $v_2 = 9,5 \text{ mL}$ .

a. Pour mesurer les 200 mL d'eau distillée, choisissez-vous d'utiliser une fiole conique jaugée de 200 mL ou une éprouvette graduée de 200 mL ? De même, pour prélever les 10 mL de la solution 1, choisissez-vous une éprouvette graduée de 10 mL ou une pipette jaugée de 10 mL ? (Vous justifierez dans chaque cas votre réponse.)

b. Faire un schéma annoté avec soin (nom du matériel, nature des solutions, volume, concentration...) des différentes étapes pour effectuer ce titrage.

c. Qu'entend-on par « indicateur coloré approprié » ? Sachant que la zone de virage du rouge de crésol est [7,2 ; 8,8], que peut-on dire du pH à l'équivalence ?

d. Quelle est la quantité d'hydroxyde de sodium utilisée pour atteindre l'équivalence? En déduire la quantité de matière d'acide ascorbique contenue dans un comprimé et la masse correspondante.

e. Déterminer la concentration  $c_1$  de la solution initiale 1.

#### DONNÉES

\* Masses molaires atomiques :

$$M_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M_H = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

### 4 Simulation d'un titrage

#### 1. pH de l'eau minérale

a. Sur un axe gradué en pH, placer le domaine de prédominance des espèces acide et basique des deux couples de l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^- (\text{aq})$ .

b. Le pH de l'eau minérale étudiée est 7,3. Quelle est l'espèce prédominante?

#### DONNÉES

\*  $pK_A$  des couples acide/base :

$$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^- (\text{aq}) : pK_{A_1} = 6,4 ; \text{HCO}_3^- (\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-} (\text{aq}) : pK_{A_2} = 10,3.$$

#### 2. Titrage pH-métrique de l'eau minérale

Un volume  $v_1 = 20 \text{ mL}$  d'eau minérale est titré par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $c_2 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Soit  $v_a$  le volume de la solution acide ajoutée.

À la figure 1, sont représentées la courbe de titrage

$$\text{pH} = f(v_a) \text{ et la courbe dérivée } \frac{d\text{pH}}{dv_a} = g(v_a).$$

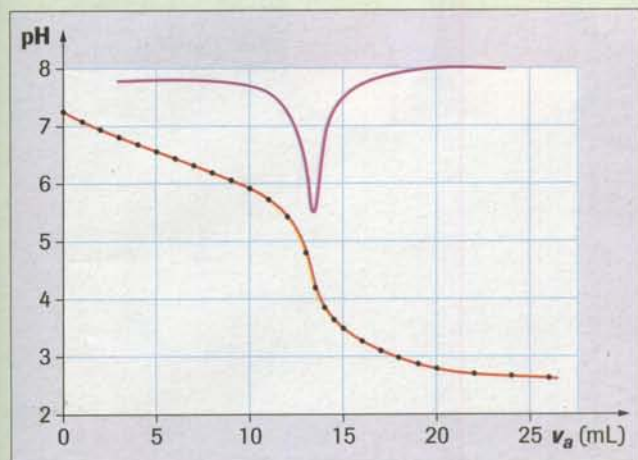


Figure 1

a. Écrire l'équation de ce titrage des ions hydrogénocarbonate.

b. Parmi les indicateurs colorés du tableau ci-dessous, quel est celui qui est le plus approprié au titrage? Justifier votre choix.

vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu
violet de bromocrésol	jaune	5,2 – 6,8	violet
bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu

c. Déterminer la concentration des ions hydrogénocarbonate dans l'eau minérale; la comparer avec celle donnée sur l'étiquette ( $430 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

#### DONNÉE

\* Masse molaire :  $M_{\text{HCO}_3^-} = 61 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### 3. Simulation du titrage des ions hydrogénocarbonate

Elle apparaît figure 2. La courbe 1 est celle du titrage par l'acide chlorhydrique de concentration molaire  $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Les courbes 2 et 3 représentent les variations des concentrations de deux espèces au cours du titrage.

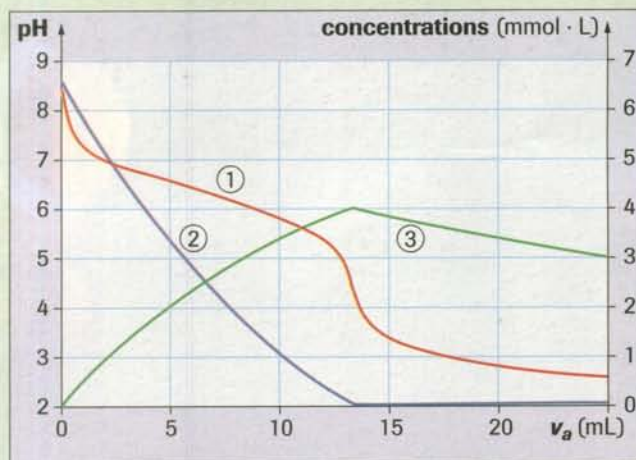


Figure 2

a. Justifier que la courbe 2 est celle de la concentration des ions hydrogénocarbonate.

b. Identifier l'espèce de la courbe 3 en justifiant l'évolution de sa concentration au cours du titrage.

c. Retrouver la valeur du  $pK_A$  du couple  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^- (\text{aq})$  en utilisant l'ensemble des courbes de la figure 2.

d. Déterminer le volume équivalent en utilisant une ou plusieurs courbes de la figure 2. Commenter la méthode utilisée.



La transformation du dioxygène dissous dans l'eau en dioxyde de carbone correspond au sens spontané d'évolution des réactions de respiration cellulaire des poissons.  
La régénération du dioxygène par les plantes aquatiques résulte d'une transformation forcée (photosynthèse) se produisant en sens inverse grâce à l'énergie apportée par la lumière.

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

## **S O M M A I R E**

<b>Chapitre 10 : Évolution spontanée vers l'état d'équilibre .....</b>	<b>173</b>
<b>Chapitre 11 : Les piles, fonctionnement en générateur électrique .....</b>	<b>193</b>
<b>Chapitre 12 : Les piles, grandeurs caractéristiques et exemples .....</b>	<b>209</b>
<b>Chapitre 13 : Transformations forcées. L'électrolyse .....</b>	<b>225</b>

## SAVOIRS

■ **Sens conventionnel du courant** : du pôle positif au pôle négatif à l'extérieur du générateur.

■ La **circulation** du courant électrique dans un circuit est assurée par :

- les électrons dans les parties métalliques et les électrodes ;
- les ions dans les solutions.

■ L'**intensité** du courant est la charge électrique (en valeur absolue) traversant une section de conducteur par unité de temps :

$$I = \frac{Q}{\Delta t}$$

(avec  $Q$  en coulombs (C) ;  $I$  en ampères (A) ;  $\Delta t$  en secondes)

■ Connaître quelques couples oxydant/réducteur du type ion métallique / métal  $M^{n+} (aq) / M (s)$ .

■ Un **réducteur** est une espèce chimique capable de céder des électrons.

■ Un **oxydant** est une espèce chimique capable de capter des électrons.

## SAVOIR-FAIRE

### THÉORIQUES

- Mesurer une tension.
- À l'aide d'un multimètre, déterminer le sens d'un courant électrique.
- Identifier quelques cations métalliques par des tests caractéristiques.
- Identifier quelques gaz :  $O_2 (g)$  ;  $H_2 (g)$ .

### EXPÉRIMENTAUX

- Écrire des demi-équations d'oxydoréduction associées à des couples oxydant/réducteur. En déduire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction.
- Écrire des demi-équations acido-basiques associées à des couples acide/base. En déduire l'équation d'une réaction acido-basique.
- Calculer un quotient de réaction.
- Établir un bilan de matière.

# Évolution spontanée vers l'état d'équilibre



Athlète grec avec sa couronne de vainqueur (1<sup>er</sup>-2<sup>e</sup> siècle av. J.-C.)

La patine noble des bronzes antiques est due à des transformations très lentes s'effectuant spontanément dans un sens déterminé, celui de l'oxydation du cuivre constituant ces alliages.

► Comment déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système chimique ?

## OBJECTIFS

- Savoir calculer la valeur du quotient de réaction pour un état donné d'un système.
- Savoir qu'un système évolue spontanément de manière à ce que le quotient de réaction  $Q$ , tende vers la constante d'équilibre  $K$ .
- Savoir appliquer ce critère d'évolution aux réactions acido-basiques et d'oxydoréduction.

## PLAN DU COURS

- 1 Critère général d'évolution spontanée
- 2 Illustration du critère d'évolution spontanée

# Le sens spontané d'évolution d'un système chimique est-il prévisible ?

## ACTIVITÉ

### Transformations mettant en jeu les couples oxydant/réducteur : $I_2(aq) / I^-(aq)$ et $Fe^{3+}(aq) / Fe^{2+}(aq)$



Fig. 1 Expérience 1.



Fig. 2 Expérience 2.



Fig. 3 Expérience 3.

#### Expérience 1

■ Prendre le pH (à l'aide d'un papier indicateur de pH) d'une solution de sulfate de fer (II)  $FeSO_4$  (de concentration molaire  $0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ) (fig. 1). Y ajouter quelques mL d'une solution de diiode. Chauffer légèrement.

#### Expérience 2

■ a. À 2,0 mL d'une solution de chlorure de fer (III) (de concentration molaire  $0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ), dont on prendra le pH, ajouter 4,5 mL d'une solution d'iodure de potassium de même concentration (fig. 2.b). Chauffer légèrement.

■ b. Ajouter 4 à 5 mL de chlorure de méthylène au tube précédent et, après avoir bouché le tube, agiter vigoureusement puis laisser décanter. Qu'observe-t-on ? Ajouter alors à l'aide d'une pipette, en laissant couler le long de la paroi du tube, quelques gouttes de solution concentrée d'hydroxyde de sodium (soude). Arrêter l'addition dès l'apparition d'un précipité (fig. 2.b).

#### Expérience 3

■ À 10 mL d'une solution de sulfate de fer (II) (de concentration molaire  $0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ), ajouter quelques gouttes de soude pour ajuster le pH vers 5–6, puis ajouter goutte à goutte une solution de diiode (fig. 3). Chauffer légèrement.

#### CHIMIE ET VOCABULAIRE

■ **Transformation spontanée** : transformation s'effectuant naturellement lorsque des espèces chimiques sont mises en présence.

► 1. a. Dans laquelle des deux expériences (1 ou 2.a) observe-t-on une transformation d'oxydoréduction ?

b. Écrire l'équation de la réaction associée à cette transformation.

c. Relever les observations permettant de préciser le sens spontané d'évolution de cette réaction en milieu nettement acide.

► 2. a. Quelle transformation observe-t-on dans l'expérience 3 ?

b. Écrire l'équation de la réaction correspondante, en considérant que l'espèce fer (II) est essentiellement présente sous forme d'ions  $Fe^{2+}(aq)$  et l'espèce fer (III) sous forme du précipité  $Fe(OH)_3(s)$ .

c. Peut-on modéliser les transformations observées dans les expériences 2. a et 3 par la même réaction ? Pourquoi ?

**Données** : les solutions de diiode sont brunes dans l'eau et violettes dans les solvants organiques non oxygénés. Les ions  $Fe^{2+}(aq)$  et  $Fe^{3+}(aq)$  se caractérisent par les précipités  $Fe(OH)_2(s)$  et  $Fe(OH)_3(s)$ , respectivement vert et rouille, qu'ils donnent avec les ions hydroxyde.

#### L'ÉNIGME DU CHAPITRE

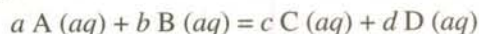
**Comment** peut-on obtenir un précipité d'hydroxyde de fer (III)  $Fe(OH)_3(s)$  sans être en milieu basique ?

**Donnée** : la constante d'équilibre associée à l'équation de la mise en solution de  $Fe(OH)_3(s)$  vaut  $K = 10^{-38}$ .

1.1. Calcul du quotient de réaction  $Q_r$ 

## A Rappel de l'expression du quotient de réaction

Pour un état donné d'un système chimique, le quotient de réaction  $Q_r$ , associé à la réaction :



est défini par l'expression :

$$Q_r = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

L'écriture  $[X]$  représente le nombre mesurant, en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la concentration molaire de l'espèce  $X (aq)$  dans l'état du système considéré.

Dans l'expression de  $Q_r$ , n'interviennent que les espèces dissoutes : l'eau, en tant que solvant, ou les solides éventuellement présents n'y figurent pas.

B Calcul de la valeur de  $Q_r$  pour un état donné d'un système

• Le calcul de  $Q_r$  fait intervenir les valeurs des **concentrations**. Il faut donc convertir tout bilan de quantités de matière en **bilan de concentrations** (en divisant les quantités de matière par le volume total  $V$  de la solution), mais ne pas effectuer immédiatement les calculs car des simplifications peuvent intervenir.

• Dans l'état initial, les grandeurs  $[X]$  intervenant dans le calcul du quotient de réaction sont les valeurs des **concentrations initiales apportées des espèces introduites** dans la solution avant réaction.

• Dans l'état final, il s'agit des concentrations effectives des espèces en solution.

Le tableau de la figure 1 indique la valeur des concentrations qu'il convient d'adopter dans l'état initial.

## C Exemple d'une réaction acido-basique

On considère la réaction de l'acide méthanoïque  $\text{H-COOH}$  avec l'ammoniac  $\text{NH}_3$ .

Déterminer le quotient de réaction dans l'état initial du système obtenu en mélangeant (fig. 2) :

– un volume  $v_1 = 200 \text{ mL}$  d'une solution d'acide méthanoïque de concentration  $c_1 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

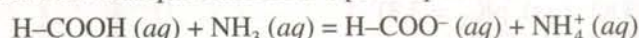
– un volume  $v_2 = 400 \text{ mL}$  d'une solution d'ammoniac de concentration  $c_2 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

– un volume  $v_3 = 200 \text{ mL}$  d'une solution de méthanoate de sodium de concentration  $c_3 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

– une quantité  $n_4 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de chlorure d'ammonium.

On supposera qu'après le mélange, le volume total est égal à  $800 \text{ mL}$ .

La réaction acido-basique considérée a pour équation :



Le quotient de réaction dans l'état initial s'écrit :

$$Q_{ri} = \frac{[\text{H-COO}^-]_i [\text{NH}_4^+]_i}{[\text{H-COOH}]_i [\text{NH}_3]_i}$$

Déterminons les quantités de matière de chacune des espèces dans l'état initial, pour obtenir ensuite leur concentration en divisant par le volume total de la solution  $V = v_1 + v_2 + v_3 = 0,8 \text{ L}$ .

Corps mis en solution à la concentration $c$	Espèces à prendre en compte dans l'état initial et valeur de leur concentration initiale
acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{-COOH} (l)$	$\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)$ avec $[\text{CH}_3\text{-COOH}]_i = c$
ammoniac $\text{NH}_3 (g)$	$\text{NH}_3 (aq)$ avec $[\text{NH}_3]_i = c$
éthanoate de sodium $\text{CH}_3\text{-COONa} (s)$	$\text{CH}_3\text{-COO}^- (aq)$ et $\text{Na}^+ (aq)$ avec $[\text{CH}_3\text{-COO}^-]_i = c$ et $[\text{Na}^+]_i = c$
chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl} (s)$	$\text{NH}_4^+ (aq)$ et $\text{Cl}^- (aq)$ avec $[\text{NH}_4^+]_i = c$ et $[\text{Cl}^-]_i = c$
hydroxyde de sodium $\text{NaOH} (s)$	$\text{HO}^- (aq)$ et $\text{Na}^+ (aq)$ avec $[\text{HO}^-]_i = c$ et $[\text{Na}^+]_i = c$
chlorure d'hydrogène $\text{HCl} (g)$	$\text{H}_3\text{O}^+$ et $\text{Cl}^- (aq)$ avec $[\text{H}_3\text{O}^+]_i = c$ et $[\text{Cl}^-]_i = c$

FIG. 1 Valeurs des concentrations à adopter pour le calcul de  $Q_{ri}$ .

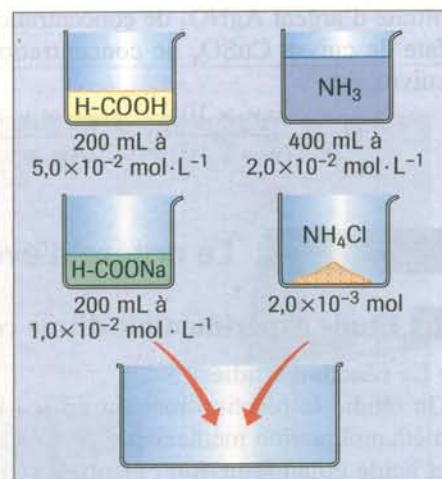


FIG. 2 Schématisation de l'état initial du système étudié.

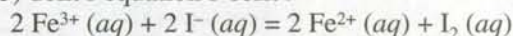
Équation de la réaction		$\text{H-COOH} (aq) + \text{NH}_3 (aq) = \text{H-COO}^- (aq) + \text{NH}_4^+ (aq)$			
État initial	Quantité de matière (en mol)	$c_1 v_1 = 1,0 \times 10^{-2}$	$c_2 v_2 = 8,0 \times 10^{-3}$	$c_3 v_3 = 2,0 \times 10^{-3}$	$n_4 = 2,0 \times 10^{-3}$
	Concentration (en mol · L <sup>-1</sup> )	$\frac{c_1 v_1}{V} = \frac{1,0 \times 10^{-2}}{0,8}$	$\frac{c_2 v_2}{V} = \frac{8,0 \times 10^{-3}}{0,8}$	$\frac{c_3 v_3}{V} = \frac{2,0 \times 10^{-3}}{0,8}$	$\frac{n_4}{V} = \frac{2,0 \times 10^{-3}}{0,8}$

Le calcul de  $Q_{ri}$  conduit à :

$$Q_{ri} = \frac{\left(\frac{2,0 \times 10^{-3}}{0,8}\right) \times \left(\frac{2,0 \times 10^{-3}}{0,8}\right)}{\left(\frac{1,0 \times 10^{-2}}{0,8}\right) \times \left(\frac{8,0 \times 10^{-3}}{0,8}\right)} = \frac{4}{80} = 5,0 \times 10^{-2}$$

### D Exemples de réactions d'oxydoréduction

• Soit la réaction d'oxydation des ions iodure  $\text{I}^- (aq)$  par les ions fer (III)  $\text{Fe}^{3+} (aq)$  (fig. 3) dont l'équation s'écrit :



Quelle est la valeur du quotient de réaction dans l'état initial en fonction des quantités de matière et du volume de la solution ?

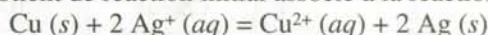
L'expression littérale du quotient de réaction est :

$$Q_{ri} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_i^2 [\text{I}_2]_i}{[\text{Fe}^{3+}]_i^2 [\text{I}^-]_i^2}$$

Sa valeur se calcule, à partir des quantités de matière des espèces apportées, de la manière suivante :

$$Q_{ri} = \frac{\left(\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{V}\right)^2 \left(\frac{n_{\text{I}_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{\text{Fe}^{3+}}}{V}\right)^2 \left(\frac{n_{\text{I}^-}}{V}\right)^2} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^2 \times n_{\text{I}_2} \times V}{n_{\text{Fe}^{3+}}^2 \times n_{\text{I}^-}^2 \times V}$$

• Calculer le quotient de réaction initial associé à la réaction (fig. 4) :



Ce quotient a pour expression littérale, dans l'état initial du système :

$$Q_{ri} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i}{[\text{Ag}^+]_i^2}$$

Sa valeur, dans le système obtenu en mélangeant  $v_1$  mL d'une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  de concentration  $c_1$  à  $v_2$  mL d'une solution de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$  de concentration  $c_2$ , auquel on ajoute  $n_{\text{Cu}}$  mol de cuivre, est :

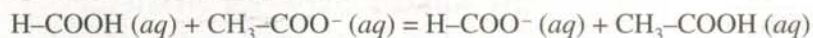
$$Q_{ri} = \frac{c_2 v_2 \times 10^{-3}}{(v_1 + v_2) 10^{-3}} \bigg/ \left( \frac{c_1 v_1 \times 10^{-3}}{(v_1 + v_2) \times 10^{-3}} \right)^2 = \frac{c_2 v_2 (v_1 + v_2)}{c_1^2 v_1^2}$$

## 1.2. Le critère d'évolution spontanée

### A Étude expérimentale d'une réaction acido-basique

#### • La réaction étudiée

On étudie la réaction mettant en jeu les deux couples acide/base : acide méthanoïque/ion méthanoate ( $\text{H-COOH} (aq) / \text{H-COO}^- (aq)$ ,  $\text{p}K_{A_1} = 3,8$ ) et acide éthanoïque/ion éthanoate ( $\text{CH}_3\text{-COOH} (aq) / \text{CH}_3\text{-COO}^- (aq)$ ,  $\text{p}K_{A_2} = 4,8$ ). Sans préjuger du sens dans lequel se déroule la transformation, l'équation de la réaction s'écrit :



Le quotient de réaction :  $Q_r = \frac{[\text{H-COO}^-] [\text{CH}_3\text{-COOH}]}{[\text{H-COOH}] [\text{CH}_3\text{-COO}^-]}$

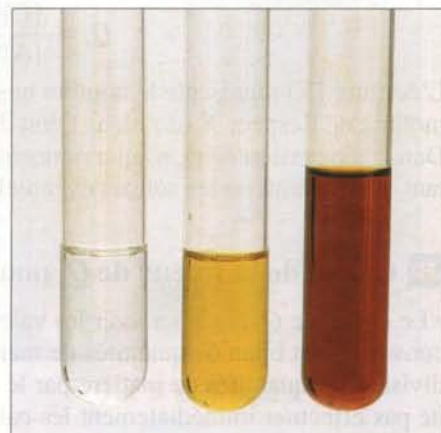


Fig. 3 Réaction d'oxydation des ions iodure par les ions fer (III) : apparition de diiode (couleur brune).



Fig. 4 Oxydation du cuivre par les ions argent : apparition d'ions cuivre (II) (couleur bleue) et d'argent métal.

peut encore s'écrire :  $Q_r = \frac{[\text{H-COO}^-]}{[\text{H-COOH}]} / \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]}$ .

La constante d'équilibre associée à l'équation précédente a pour valeur :

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}} = 10^{4,8 - 3,8} = 10$$

• Réalisation expérimentale

À partir de solutions d'acide méthanoïque (1), de méthanoate de sodium (2), d'acide éthanoïque (3) et d'éthanoate de sodium (4), toutes de même concentration  $c = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on prépare les solutions S, S' et S'' en mélangeant des volumes déterminés de chacune des solutions précédentes. La valeur des volumes des solutions mélangées permet de calculer les rapports des concentrations des espèces conjuguées dans l'état initial, par exemple, en désignant par V le volume total du mélange :

$$\frac{[\text{H-COO}^-]_i}{[\text{H-COOH}]_i} = \frac{\frac{c v_2}{V}}{\frac{c v_1}{V}} = \frac{v_2}{v_1} ; \text{ de même } \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]_i}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]_i} = \frac{v_4}{v_3}$$

On en déduit  $Q_{r,i} = \frac{v_2}{v_1} \times \frac{v_3}{v_4}$ .

La valeur du pH des solutions ainsi obtenues permet d'accéder au rapport des concentrations des espèces conjuguées dans l'état d'équilibre puisque la relation de définition de la constante d'acidité :

$$K_A = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}]}$$

conduit à :  $\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-pK_A}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH} - pK_A}$ .

La valeur du quotient de réaction dans l'état final  $Q_{r,f}$  s'obtient donc grâce à la mesure du pH de la solution en équilibre.

EXPÉRIENCE

- Préparer dans un bécher chacune des 3 solutions S, S' et S'' (voir tableau, page suivante).
- Placer la sonde du pH-mètre dans l'un des béchers. Agiter et relever la valeur du pH (fig. 5).
- Rincer la sonde du pH-mètre à l'eau distillée, l'essuyer et recommencer avec les deux autres solutions.

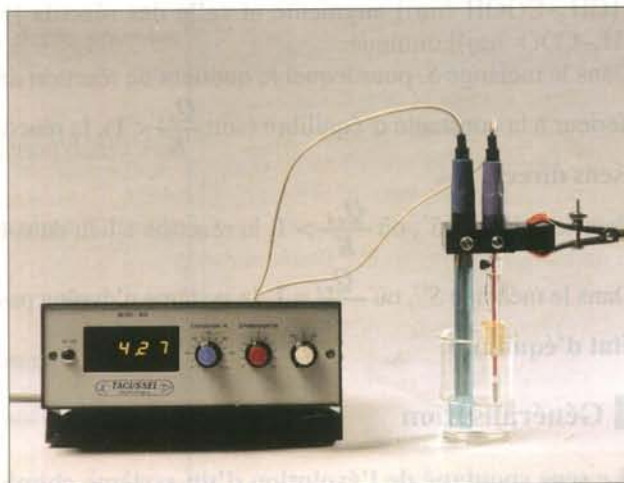
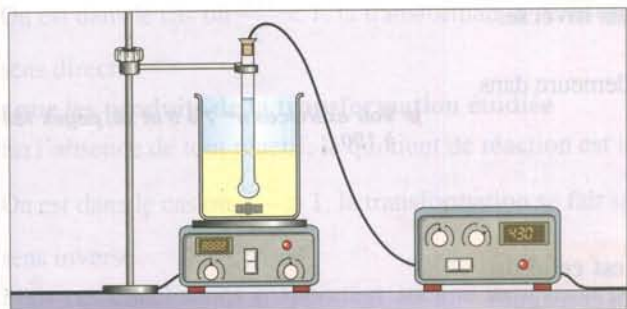


Fig. 5 Mesure du pH de la solution S ; pH = 4,27.

**OBSERVATION**

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant.

Mélange préparé		S	S'	S''
Acide méthanoïque $v_1$ (mL)		10,0	2,0	2,0
Méthanolate de sodium $v_2$ (mL)		10,0	10,0	10,0
Acide éthanoïque $v_3$ (mL)		10,0	20,0	20,0
Éthanoate de sodium $v_4$ (mL)		10,0	2,0	10,0
Rapport des concentrations des espèces conjuguées dans l'état initial	$\frac{[\text{H-COO}^-]_i}{[\text{H-COOH}]_i} = \frac{v_2}{v_1}$	1,0	5,0	5,0
	$\frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]_i}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]_i} = \frac{v_4}{v_3}$	1,0	0,1	0,5
$Q_{ri}$		1,0	50	10
pH mesuré		4,3	4,1	4,5
Rapport des concentrations des espèces conjuguées dans l'état d'équilibre (et sens de variation)	$\frac{[\text{H-COO}^-]_{eq}}{[\text{H-COOH}]_{eq}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a1}}$	3,2 ↗	2,0 ↘	5,0 =
	$\frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]_{eq}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a2}}$	0,32 ↘	0,2 ↗	0,5 =
$Q_{rf}$		$\frac{3,2}{0,32} = 10,0$	$\frac{2}{0,2} = 10,0$	$\frac{5}{0,5} = 10,0$
Valeur du rapport $\frac{Q_{ri}}{K}$ ( $K = 10$ ) et sens d'évolution		$\frac{Q_{ri}}{K} = 0,1 < 1,0$ sens direct	$\frac{Q_{ri}}{K} = 5 > 1,0$ sens inverse	$\frac{Q_{ri}}{K} = 1,0$ pas d'évolution

**INTERPRÉTATION**

On vérifie tout d'abord que, pour chacun des mélanges étudiés, le système évolue spontanément de manière que le quotient de réaction, dans l'état final, soit égal à la constante d'équilibre ( $K = 10$ ).

On détermine le sens d'évolution du système en examinant le sens de variation du rapport des concentrations des espèces conjuguées. C'est ainsi que,

pour le mélange S, l'augmentation du rapport  $\frac{[\text{H-COO}^-]}{[\text{H-COOH}]}$  et la diminution

du rapport  $\frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]}$  montrent bien que la transformation s'est produite

dans le sens direct puisqu'alors la concentration des produits  $[\text{H-COO}^- (aq)]$  et  $[\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)]$  augmente et celle des réactifs  $[\text{H-COOH} (aq)]$  et  $[\text{CH}_3\text{-COO}^- (aq)]$  diminue.

- Dans le mélange S, pour lequel le quotient de réaction dans l'état initial est inférieur à la constante d'équilibre (soit  $\frac{Q_{ri}}{K} < 1$ ), la réaction s'effectue dans le **sens direct**.

- Pour le mélange S', où  $\frac{Q_{ri}}{K} > 1$ , la réaction a lieu dans le **sens inverse**.

- Dans le mélange S'', où  $\frac{Q_{ri}}{K} = 1$ , le système n'évolue pas, il demeure dans l'état d'équilibre.

**B Généralisation**

Le sens spontané de l'évolution d'un système chimique est celui au cours duquel la valeur du quotient de réaction tend vers la constante d'équilibre  $K$ .

► Voir exercices n°s 7 à 9 et 16, pages 188 à 190

• Pour déterminer le sens spontané d'évolution d'un système, on calcule la valeur du quotient de réaction dans l'état initial et on la compare à la constante d'équilibre. Trois cas peuvent se présenter :

- Si  $\frac{Q_{ri}}{K} < 1$  : le système évolue spontanément dans le sens direct jusqu'à ce que  $Q_{ri} = K$ .
- Si  $\frac{Q_{ri}}{K} > 1$  : le système évolue spontanément dans le sens inverse jusqu'à ce que  $Q_{ri} = K$ .
- Si  $\frac{Q_{ri}}{K} = 1$  : le système chimique est à l'équilibre, il ne subit aucune évolution.

Le diagramme de la figure 6 résume ces conclusions.

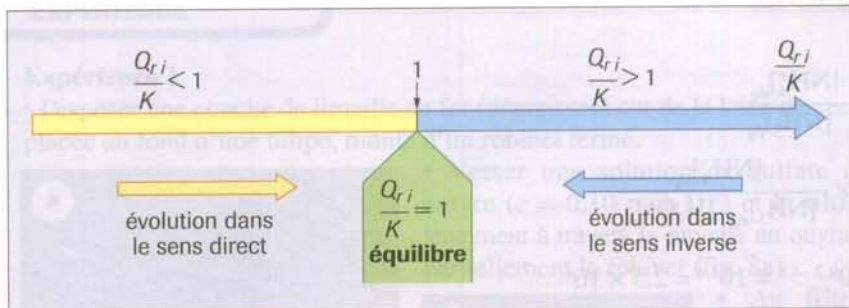


Fig. 6 Évolution spontanée d'un système chimique.

■ REMARQUES

- Le critère d'évolution ne prend pas en compte les considérations cinétiques ; il est possible de ne pas observer l'évolution prévue du système si celle-ci est très lente.
- Pour vérifier le critère d'évolution, il faut que le système puisse évoluer dans un sens ou dans l'autre ; ce qui sous-entend que toutes les espèces intervenant dans la transformation sont effectivement présentes dans l'état initial.

■ Cas particuliers

Le sens spontané d'évolution se détermine de manière évidente pour les systèmes chimiques qui ne comportent dans leur état initial :

• que les réactifs

En l'absence de tout produit de la réaction, le quotient de réaction dans l'état initial est nul.

On est dans le cas où  $\frac{Q_{ri}}{K} < 1$ , la transformation se fait spontanément dans le sens direct.

• que les produits de la transformation étudiée

En l'absence de tout réactif, le quotient de réaction est infiniment grand.

On est dans le cas où  $\frac{Q_{ri}}{K} > 1$ , la transformation se fait spontanément dans le sens inverse.

Mais ces conclusions n'apportent aucune indication sur la valeur du taux d'avancement de la réaction, laquelle dépend non seulement de la composition initiale du système, mais aussi de la constante d'équilibre  $K$ .

► Voir exercices nos 13, 22 et 23, pages 190 et 191

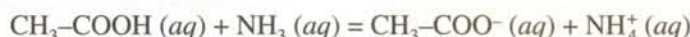
## 2 Illustration du critère d'évolution spontanée

### 2.1. Cas des réactions acido-basiques

#### A Exemple

Étudions la transformation mettant en jeu les deux couples acide/base : acide éthanoïque/ion éthanoate ( $\text{CH}_3\text{-COOH} (aq) / \text{CH}_3\text{-COO}^- (aq)$  ;  $\text{p}K_{A_1} = 4,8$ ) et ion ammonium/ammoniac ( $\text{NH}_4^+ (aq) / \text{NH}_3 (aq)$  ;  $\text{p}K_{A_2} = 9,2$ ).

L'équation de la réaction s'écrit :



Le quotient de réaction, dans l'état initial, a pour expression :

$$Q_{ri} = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]_i [\text{NH}_4^+]_i}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]_i [\text{NH}_3]_i}$$

et la constante d'équilibre a pour valeur :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]_{\text{éq}} [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]_{\text{éq}} [\text{NH}_3]_{\text{éq}}}$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]_{\text{éq}}} \times \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

$$K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = \frac{10^{-\text{p}K_{A_1}}}{10^{-\text{p}K_{A_2}}} = 10^{\text{p}K_{A_2} - \text{p}K_{A_1}} = 10^{9,2 - 4,8} = 10^{4,4} = 2,5 \times 10^4$$

Le tableau suivant précise l'évolution du système en fonction de sa composition initiale ( $c$  : concentration molaire initiale des espèces).

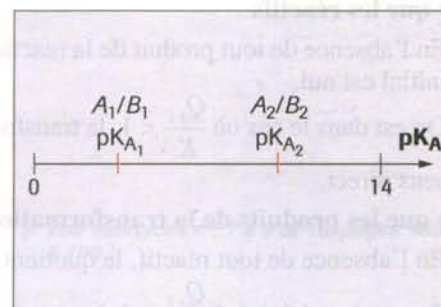
Système	$[\text{CH}_3\text{-COOH}]_i$	$[\text{NH}_3]_i$	$[\text{CH}_3\text{-COO}^-]_i$	$[\text{NH}_4^+]_i$	$\frac{Q_{ri}}{K}$	Sens d'évolution
1	$c$	$c$	0	0	$\frac{Q_{ri}}{K} = 0 < 1$	direct
2	0	0	$c$	$c$	$\frac{Q_{ri}}{K}$ infiniment grand	inverse
3	$c$	$c$	$c$	$c$	$\frac{Q_{ri}}{K} = 4,0 \times 10^{-5} < 1$	direct

En exprimant la constante d'équilibre  $K$  en fonction du taux d'avancement  $\tau$  de la réaction, on calcule une valeur de  $\tau$  égale à 99,4 % pour le système 1 et à 98,8 % pour le système 3. On peut donc considérer que la transformation dans le sens direct de ces systèmes est quasi totale. On remarquera qu'il s'agit de la réaction de l'acide appartenant au couple de  $\text{p}K_A$  le plus petit (donc l'acide le plus fort) avec la base appartenant au couple de  $\text{p}K_A$  le plus grand (donc la base la plus forte).

En revanche, pour le système 2 où la transformation s'effectue en sens inverse, au départ d'un mélange équimolaire d'ions ammonium et éthanoate, on calcule un taux d'avancement de 0,6 % dans le sens inverse : la transformation de ce système est donc très peu avancée ; il s'agit de la réaction de l'acide le plus faible avec la base la plus faible.

#### B Généralisation

- Une transformation acido-basique mettant en jeu deux couples acide/base peut s'effectuer spontanément **dans un sens ou dans l'autre** selon la composition du système initial.
- La transformation privilégiée est celle au cours de laquelle **l'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte**. Pour des réactifs en proportions stœchiométriques, la transformation est quasi totale si la différence de  $\text{p}K_A$  atteint au moins 4 unités (fig. 7).



**FIG. 7** La transformation d'un mélange  $A_1 + B_2$  correspondant à l'équation  $A_1 + B_2 = B_1 + A_2$ , avec  $A_1$  l'acide le plus fort et  $B_2$  la base la plus forte, s'effectue dans le sens direct avec un taux d'avancement final important.

• La réaction, dans les proportions stœchiométriques, de l'acide le plus faible avec la base la plus faible, conduit à une transformation peu avancée. On peut considérer qu'elle est négligeable ou quasi inexistante pour une différence de  $pK_A$  d'au moins de 4 unités.

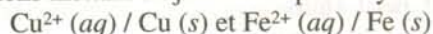
#### ■ REMARQUE

On peut très bien observer une transformation quasi totale du réactif limitant entre deux couples acide/base, même si la différence de  $pK_A$  n'atteint pas 4 unités : il suffit d'utiliser un excès du réactif antagoniste.

► Voir exercices n°s 6, 14 et 15, pages 188 et 190

## 2.2. Cas des réactions d'oxydoréduction

Étudions les réactions mettant en jeu les couples oxydant/réducteur :



### EXPÉRIENCE

#### Expérience 1

• Disposer une couche de limaille de fer (dégraissée) sur de la laine de verre placée au fond d'une tulipe, munie d'un robinet fermé.



• Verser une solution de sulfate de cuivre ( $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et la filtrer lentement à travers la limaille en ouvrant partiellement le robinet (fig. 8a).



Fig. 8.a. Vue de la filtration.

b. Formation du précipité d'hydroxyde de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ .

• Au filtrat recueilli dans le bécher, ajouter quelques gouttes d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (fig. 8b).

#### Expérience 2 (fig. 9)

• Plonger une lame de cuivre décapée dans une solution de sulfate de fer (II) contenue dans un bécher.



Fig. 9. Lame de cuivre dans la solution de sulfate de fer.

### OBSERVATION

• **Expérience 1 :** le filtrat n'est plus coloré en bleu ; l'addition de soude provoque l'apparition d'un précipité vert ; la limaille de fer se recouvre d'un dépôt brun rougeâtre.

• **Expérience 2 :** la lame de cuivre demeure inaltérée ; on ne perçoit aucune évolution (fig. 9).

### INTERPRÉTATION

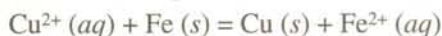
• La décoloration du filtrat montre que les ions cuivre (II) ont été consommés ; ils se sont transformés en cuivre métal qui se dépose sur la limaille. La formation d'un précipité vert d'hydroxyde de fer (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  montre que le filtrat contient des ions fer (II).

• Lors de l'expérience 1, il se produit la réaction d'équation :



Dans l'expérience 2, on n'observe pas la transformation inverse.

• Ces deux expériences montrent que la réaction d'oxydoréduction mettant en jeu les deux couples  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$  et  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) / \text{Fe}(\text{s})$  évolue spontanément dans le sens direct de l'équation :



La constante d'équilibre associée à cette équation est :

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}} = 2,8 \times 10^{26}$$

- Pour l'expérience 1, le quotient de réaction dans l'état initial  $Q_{ri} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i}$  est nul, on observe donc une évolution spontanée dans le sens direct de manière à faire croître le numérateur  $[\text{Fe}^{2+}]$  et à faire décroître le dénominateur  $[\text{Cu}^{2+}]$ . Pour que  $Q_r$  atteigne la valeur de  $K$ , qui est extrêmement grande, il suffit que  $[\text{Cu}^{2+}]$  devienne extrêmement petit (puisque  $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} \leq [\text{Cu}^{2+}]_i$ ); ce qui sous-entend la quasi-disparition des ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  (dès lors que le réactif fer n'est pas en défaut). C'est bien ce que l'on observe avec la décoloration de la solution : la transformation est quasi totale.
- Pour l'expérience 2, le quotient de réaction dans l'état initial est infiniment grand puisque  $[\text{Cu}^{2+}]_i$  est nul. On doit donc observer la diminution de  $Q_r$  par évolution de la réaction dans le sens inverse ; mais il suffit qu'il se forme une quantité infinitésimale d'ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  pour que  $Q_r$  devienne égal à  $K$  ( $2,8 \times 10^{26}$ ). La transformation spontanée est donc quasi inexistante dans le sens inverse.

► Voir exercices nos 10 et 11, 17 à 21 pages 189 à 191

## EXERCICE RÉSOLU

### Sens d'évolution d'une transformation

#### Énoncé

On prépare une solution  $S_1$  à partir d'iodure de potassium et de diiode de façon à avoir :

$$[\text{I}_2(\text{aq})] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et}$$

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

On prépare une solution  $S_2$  contenant des ions fer (II) et fer (III) d'égales concentrations :

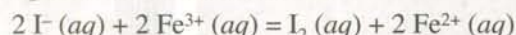
$$[\text{Fe}^{2+}(\text{aq})] = [\text{Fe}^{3+}(\text{aq})] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

**a.** Prévoir le sens d'évolution de la transformation lors du mélange de volumes égaux de ces deux solutions sachant qu'à la réaction des ions fer (III) avec les ions iodure est associée une constante d'équilibre :  $K = 5,0 \times 10^4$ .

**b.** Qu'observe-t-on lors de cette expérience ?

#### Solution

**a.** L'équation de la réaction s'écrit :



Dans le mélange, les concentrations des espèces sont divisées par 2 du fait du doublement du volume.

On a donc :

$$[\text{I}_2(\text{aq})]_i = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{I}^-(\text{aq})]_i = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}(\text{aq})]_i = [\text{Fe}^{3+}(\text{aq})]_i = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

D'où la valeur de  $Q_{ri}$  :

$$Q_{ri} = \frac{[\text{I}_2]_i [\text{Fe}^{2+}]_i^2}{[\text{I}^-]_i^2 [\text{Fe}^{3+}]_i^2} = \frac{5,0 \times 10^{-4} \times (5,0 \times 10^{-3})^2}{(5,0 \times 10^{-2})^2 \times (5,0 \times 10^{-3})^2} = 0,2$$

$$\frac{Q_{ri}}{K} = \frac{0,2}{5,0 \times 10^4} = 4,0 \times 10^{-6} < 1.$$

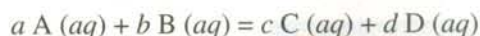
Le système évolue dans le sens direct ( $Q_r$  augmente pour tendre vers  $K$ ).

**b.** Puisque du diiode se forme, sa concentration s'accroît. On observe donc une accentuation de sa couleur brune.

## 1 Critère général d'évolution spontanée

### ■ Calcul du quotient de réaction $Q_r$

- Le quotient de réaction associé à la réaction :



est :

$$Q_r = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- Son expression ne comporte que les **espèces dissoutes** à l'exclusion du solvant.

Sa valeur se calcule à partir des valeurs des **concentrations**, exprimées en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , dans un état donné du système.

- L'état initial** d'un système chimique est l'état dans lequel se trouvent les constituants **avant réaction**. Il met en jeu les **concentrations initiales** apportées des espèces introduites.

En général, l'état final est l'état d'équilibre atteint par le système. Il met en jeu les **concentrations effectives** dans l'état final des espèces en solution.

### ■ Le critère d'évolution spontanée

- Tout système évolue **spontanément** de manière à ce que la valeur du **quotient de réaction** tende vers celle de la **constante d'équilibre**  $K$ .
- Le sens d'évolution d'un système se détermine en comparant la valeur du quotient de réaction dans l'état initial

$Q_{ri}$  à la valeur de la constante d'équilibre  $K$  ou en examinant la valeur du rapport  $Q_{ri}/K$ .

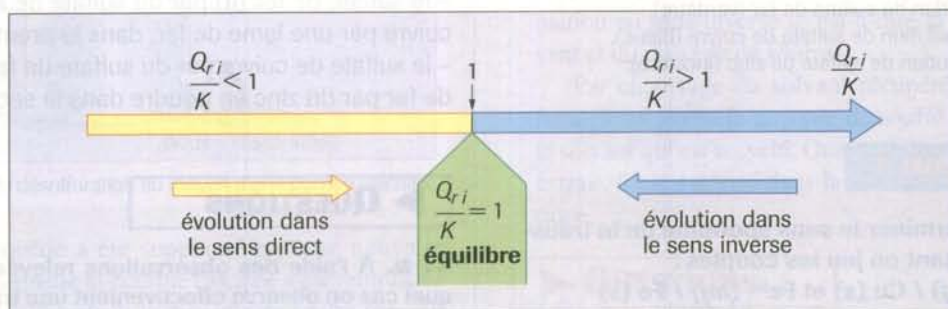
## 2 Illustration du critère d'évolution spontanée

### ■ Cas des réactions acido-basiques

- Une transformation acido-basique peut s'effectuer spontanément **dans un sens ou dans l'autre** selon la composition du système initial.
- La transformation privilégiée est celle où **l'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte**. Pour des réactifs en proportions stœchiométriques, la transformation est quasi totale si  $\Delta pK_A > 4$ .
- La transformation mettant en jeu l'acide le moins fort et la base la moins forte, dans les proportions stœchiométriques, est peu avancée.

### ■ Cas des réactions d'oxydoréduction

- En théorie, les transformations mettant en jeu des réactions d'oxydoréduction peuvent s'effectuer spontanément dans un sens ou dans l'autre. En pratique, elles évoluent dans un sens déterminé et sont en général quasi totales (constantes d'équilibre très grandes).
- On détermine ce sens en calculant le quotient de réaction initial. La valeur du quotient de réaction  $Q_r$  tend vers la valeur de la constante d'équilibre  $K$ .



### Mots-clés

- Quotient de réaction
- Réaction acido-basique
- Critère d'évolution spontanée
- Réaction d'oxydoréduction

► Voir lexique page 348

## Réactions mettant en jeu deux couples oxydant/réducteur du type cation métallique/métal $M^{n+}(aq) / M(s)$

En déterminant le sens spontané des transformations mettant en jeu ces couples, on peut classer les métaux selon leur pouvoir réducteur (ou les cations métalliques selon leur pouvoir oxydant).

### MATÉRIEL

- Bêchers de 100 mL, entonnoir, filtres, tubes à essais.
- Agitateur magnétique et barreau aimanté.
- Solutions de sulfate de cuivre, de fer (II), de zinc toutes de concentration  $c = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Solution d'hydroxyde de sodium de concentration voisine de  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Poudre de cuivre, de fer et de zinc.
- Lames métalliques de cuivre, de fer et de zinc.



Lame de fer et solution de sulfate de fer (verdâtre).  
Lame de cuivre et solution de sulfate de cuivre (bleue).  
Lame de zinc et solution de sulfate de zinc (incolor).

### Manipulation 1

**OBJECTIF :** Déterminer le sens spontané de la transformation mettant en jeu les couples :  
 $\text{Cu}^{2+}(aq) / \text{Cu}(s)$  et  $\text{Fe}^{2+}(aq) / \text{Fe}(s)$

- Dans un bécher contenant environ 50 mL de la solution de sulfate de fer (II), immerger une lame de cuivre.
- Dans un bécher contenant 50 mL de la solution de sulfate de cuivre, ajouter environ 4,0 g de limaille de fer. Agiter jusqu'à observer la décoloration de la solution. Noter l'aspect du solide en suspension.
- Filtrer une partie du mélange en recueillant environ 5,0 mL de filtrat dans un tube à essais. Ajouter goutte à goutte la solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .  
Noter la couleur du précipité obtenu.

### Manipulation 2

**OBJECTIF :** Déterminer le sens spontané de la transformation mettant en jeu les couples :  
 $\text{Cu}^{2+}(aq) / \text{Cu}(s)$  et  $\text{Zn}^{2+}(aq) / \text{Zn}(s)$

- Opérer comme pour la manipulation 1 en remplaçant la solution de sulfate de fer (II) par la solution de sulfate de zinc et la limaille de fer par du zinc en poudre.
- Pour la seconde partie, ne prélever que 2,0 mL de filtrat dans un tube à essais et poursuivre l'addition de soude jusqu'à redissolution du précipité.

### Manipulation 3

**OBJECTIF :** Déterminer le sens spontané de la transformation mettant en jeu les couples :  
 $\text{Fe}^{2+}(aq) / \text{Fe}(s)$  et  $\text{Zn}^{2+}(aq) / \text{Zn}(s)$

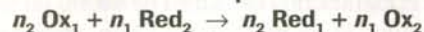
- Suivre le protocole de la manipulation 1 en remplaçant :  
– le sulfate de fer (II) par du sulfate de zinc et la lame de cuivre par une lame de fer, dans la première partie ;  
– le sulfate de cuivre par du sulfate de fer (II) et la limaille de fer par du zinc en poudre dans la seconde partie.

### ► QUESTIONS

**1. a.** À l'aide des observations relevées, indiquer dans quel cas on observe effectivement une transformation lors de ces trois manipulations.

**b.** Écrire les équations des réactions associées à ces transformations et préciser le sens spontané d'évolution des systèmes chimiques correspondants.

**2.** Lorsque la transformation mettant en jeu deux couples oxydant/réducteur s'effectue spontanément dans le sens :



on convient de dire que l'oxydant  $\text{Ox}_1$  est plus fort (ou a un pouvoir oxydant plus grand) que l'oxydant  $\text{Ox}_2$ , et que le réducteur  $\text{Red}_2$  est plus fort (ou a un pouvoir réducteur plus grand) que le réducteur  $\text{Red}_1$ .

Classer les différents couples étudiés selon le pouvoir oxydant décroissant de leur cation métallique (ou selon le pouvoir réducteur croissant de leur métal).

## Vers la fin des pluies acides

Grâce à une nouvelle technique de lessivage efficace des effluents des centrales thermiques, on parvient à réduire de manière significative les émissions de dioxyde de soufre.

### DOC

L'utilisation des combustibles fossiles (charbon, pétrole...) libère chaque année plus de 100 mégatonnes (1 Mt =  $10^6$  tonnes) de dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ). Se transformant dans l'atmosphère en acide sulfurique, ces rejets contribuent à la formation des pluies acides.

Les pays européens ont commencé à prendre des mesures de réduction des émissions de  $\text{SO}_2$  dès 1985, suivis par les États-Unis et le Canada à partir de 1991.

Le premier procédé de désulfuration utilisé consistait à pulvériser une bouillie calcaire ou de chaux dans le foyer afin de fixer le dioxyde de soufre formé lors de la combustion. Cette technique permet d'enlever 90 % du dioxyde de soufre émis, mais présente l'inconvénient de produire une grande quantité de déchets sous forme de boues sulfureuses (fig. 1).

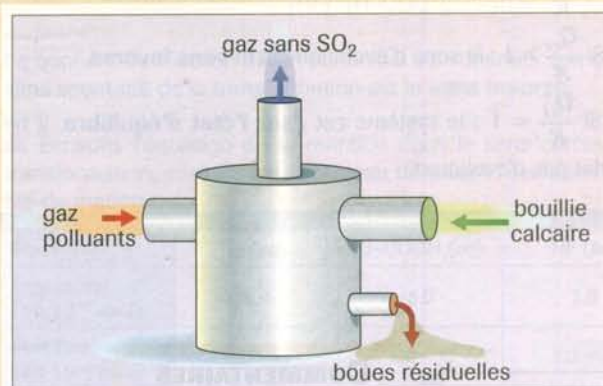


Fig. 1 Procédé de désulfuration au moyen d'une bouillie calcaire.

Aussi ce procédé a été supplanté par une nouvelle technique dans laquelle la bouillie calcaire a été remplacée par un « solvant » absorbant le dioxyde de soufre (fig. 2). Le « solvant » est en fait une solution aqueuse d'amine qui est pulvérisée en microgouttelettes (de 10 à 20  $\mu$  de diamètre) dans les fumées de combustion. Ces gouttelettes absorbent le dioxyde de soufre qui se trouve piégé sous forme d'une combinaison chimique avec l'amine. Ainsi lavées les fumées sont évacuées par la cheminée.

Le premier avantage de cette technique réside dans l'efficacité plus grande du lavage car la surface d'échange entre les gaz de combustion et les microgouttelettes est considérablement augmentée (elle est 100 fois plus grande que celle qui est mise en jeu lors de la pulvérisation d'un même volume de bouillie calcaire). On parvient ainsi à extraire 96 % du dioxyde de soufre produit.

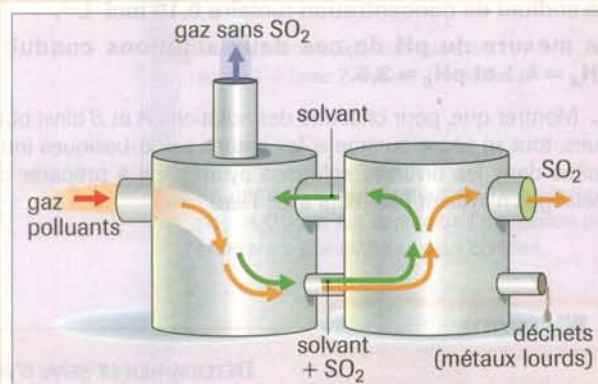


Fig. 2 Nouveau procédé de désulfuration par lavage utilisant une amine en solution aqueuse.

Mais comment récupérer le dioxyde de soufre ainsi capté par le solvant ? Pour cela on utilise une propriété thermodynamique classique de toute réaction chimique réversible : alors que les températures modérées favorisent la transformation dans le sens de l'absorption d'un gaz par un solvant (ici la fixation du dioxyde de soufre par l'amine), les températures élevées provoquent la transformation en sens inverse (c'est-à-dire la séparation du solvant et du dioxyde de soufre).

Par chauffage du solvant récupéré après lavage des fumées, on libère le dioxyde de soufre tout en régénérant le solvant qui est recyclé. Quant au dioxyde de soufre ainsi extrait, il est valorisé dans la fabrication de l'acide sulfurique.

### ► QUESTIONS

1. En désignant par  $\text{R-NH}_2$  la formule de l'amine et en adoptant des nombres stœchiométriques tous égaux à 1, écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation qui se produit lors du lavage des gaz de combustion.
2. En réalité, quel est le composé chimique qui est désigné par « solvant » dans ce texte ?
3. En considérant que tout se passe comme si l'on était en solution aqueuse, que peut-on dire de la valeur  $K_1$  de la constante d'équilibre associée à cette équation ? Calculer la valeur  $K_1$ .
4. Lorsqu'on effectue la transformation inverse, la constante d'équilibre a-t-elle toujours la même valeur  $K_1$  ? Comment justifier qu'elle prenne une valeur différente  $K_2$  ? Que peut-on dire de la valeur  $K_2$  relativement à la valeur  $K_1$  ?
5. Quel commentaire vous inspire le titre de cet article ?

## ÉNONCÉ

On prépare une solution *A* en mélangeant 10 mL d'une solution de fluorure d'hydrogène HF de concentration molaire  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec 40 mL d'une solution de fluorure de sodium NaF de concentration molaire  $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On prépare une solution *B* en mélangeant 25 mL d'une solution d'acide méthanoïque de concentration molaire  $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec 25 mL d'une solution de méthanoate de sodium de concentration molaire  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La mesure du pH de ces deux solutions conduit à  $\text{pH}_A = 4,1$  et  $\text{pH}_B = 3,5$ .

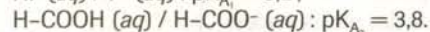
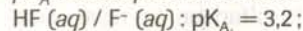
1. Montrer que, pour chacune des solutions *A* et *B* ainsi obtenues, tout se passe comme si les entités acido-basiques introduites dans les diverses solutions ayant servi à préparer ces mélanges n'avaient pas réagi avec l'eau.

2. On mélange les solutions *A* et *B*.

- Donner l'équation de la réaction acido-basique qui se produit lors du mélange.
- Exprimer sa constante d'équilibre et calculer sa valeur.
- Déterminer dans quel sens se produit la transformation correspondante.
- Calculer l'avancement final et le taux d'avancement de la réaction lors de cette transformation.

## DONNÉES

•  $\text{p}K_A$  des couples acide/base :



## MÉTHODE

## DÉTERMINER LE SENS D'ÉVOLUTION SPONTANÉE D'UN SYSTÈME

Pour déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système chimique :

- Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation étudiée.
- S'assurer que l'équation est bien écrite dans le sens correspondant à la valeur de la constante d'équilibre  $K$  associée.
- Calculer la valeur du quotient de réaction dans l'état initial  $Q_{r,i}$ .

- Comparer les valeurs de  $Q_{r,i}$  et de  $K$  :

- Si  $\frac{Q_{r,i}}{K} < 1$  : le sens d'évolution est le **sens direct**.

- Si  $\frac{Q_{r,i}}{K} > 1$  : le sens d'évolution est le **sens inverse**.

- Si  $\frac{Q_{r,i}}{K} = 1$  : le système est dans l'**état d'équilibre**, il ne subit pas d'évolution.

## SOLUTION

1. • Pour la solution *A* :  $\text{pH}_A = \text{p}K_A + \log_{10} \frac{[\text{F}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HF}]_{\text{éq}}}$

On en déduit :  $\log_{10} \frac{[\text{F}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HF}]_{\text{éq}}} = \text{pH}_A - \text{p}K_A = 4,1 - 3,2 = 0,9$ .

D'où :  $\frac{[\text{F}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HF}]_{\text{éq}}} = 10^{0,9} \approx 8,0$ .

Calculons le rapport de ces concentrations dans l'état initial :

$$\frac{[\text{F}^-]_i}{[\text{HF}]_i} = \frac{c_{\text{NaF}} V_{\text{NaF}}}{c_{\text{HF}} V_{\text{HF}}} = \frac{0,20 \times 40 \times 10^{-3}}{0,10 \times 10 \times 10^{-3}} = 8,0$$

Le rapport des concentrations des espèces conjuguées n'a pas varié entre l'état initial et l'état final d'équilibre. Tout se passe comme si ces espèces n'avaient pas réagi avec l'eau.

• Pour la solution *B*, on détermine de même :

$$\frac{[\text{H-COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{H-COOH}]_{\text{éq}}} = 10^{\text{pH}_B - \text{p}K_A} = 10^{3,5 - 3,8} = 10^{-0,3} \approx 0,5$$

## COMMENTAIRES

Le volume total de la solution n'intervient pas car il s'agit d'un rapport de concentrations. Les volumes des solutions intervenant dans un rapport, il n'est pas indispensable de les convertir en litres.

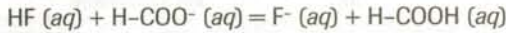
## SOLUTION

$$\frac{[\text{H-COO}^-]_i}{[\text{H-COOH}]_i} = \frac{c_{\text{H-COONa}} V_{\text{H-COONa}}}{c_{\text{H-COOH}} V_{\text{H-COOH}}} = \frac{0,10 \times 25 \times 10^{-3}}{0,20 \times 25 \times 10^{-3}} = 0,5$$

On vérifie là aussi que :  $\frac{[\text{H-COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{H-COOH}]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{H-COO}^-]_i}{[\text{H-COOH}]_i}$ .

Les espèces introduites n'ont pas réagi

**2. a.** L'équation de la réaction acido-basique qui se produit est :



**b.** La constante d'équilibre associée à cette équation s'écrit :

$$K = \frac{[\text{F}^-] [\text{H-COOH}]}{[\text{HF}] [\text{H-COO}^-]} = \frac{[\text{F}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} \times \frac{[\text{H-COOH}]}{[\text{H-COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = \frac{10^{-\text{p}K_{A_1}}}{10^{-\text{p}K_{A_2}}} = 10^{\text{p}K_{A_2} - \text{p}K_{A_1}} = 10^{3,8 - 3,2} = 10^{0,6} \approx \mathbf{4,0}$$

**c.** Calculons le quotient de réaction  $Q_{r,i}$ , dans l'état initial du système, en utilisant les résultats de la question 1 :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{F}^-]_i [\text{H-COOH}]_i}{[\text{HF}]_i [\text{H-COO}^-]_i} = \frac{8,0}{0,5} = 16,0$$

Le quotient de réaction dans l'état initial est supérieur à la constante d'équilibre, le sens spontané de la transformation est le **sens inverse**.

**d.** Écrivons l'équation de la réaction dans le sens correspondant à celui de la transformation, et dressons le tableau décrivant l'évolution du système (en quantité de matière).

Équation	F <sup>-</sup> (aq)	+ H-COOH (aq)	=	HF (aq)	+ H-COO <sup>-</sup> (aq)
État initial (en 10 <sup>-3</sup> mol)	8,0	5,0		1,0	2,5
État final (en 10 <sup>-3</sup> mol)	8,0 - x <sub>r</sub>	5,0 - x <sub>r</sub>		1,0 + x <sub>r</sub>	2,5 + x <sub>r</sub>

Dans ce tableau, x<sub>r</sub> est, comme les autres quantités de matière, en millimoles (10<sup>-3</sup> mol).

La constante d'équilibre K', associée à cette équation, est l'inverse de K puisque l'on a inversé son sens pour avoir un avancement positif ; en désignant par V le volume total du mélange, on a :

$$K' = \frac{[\text{HF}] [\text{H-COO}^-]}{[\text{F}^-] [\text{H-COOH}]} = \frac{\frac{1,0 + x_r}{V} \times \frac{2,5 + x_r}{V}}{\frac{8,0 - x_r}{V} \times \frac{5,0 - x_r}{V}} = \frac{(1,0 + x_r) (2,5 + x_r)}{(8,0 - x_r) (5,0 + x_r)} = \frac{1}{4}$$

Cette expression conduit à l'équation 3 x<sub>r</sub><sup>2</sup> + 27 x<sub>r</sub> - 30 = 0, soit x<sub>r</sub><sup>2</sup> + 9 x<sub>r</sub> - 10 = 0, dont la résolution fournit une seule racine positive : x<sub>r</sub> = 1 = 1 mmol

L'avancement final de la réaction est x<sub>r</sub> = 1,0 × 10<sup>-3</sup> mol.

Le réactif limitant est l'acide méthanoïque ; l'avancement maximal est donc : x<sub>max</sub> = 5,0 × 10<sup>-3</sup> mol ; d'où l'on déduit le taux d'avancement de la réaction :

$$\tau = \frac{x_r}{x_{\text{max}}} = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{5,0 \times 10^{-3}} = \mathbf{20\%}$$

## COMMENTAIRES

Une réaction acido-basique s'écrit :  
acide 1 + base 2 = base 1 + acide 2.

En multipliant numérateur et dénominateur par [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>], on fait apparaître l'expression des constantes d'acidité des deux couples.

On applique la méthode.

On inverse l'écriture de l'équation pour que l'avancement de la réaction soit positif.

Utiliser une unité adaptée, ici la millimole.

Une constante d'équilibre est associée à une équation donnée : si l'on inverse le sens de l'équation, il faut remplacer la constante d'équilibre par son inverse.

Cette équation peut encore s'écrire :  
(x<sub>r</sub> - 1) (x<sub>r</sub> + 10) = 0.  
Sous cette forme, les racines sont évidentes.

## CONTRÔLE DES CONNAISSANCES

### 1 Trouver les mots manquants

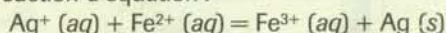
- a. Dans l'expression du quotient de réaction n'interviennent que les espèces ...  
 b. Les constituants ... ne figurent pas dans l'expression du quotient de réaction.  
 c. Pour déterminer le sens spontané d'évolution d'un système, on calcule la valeur du ... , et on la compare à celle de la ...  
 d. Les transformations d'oxydoréduction sont le plus souvent ... car la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction correspondante est ...

### 2 Vrai ou faux ?

- a. La valeur de la constante d'équilibre suffit pour déterminer le sens d'évolution d'un système.  
 b. Le constituant  $H_2O$  n'apparaît pas dans l'expression du quotient de réaction.  
 c. On doit tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau pour déterminer la valeur du quotient de réaction dans l'état initial.  
 d. Si, dans l'état initial,  $Q_{r,i} < K$ , la transformation s'effectue dans le sens inverse.

### 3 QCM

- a. La réaction d'équation :



a une constante d'équilibre  $K = 3,16$ .

Dans quel sens évoluent les systèmes  $S_1$  et  $S_2$  dont la composition initiale, pour 1,0 L de solution, est (en mol) :

	$Ag^+(aq)$	$Fe^{2+}(aq)$	$Fe^{3+}(aq)$	$Ag(s)$
$S_1$	0,20	0,20	0,10	0,10
$S_2$	0,20	0,20	0,20	0,20

Système  $S_1$  :  sens direct ;  sens inverse.

Système  $S_2$  :  sens direct ;  sens inverse.

- b. Les transformations acido-basiques sont des transformations :

lentes ;  extrêmement rapides.

- c. On donne le  $pK_A$  des couples  $HF(aq) / F^-(aq)$  ( $pK_A = 3,3$ ) et  $NH_4^+(aq) / NH_3(aq)$  ( $pK_A = 9,2$ ).

Dans une solution où l'on a introduit des quantités égales des différentes espèces  $F^-(aq)$ ,  $NH_4^+(aq)$ ,  $HF(aq)$  et  $NH_3(aq)$ , quelle réaction présente la constante d'équilibre la plus élevée :

$HF(aq) + NH_3(aq)$  ;   $F^-(aq) + NH_4^+(aq)$  ?

La transformation correspondante est :

quasi totale ;  peu avancée.

### 4 Apprendre à rédiger

Décrire la méthode que l'on doit appliquer pour déterminer le sens spontané d'évolution d'un système chimique.

### 5 Savoir-faire expérimental

Quelles expériences convient-il de réaliser pour déterminer le sens spontané d'une transformation mettant en jeu deux couples du type cation métallique/métal ?

## APPLICATION DES CONNAISSANCES

### Réactions acido-basiques

#### 6 Transformations plus ou moins avancées

On dispose de solutions d'acides et de bases toutes de même concentration. On réalise les mélanges suivants comportant des volumes égaux d'une solution d'acide et d'une solution de base.

Mélange	Acide	Base
$M_1$	ion ammonium	ion méthanoate
$M_2$	acide méthanoïque	ion fluorure
$M_3$	dioxyde de carbone en solution aqueuse	ion hypochlorite
$M_4$	dioxyde de carbone en solution aqueuse	ion carbonate

- a. Écrire l'équation de la réaction acido-basique se produisant entre les espèces mélangées.

- b. Calculer dans chaque cas la valeur de la constante d'équilibre associée.

- c. Préciser parmi ces diverses réactions celles qui ont un taux d'avancement supérieur à 50 %.

- d. Indiquer parmi les transformations correspondantes celle qui est :

- quasi totale,

- quasi inexistante.

#### DONNÉES

\*  $pK_A$  des couples :

$NH_4^+(aq) / NH_3(aq)$  :  $pK_A = 9,2$  ;  $H-COOH(aq) / H-COO^-(aq)$  :  $pK_A = 3,8$ .

$HF(aq) / F^-(aq)$  :  $pK_A = 3,2$  ;  $CO_2, H_2O / HCO_3^-(aq)$  :  $pK_A = 6,35$ .

$HClO(aq) / ClO^-(aq)$  :  $pK_A = 7,3$  ;  $HCO_3^-(aq) / CO_3^{2-}(aq)$  :  $pK_A = 10,3$ .

#### 7 Évolution d'un système

On réalise différents mélanges comportant les quantités de réactifs et de produits suivants (en mol pour 1,0 L de solution).

Mélange	$CH_3-COOH(aq)$	$H-COOH(aq)$	$CH_3-COO^-(aq)$	$H-COO^-(aq)$
$M_1$	1,0	1,0	1,0	1,0
$M_2$	1,0	1,0	0,1	1,0
$M_3$	0,5	0,1	0,1	0,5
$M_4$	0	1,0	1,0	0

- a. Écrire l'équation de la réaction acido-basique mettant en jeu ces quatre espèces.

- b. Calculer la constante d'équilibre associée à cette équation.

- c. Déterminer le sens d'évolution du système chimique pour chacun de ces mélanges.

DONNÉES :  $pK_A$  des couples acide/base :

$H-COOH(aq) / H-COO^-(aq)$  :  $pK_{A1} = 3,8$  ;

$CH_3-COOH(aq) / CH_3-COO^-(aq)$  :  $pK_{A2} = 4,8$ .

## 8 • Choisir le bon sens

On réalise différents mélanges comportant les quantités de réactifs et de produits suivants (en mol pour 1,0 L de solution).

Mélange	Carbonate de sodium $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Hydrogéné-carbonate de sodium $\text{NaHCO}_3$	Chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}$	Ammoniac $\text{NH}_3$
$M_1$	0,1	0,9	0,5	0,7
$M_2$	0,2	0,5	0,2	10,0
$M_3$	0,5	0,5	0,5	0,5

- Identifier les espèces acido-basiques apportées en solution.
- Écrire l'équation de la réaction acido-basique mettant en jeu ces différentes espèces.
- Calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K$  associée à cette équation.
- En déduire le sens de la transformation acido-basique observée dans chacun de ces mélanges.

**DONNÉES :**  $pK_a$  des couples acide/base :  
 $\text{HCO}_3^- (\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-} (\text{aq}) : 10,3 ; \text{NH}_4^+ (\text{aq}) / \text{NH}_3 (\text{aq}) : 9,2.$

## 9 • Dans quel sens évolue le système ?

On dispose de solutions d'acide méthanoïque et de benzoate de sodium, de même concentration  $c = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , ainsi que de solutions d'acide benzoïque et de méthanoate de sodium de même concentration  $c' = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On réalise les trois solutions suivantes en mélangeant les volumes indiqués ci-dessous (en mL) de ces quatre solutions.

Mélange	Acide benzoïque	Benzoate de sodium	Acide méthanoïque	Méthanoate de sodium
$S_1$	100	100	100	100
$S_2$	400	100	100	400
$S_3$	90	10	10	90

- Quel est l'acide le plus fort et la base la plus forte introduite dans ces différents mélanges ? Justifier la réponse.
- Écrire l'équation de la réaction entre les deux espèces précédentes et calculer la constante d'équilibre associée.
- Déterminer le quotient de réaction dans l'état initial pour chacun des trois mélanges réalisés.
- En déduire dans quel sens se produit la transformation acido-basique dans chacune de ces trois solutions.

**DONNÉES :**  $pK_a$  des couples acide/base :  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} (\text{aq}) / \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^- (\text{aq}) : pK_{A_1} = 4,2 ;$   
 $\text{H-COOH} (\text{aq}) / \text{H-COO}^- (\text{aq}) : pK_{A_2} = 3,8.$

## Réactions d'oxydoréduction

### 10 • Formation ou disparition de diiode ?

On mélange des volumes égaux ( $v = 100 \text{ mL}$ ) des solutions suivantes :

- iodure de potassium  $\text{KI}$  ( $c_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),
  - chlorure de fer (III)  $\text{FeCl}_3$  ( $c_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),
  - diiode  $\text{I}_2$  ( $c_3 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),
  - sulfate de fer (II)  $\text{FeSO}_4$  ( $c_4 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).
- La constante d'équilibre relative à l'équation d'oxydation des ions iodure par les ions fer (III) a pour valeur :  $K = 1,0 \times 10^5$ .

- Écrire l'équation de cette réaction.
- Donner l'expression du quotient de réaction dans l'état initial en fonction des concentrations des solutions mélangées.
- En déduire le sens spontané d'évolution du système formé.
- On réalise un mélange semblable au précédent, mais en utilisant des concentrations  $c_1$  et  $c_2$  égales à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Dans quel sens se produit alors la transformation chimique ?

### 11 • Une transformation quasi totale

On verse dans un bécher 100 mL de solution de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$  de concentration  $c_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 100 mL de solution de sulfate de zinc  $\text{ZnSO}_4$  de concentration  $c_2 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On ajoute (sans variation notable de volume) 3,27 g de poudre de zinc et 3,18 g de poudre de cuivre.

- Écrire l'équation d'oxydation du zinc par l'ion  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$ .
- Exprimer le quotient de réaction dans l'état initial et calculer sa valeur.
- Sachant que la constante d'équilibre associée à l'équation écrite en a. a pour valeur  $K = 4,4 \times 10^{18}$ , déterminer le sens spontané d'évolution du système chimique contenu dans le bécher.
- Comment peut-on qualifier cette transformation ?
- Donner la composition du contenu du bécher dans l'état final du système.

**DONNÉES :** Masses molaires atomiques (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  
 $M_{\text{Zn}} = 65,4 ; M_{\text{Cu}} = 63,5.$

### 12 Exercice de correction

Lire l'énoncé, puis la solution annotée d'un élève. Rédiger une correction détaillée de l'exercice.

#### Énoncé

- Écrire l'équation de la réaction acido-basique mettant en jeu les deux couples  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} (\text{aq}) / \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^- (\text{aq})$  et  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^- (\text{aq})$ . La constante d'équilibre de l'équation où  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} (\text{aq})$  et  $\text{HCO}_3^- (\text{aq})$  sont les réactifs vaut  $1,4 \times 10^2$ .
- Quel est le sens d'évolution du système ayant la composition initiale suivante (pour 100 mL de solution) :

Espèces	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} (\text{aq})$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^- (\text{aq})$	$\text{CO}_2 (\text{aq})$	$\text{HCO}_3^- (\text{aq})$
Quantité de matière (en mol)	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	0	$1,0 \times 10^{-2}$

#### Solution annotée d'un élève

a. L'équation de la réaction s'écrit :  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} (\text{aq}) + \text{HCO}_3^- (\text{aq}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^- (\text{aq}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$   
*CO<sub>2</sub> est-il insoluble ?*

b. Le quotient de réaction dans l'état initial est :  
*Avez-vous utilisé les concentrations ?*  

$$Q_{ri} = \frac{1,0 \times 10^{-2} \times ?}{(1,0 \times 10^{-3}) (1,0 \times 10^{-2})} = 1,0 \times 10^5$$
*Vous oubliez CO<sub>2</sub> (aq).*  
 $Q_{ri} > K \Rightarrow$  le système évolue en sens inverse.  
*Croyez-vous que cela soit possible ?*

## PROBLÈMES DE SYNTHÈSE

### 13 •• Dilution et sens d'évolution

1. On considère une solution de fluorure d'hydrogène de concentration molaire  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- Que peut-on dire de la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système ?
- L'équilibre étant atteint, on ajoute un égal volume d'eau à cette solution. Que devient le quotient de réaction ?
- Dans quel sens évolue ce système lors de la dilution ?

#### 2. Application

- Sachant que la constante d'acidité du couple  $\text{HF} (aq) / \text{F}^- (aq)$  est  $K_A = 6,3 \times 10^{-4}$ , déterminer le taux d'avancement de la réaction du fluorure d'hydrogène dans la solution initiale.
- Calculer ce taux d'avancement après la dilution effectuée.

### 14 •• Une transformation quasi totale

À 100 mL d'une solution de sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  de concentration molaire  $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on ajoute un égal volume d'une solution d'ammoniac  $\text{NH}_3$  de concentration molaire  $c' = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- Écrire l'équation de la réaction acido-basique mettant en jeu ces deux espèces.
- Donner l'expression de la constante d'équilibre associée et calculer sa valeur à 25 °C.
- Déterminer le taux d'avancement de la réaction étudiée. Que peut-on conclure sur la transformation correspondante ?

**DONNÉES :**  $pK_A$  des couples acide/base :  
 $\text{H}_2\text{S} (aq) / \text{HS}^- (aq) : pK_{A_1} = 7,0 ; \text{NH}_4^+ (aq) / \text{NH}_3 (aq) : pK_{A_2} = 9,2.$

### 15 •• Comment rendre la transformation quasi totale ?

À 100 mL d'une solution d'éthanoate de sodium de concentration molaire  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on ajoute 100 mL d'une solution d'acide chloroéthanoïque  $\text{ClCH}_2\text{-COOH}$  de concentration  $c$ .

- Écrire l'équation de la réaction mettant en jeu les entités acido-basiques introduites dans ce mélange.
- Exprimer la constante d'équilibre  $K$  associée à cette équation.
- Calculer la valeur de  $K$ .
- Quelle doit être la valeur minimale de  $c$  pour que le taux d'avancement de cette réaction soit supérieur à 99 % ?

**DONNÉES :**  $pK_A$  des couples acide/base :  
 $\text{ClCH}_2\text{-COOH} (aq) / \text{ClCH}_2\text{-COO}^- (aq) : 2,9 ;$   
 $\text{CH}_3\text{-COOH} (aq) / \text{CH}_3\text{-COO}^- (aq) : 4,8.$

### 16 •• Quel est le sens d'évolution spontanée ?

À partir de solutions, toutes de même concentration ( $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de l'acide ou de la base conjuguée correspondant aux deux couples  $\text{H-COOH} (aq) / \text{H-COO}^- (aq)$  et  $\text{CH}_3\text{-COOH} (aq) / \text{CH}_3\text{-COO}^- (aq)$ , on prépare les solutions  $S_1, S_2, S_3$  et  $S_4$  dont la composition (volumes en mL) et le pH mesuré sont donnés dans le tableau suivant.

Solution	Acide méthanoïque	Méthanoate de sodium	Acide éthanoïque	Éthanoate de sodium	pH mesuré
$S_1$	2,0	16			4,7
$S_2$			20	2,0	3,8
$S_3$	10	20			4,1
$S_4$			25	5,0	4,1

Le mélange des solutions  $S_1$  et  $S_2$  conduit à une solution  $M$  dont le pH est égal à 4,2.

Le mélange des solutions  $S_3$  et  $S_4$  conduit à une solution  $M'$  dont le pH mesuré est égal à 4,1.

- Montrer que, pour chacune des solutions  $S_1, S_2, S_3$  et  $S_4$ , tout se passe comme si les entités acido-basiques introduites en solution n'avaient pas réagi avec l'eau.
- Écrire l'équation de la réaction acido-basique modélisant la transformation susceptible de se produire lors de l'obtention des mélanges  $M$  et  $M'$ .
- Exprimer sa constante d'équilibre et calculer sa valeur.
- Déterminer dans quel sens se produit la transformation correspondante.
- Calculer l'avancement final et le taux d'avancement de la réaction lors de la transformation affectant le mélange  $M$ .

**DONNÉES :**  $pK_A$  des couples acide/base :  
 $\text{H-COOH} (aq) / \text{H-COO}^- (aq) : pK_{A_1} = 3,8 ;$   
 $\text{CH}_3\text{-COOH} (aq) / \text{CH}_3\text{-COO}^- (aq) : pK_{A_2} = 4,8.$

### 17 •• Restera-t-il de l'argent ?

Dans un bécher, on verse 2,7 g d'argent métal en poudre et 12 g de sulfate de fer (III). On complète avec de l'eau distillée de manière à obtenir 50 mL de solution.

- Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction susceptible de se produire.
- Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K$  associée à cette équation.
- Sachant qu'à 25 °C,  $K = 0,32$ , déterminer l'avancement final de cette réaction.
- En déduire la concentration des diverses espèces présentes dans la solution et la masse d'argent restant.

**DONNÉES :** Masses molaires atomiques (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  
 $M_{\text{O}} = 16 ; M_{\text{S}} = 32 ; M_{\text{Fe}} = 56 ; M_{\text{Ag}} = 108.$

### 18 •• Formation ou disparition d'argent ?

À 1,0 L d'une solution contenant 0,20 mol d'ions  $\text{Fe}^{2+} (aq)$ , 0,10 mol d'ions  $\text{Fe}^{3+} (aq)$  et 0,20 mol d'ions  $\text{Ag}^+ (aq)$ , on ajoute (sans variation de volume)  $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  d'argent métal en poudre.

- Écrire l'équation de la réaction d'oxydation des ions fer (II) par les ions argent en solution aqueuse.
- Calculer le quotient de réaction dans l'état initial de ce système.
- Sachant que la constante d'équilibre associée à l'équation écrite en a. a pour valeur  $K = 3,2$  à 25 °C, préciser le sens spontané d'évolution de ce système chimique. Y a-t-il formation ou disparition d'argent métal ?
- Déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre.
- En déduire la composition de la solution.

**19** •• **L'état final est-il un état d'équilibre ?**

1. Lorsqu'on plonge une lame de nickel dans une solution de chlorure d'étain (II)  $\text{SnCl}_2$ , on constate qu'elle se recouvre d'étain métal, tandis que la solution prend une couleur verte caractéristique des ions  $\text{Ni}^{2+}$  (aq).

a. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction mise en jeu dans cette transformation.

b. Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à cette équation. Sa valeur à 25 °C est  $K = 1,0 \times 10^3$ .

2. Dans un bécher, on mélange 100 mL d'une solution de chlorure d'étain (II) de concentration  $c_1 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et 400 mL d'une solution de chlorure de nickel  $\text{NiCl}_2$  de concentration  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On ajoute à cette solution (sans variation notable de volume) 295 mg de nickel métal en poudre et 1,19 g d'étain métal.

a. Calculer la valeur du quotient de réaction dans l'état initial du système ainsi réalisé.

b. En déduire quel est le sens spontané d'évolution de ce système.

c. Quel est l'état final du système ? S'agit-il d'un état d'équilibre ? Justifier la réponse.

**DONNÉES :** Masses molaires atomiques (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :

$$M_{\text{Ni}} = 59; M_{\text{Sn}} = 119.$$

**20** •• **Le sens spontané d'évolution a-t-il été inversé ?**

1. La première partie est identique à celle de l'exercice précédent.

2. Dans un bécher, on mélange 100 mL d'une solution de chlorure d'étain  $\text{SnCl}_2$  de concentration  $c_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , et 400 mL d'une solution de chlorure de nickel  $\text{NiCl}_2$  de concentration  $c = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On ajoute à cette solution (sans variation notable de volume) 295 mg de nickel métal et 1,19 g d'étain métal en poudre.

a. Calculer la valeur du quotient de réaction dans l'état initial de ce nouveau système.

b. En déduire le sens spontané d'évolution du système.

c. Déterminer l'avancement final de la réaction.

d. Donner la composition du système dans son état final. S'agit-il d'un état d'équilibre ? Justifier la réponse.

**21** •• **Le réactif a-t-il entièrement disparu ?**

1. Lorsque l'on plonge une lame de cobalt dans une solution d'éthanoate de plomb  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , on constate qu'elle se recouvre de plomb métal, tandis que la solution primitivement incolore prend une couleur rose caractéristique des ions  $\text{Co}^{2+}$  (aq).

a. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation observée.

b. Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à cette équation. Sa valeur à 25 °C est  $K = 1,0 \times 10^5$ .

2. Dans un bécher, on verse 100 mL d'une solution d'éthanoate de plomb de concentration  $c = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et 100 mL d'une solution d'éthanoate de cobalt de même concentration  $c = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On ajoute, sans modification sensible du volume, 2,07 g de limaille de plomb et 6,0 g de cobalt en poudre.

a. Déterminer le quotient de réaction dans l'état initial du système ainsi constitué.

b. En déduire le sens d'évolution de ce système.

c. Déterminer la composition du système dans l'état final.

3. Pour caractériser la présence d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  (aq) dans l'état final précédent, on ajoute une solution de sulfate de sodium de concentration  $c' = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , de manière à faire précipiter du sulfate de plomb  $\text{PbSO}_4$  (s).

Quel volume de cette solution faut-il ajouter au contenu du bécher pour observer un début de précipitation, sachant que la constante d'équilibre associée à l'équation de la mise en solution du sulfate de plomb a pour valeur  $K' = 1,6 \times 10^{-7}$  ?

**DONNÉES :** Masses molaires atomiques (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :

$$M_{\text{Co}} = 59; M_{\text{Pb}} = 207.$$

**Réactions de complexation****22** •• **Caractérisation de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  (aq)**

1. L'ion fer (III)  $\text{Fe}^{3+}$  (aq) peut être caractérisé par la coloration rouge sang de la combinaison  $\text{FeSCN}^{2+}$  (aq) (nommée complexe) qu'il forme avec l'ion thiocyanate  $\text{SCN}^-$  (aq).

Cette coloration est observable à partir d'une concentration très faible, estimée à  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

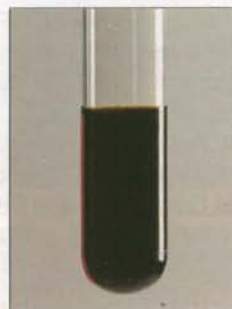
a. Écrire l'équation de la réaction de formation de ce complexe.

b. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K$  associée à cette équation.

c. Sachant que  $K = 160$  à 25 °C, quelle quantité minimale de thiocyanate de potassium faut-il ajouter à 1,0 L de solution de chlorure de fer (III) de concentration molaire  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour observer la coloration du complexe ?

d. Combien de gouttes d'une solution de thiocyanate de potassium où la concentration des ions thiocyanate est  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  faut-il ajouter à 50 mL de cette solution de chlorure de fer (III) ?

2. On mélange 0,50 L de solution de chlorure de fer de concentration molaire  $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  avec 0,50 L de solution de thiocyanate de potassium de concentration molaire  $4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Déterminer le taux d'avancement de la réaction de formation du complexe  $\text{FeSCN}^{2+}$  (aq) dans la solution obtenue.



**DONNÉE :** Volume d'une goutte : 1/20 mL.

**23** •• **Effet de la dilution**

1. On peut caractériser l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  (aq) par la couleur rouge sang de la combinaison qu'il forme avec l'ion thiocyanate  $\text{SCN}^-$  (aq). Cette combinaison, nommée complexe, répond à la formule  $\text{FeSCN}^{2+}$  (aq).

a. Écrire l'équation de la réaction de formation de ce complexe.

b. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K$  associée à cette réaction ( $K = 160$  à 25 °C).

c. On forme ce complexe en mélangeant une solution de chlorure de fer (III) avec une solution de thiocyanate de potassium KSCN. Que peut-on dire de la valeur du quotient de réaction dans l'état final du mélange obtenu ?

d. On dilue la solution précédente par un égal volume d'eau. Que devient la valeur du quotient de réaction ?

e. En déduire le sens spontané dans lequel le système évolue après cette dilution.

**2. Application**

On a mélangé 100 mL d'une solution de chlorure de fer (III) de concentration  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  avec un égal volume d'une solution de thiocyanate de potassium de même concentration.

- Déterminer le taux d'avancement de la réaction de formation du complexe.
- Calculer ce taux d'avancement après la dilution effectuée.

**POUR ALLER PLUS LOIN**

**24** **Est-ce bien la réaction inverse ?**

1. En milieu nettement acide, les ions fer (III) oxydent les ions iodure comme le montre l'expérience 2 décrite à la rubrique « Découvrir et Réfléchir » page 174.

a. Rappeler l'équation (1) de cette réaction d'oxydoréduction.  
b. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_1$  associée à cette équation ( $K_1 = 1,0 \times 10^5$ ).

2. L'expérience 3, réalisée à un pH voisin de la neutralité, montre que dans ces conditions, le diiode oxyde les ions fer (II).

a. Écrire l'équation (2) de la réaction modélisant cette transformation, sachant que l'on observe la formation d'un précipité de couleur rouille. Ajuster les coefficients stœchiométriques avec des ions  $\text{HO}^-$  au premier membre.

b. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_2$  associée à cette équation.

c. Montrer que cette transformation résulte de la superposition de 2 réactions :

- la réaction (1) évoluant en sens inverse ;
- la réaction de caractérisation des ions  $\text{Fe}^{3+} (aq)$  conduisant à la formation de  $\text{Fe}(\text{OH})_3 (s)$ .

Pour cela, on montrera que la somme de ces 2 équations (avec des coefficients multiplicatifs convenables) conduit bien à l'équation (2).

d. Exprimer  $K_2$  en fonction de  $K_1$  et de la constante  $K_3$  associée à la mise en solution de  $\text{Fe}(\text{OH})_3 (s)$ .

e. Calculer la valeur de  $K_2$  connaissant  $K_3 = 10^{-38}$ . Justifier

alors le sens spontané des transformations d'oxydoréduction observées entre les couples mis en jeu selon que le milieu est nettement acide ou voisin de la neutralité.

**25** **Le chlorure d'argent est soluble dans une solution d'ammoniac**

1. a. Écrire l'équation (1) de la réaction de mise en solution du chlorure d'argent.

b. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_1$  associée à cette équation.

c. Sachant que  $K_1 = 2,0 \times 10^{-10}$  à  $25^\circ\text{C}$ , déterminer, en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , la quantité maximale de chlorure d'argent que l'on peut dissoudre dans 1,0 L d'eau à cette température.

d. On place 2,0 mg de chlorure d'argent dans 1,0 L d'eau. Observe-t-on sa dissolution complète ?

2. On place 2,0 g de chlorure d'argent dans 1,0 L d'eau et on fait barboter dans cette suspension de l'ammoniac jusqu'à ce que la solution en ait absorbé 1,0 mol (sans variation sensible de volume).

On observe la disparition totale du solide en suspension.

a. Interpréter le phénomène sachant que l'ammoniac forme avec l'ion  $\text{Ag}^+ (aq)$  une combinaison très soluble (nommée complexe) de formule  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ (aq)$ .

b. Écrire l'équation (2) de la réaction de formation de ce complexe.

c. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_2$  associée à cette équation.

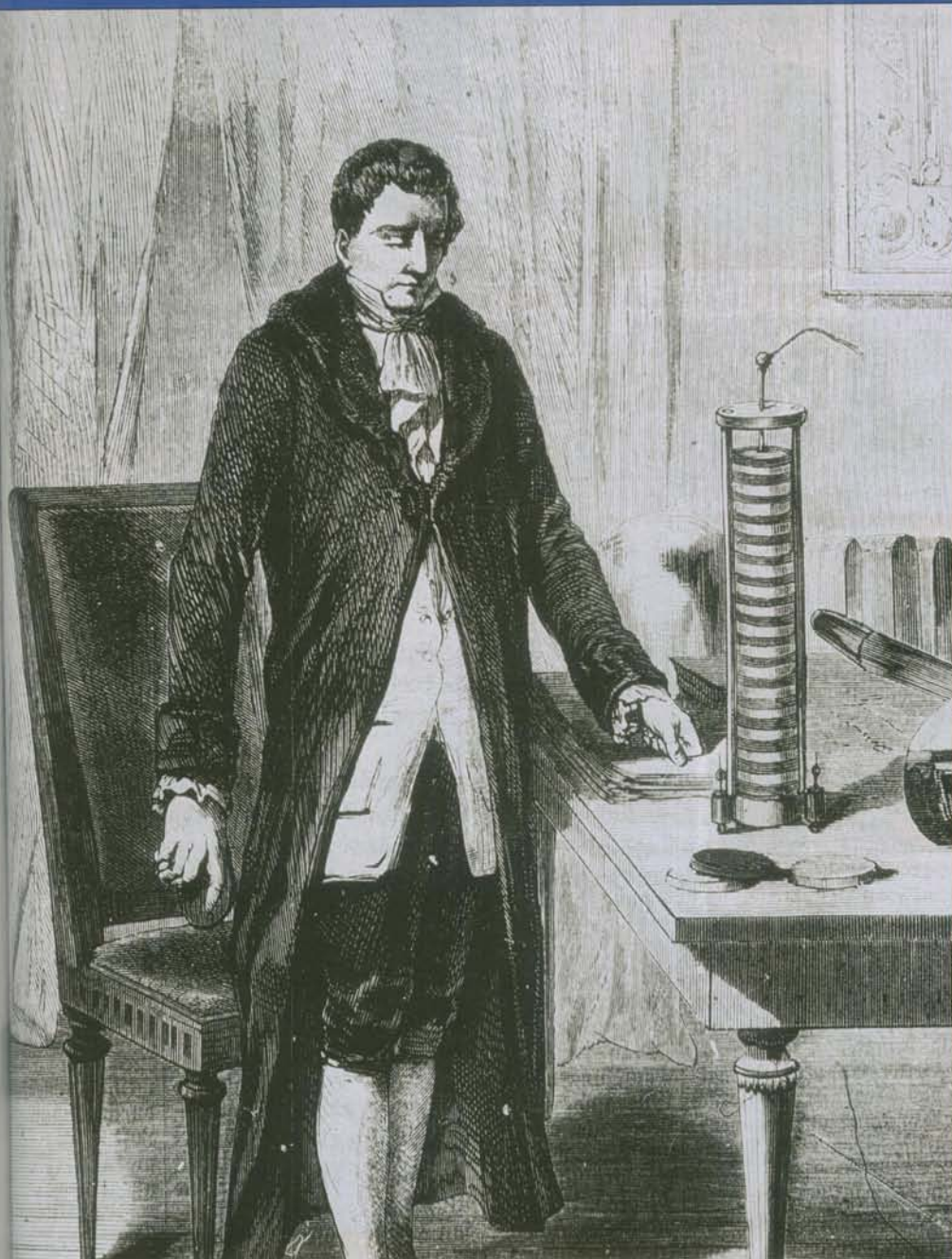
d. Cette constante a pour valeur  $K_2 = 2,5 \times 10^7$  à  $25^\circ\text{C}$ . Que peut-on dire de la transformation correspondante ?

e. Quelle est, pratiquement, la valeur de la concentration du complexe à l'équilibre ? En déduire la valeur de la concentration des ions  $\text{Ag}^+ (aq)$  restants dans la solution.

f. Calculer alors la valeur du quotient de réaction associé à l'équation (1) et montrer que, dans ces conditions, l'état d'équilibre correspondant ne peut être réalisé. Conclure.



# Les piles, fonctionnement en générateur électrique



Grâce à Alessandro Volta (1745-1825), on dispose au début du XIX<sup>e</sup> siècle d'un véritable générateur électrique continu.

► Comment le chimiste peut-il concevoir une pile ?

## OBJECTIFS

- À partir de deux couples oxydant/réducteur, savoir élaborer une pile électrochimique et en donner une représentation formelle.
- Savoir relier le mouvement des porteurs de charge, la polarité et le sens spontané de la transformation chimique se produisant dans la pile.

## PLAN DU COURS

- 1** Oxydation d'un métal  $M$  par un ion métallique  $M^{p+}$
- 2** Transfert spontané d'électrons entre des espèces chimiques séparées
- 3** Constitution d'une pile électrochimique
- 4** Polarité et circulation des porteurs de charge
- 5** Représentation formelle d'une pile

## Métaux et solutions ioniques sont de bons conducteurs électriques. Comment peut-on les associer pour fabriquer une pile électrochimique ?

### UN PEU D'HISTOIRE

Trois principaux noms peuvent être associés à la découverte des phénomènes physico-chimiques à l'origine du fonctionnement des piles :

Luigi Galvani (1737-1798), Alessandro Volta (1745-1827) et John Daniell (1790-1845).



**Fig. 1** Luigi Galvani (1737-1798), médecin et naturaliste italien, a laissé son nom au procédé de galvanisation.



**Fig. 2** Alessandro Volta (1745-1827), professeur de physique à l'Université de Pavie (Italie).

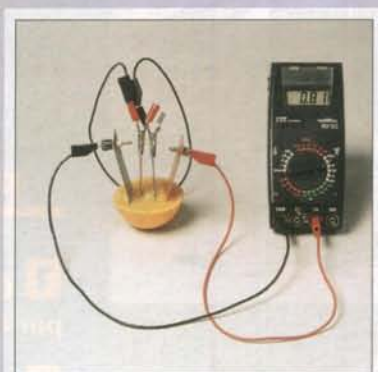


**Fig. 3** John Daniell (1790-1845), physicien britannique, inventeur de la pile qui porte son nom.

### ACTIVITÉ

#### Première expérience

■ Dans une demi-orange, planter à 1 cm l'une de l'autre une lame de zinc  $Z_1$ , une lame de cuivre  $C_1$ , une deuxième lame de zinc  $Z_2$  et une deuxième lame de cuivre  $C_2$ . Relier par un fil conducteur les lames  $C_1$  et  $Z_2$ . Puis  $Z_1$  et  $C_2$  par un multimètre fonctionnant en ampèremètre. Observer.



**Fig. 4** Pile à l'orange.

#### Deuxième expérience

■ Placer une lame de zinc dans un bécher contenant une solution de sulfate de zinc  $ZnSO_4$  ( $c = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et une lame de cuivre dans un vase poreux contenant une solution

de sulfate de cuivre  $CuSO_4$  ( $c' = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Placer ce vase poreux dans le bécher. Relier les lames métalliques par une ampoule 1,5 V et observer.

#### Troisième expérience

■ Placer une lame de zinc dans un bécher contenant une solution de sulfate de zinc  $ZnSO_4$  ( $c = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et une autre lame dans un bécher contenant une solution de sulfate de zinc  $ZnSO_4$  ( $c' = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Plonger dans chacun des béchers les extrémités d'un pont salin (tube en U contenant une solution gélifiée conductrice). Relier les deux lames de zinc à un multimètre fonctionnant en ampèremètre et observer.

► Dans les trois dispositifs ainsi réalisés, il existe un facteur de dissymétrie.

Quel est-il dans chaque cas ?

Comment cette dissymétrie se manifeste-t-elle ?

### CHIMIE ET VOCABULAIRE

- **Électrode** *n.f.* (du grec *electron* et *hodos* : chemin). Extrémité de chacun des conducteurs fixés aux pôles d'un générateur électrique.

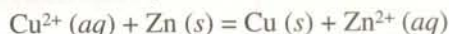
### L'ÉNIGME DU CHAPITRE

**Pourquoi fixe-t-on des blocs de zinc sur la coque des navires en acier ?**

# 1 Oxydation d'un métal M par un ion métallique $M^{p+}$

## 1.1. Peut-on prévoir l'évolution d'un système ?

Considérons le système chimique constitué des couples oxydant/réducteur  $Zn^{2+}(aq) / Zn(s)$  et  $Cu^{2+}(aq) / Cu(s)$ . Il est susceptible d'évoluer selon la réaction d'oxydoréduction d'équation :



de constante d'équilibre  $K = 2,0 \times 10^{37}$ .

Initialement,  $Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = 1 < K$  : la réaction doit se produire dans le sens direct. Les ions  $Cu^{2+}(aq)$  tendent à disparaître et du cuivre doit apparaître.

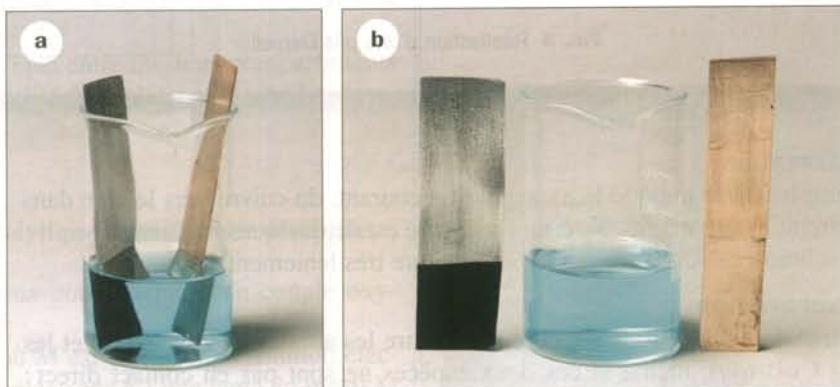
## 1.2. Mise en évidence expérimentale

### EXPÉRIENCE

- Mélanger dans un bécher 20 mL d'une solution de sulfate de cuivre (concentration  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et 20 mL d'une solution de sulfate de zinc (concentration  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).
- Ajouter dans ce bécher une lame de cuivre et une lame de zinc.

**Fig. 1** Évolution du système  $Zn^{2+}(aq)$ ,  $Zn(s)$ ,  $Cu^{2+}(aq)$ ,  $Cu(s)$ .

- a.** État initial.  
**b.** Du cuivre métal s'est déposé sur la lame de zinc.



### OBSERVATION

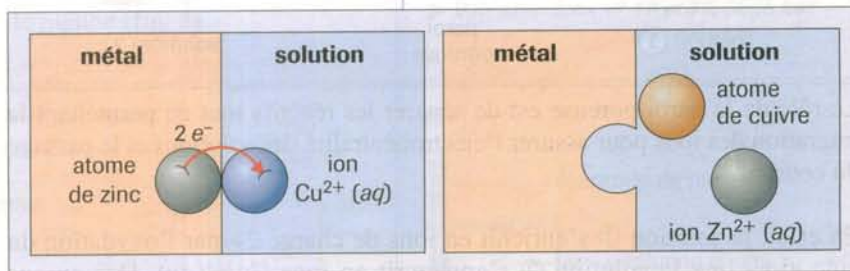
Après quelques instants, on constate que du cuivre métal apparaît sur le zinc. Après quelques heures, on constate que la solution se décolore.

La réaction a bien eu lieu dans le sens direct : le zinc métal a réduit les ions  $Cu^{2+}(aq)$  en cuivre métal.

### INTERPRÉTATION

Il a été vu en classe de Première que la réaction d'oxydoréduction est un transfert d'électrons, le réducteur cédant un ou plusieurs électrons à l'oxydant. Dans le cas étudié de la réaction entre les ions  $Cu^{2+}(aq)$  et le zinc métal, on peut représenter ce transfert de la façon suivante (fig. 2).

Le mélange des espèces permet un contact entre les ions  $Cu^{2+}(aq)$  et les atomes de zinc du métal afin de rendre possible l'échange des électrons.



**Fig. 2** Transfert d'électrons dans le système. Un atome de zinc fournit deux électrons à un ion  $Cu^{2+}(aq)$ . Il se forme un atome de cuivre et un ion  $Zn^{2+}(aq)$ .

Peut-on réaliser ce transfert électronique sans qu'il y ait contact direct entre l'oxydant et le réducteur ?

## 2 Transfert spontané d'électrons entre des espèces chimiques séparées

Reprenons l'expérience précédente en séparant les espèces chimiques des deux couples  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$  et  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$  au moyen d'un vase poreux.

### EXPÉRIENCE

- Verser une solution de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$  (concentration  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) dans un bécher; placer une lame de cuivre.
- Placer un vase poreux dans ce bécher et y verser une solution de sulfate de zinc  $\text{ZnSO}_4$  (concentration  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ); y introduire une lame de zinc.
- Relier les deux lames par un fil conducteur en disposant un multimètre fonctionnant en ampèremètre pour observer le passage du courant.

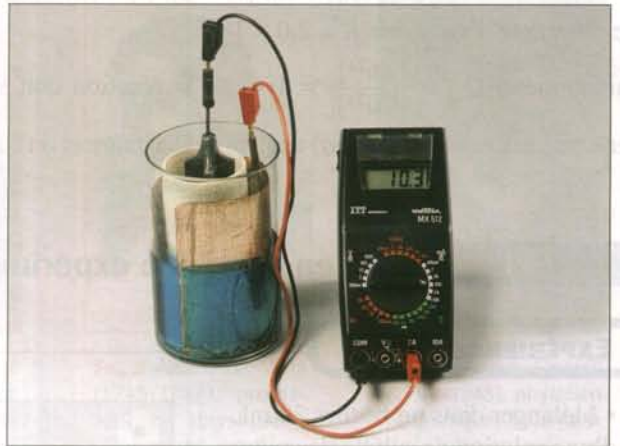


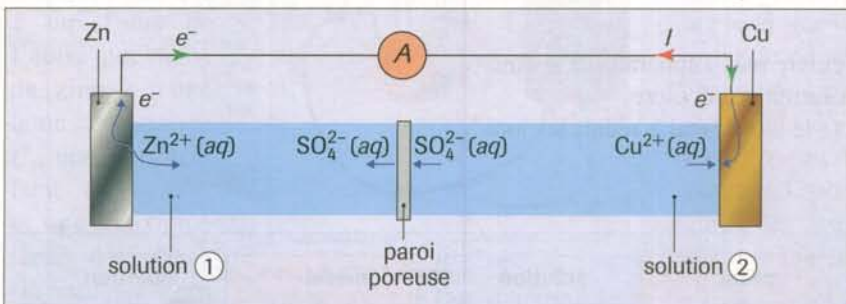
Fig. 3 Réalisation d'une pile Daniell.

### OBSERVATION

L'ampèremètre indique le passage d'un courant, du cuivre vers le zinc dans le circuit extérieur (fig. 3), dont l'intensité est de quelques milliampères. La solution de sulfate de cuivre se décolore très lentement.

### INTERPRÉTATION

Le transfert d'électrons a bien eu lieu entre les atomes de zinc  $\text{Zn}(\text{s})$  et les ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ , même si ces deux espèces ne sont pas en contact direct : c'est le fil reliant les deux métaux qui a permis le passage des électrons. Nous pouvons schématiser ce transfert de la manière suivante (fig. 4).



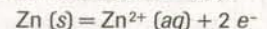
Le rôle de la paroi poreuse est de séparer les réactifs tout en permettant la migration des ions pour assurer l'électroneutralité des solutions et le passage du courant.

En effet, la solution ① s'enrichit en ions de charge  $2+$  par l'oxydation du zinc alors que la solution ② s'appauvrit en ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ . Des anions  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  doivent donc migrer de la solution ② vers la solution ① (ou des cations  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  migrer de la solution ① vers la solution ②).

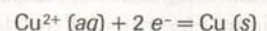
Nous venons de montrer qu'un système chimique de ce type peut être utilisé en tant que générateur électrique. C'est en réalité une pile : la **pile Daniell**, du nom du physicien britannique qui l'a conçue en 1836.

**Fig. 4 Fonctionnement de la pile.** Dans le circuit extérieur, les électrons se déplacent dans le sens inverse de celui du courant.

Le zinc cède des électrons au circuit extérieur et libère ainsi des ions  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  :



Au contact de la lame de cuivre métallique, les ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  captent les électrons provenant du circuit extérieur et se transforment en cuivre métal :



# 3 Constitution d'une pile électrochimique

## 3.1. Définition

Une pile électrochimique est un générateur qui transforme de l'énergie chimique, issue d'une réaction d'oxydoréduction spontanée, en énergie électrique.

## 3.2. Description

Une pile électrochimique (fig. 5) est constituée :

- de **deux électrodes** réalisées dans des matériaux conducteurs d'électricité,
- d'une ou plusieurs **solutions électrolytiques**,
- d'un **pont salin** (ou d'une **paroi poreuse**).

### A Le pont salin ou pont électrolytique

C'est un tube en U, rempli d'une **solution gélifiée conductrice, concentrée et chimiquement inerte** [chlorure de potassium  $K^+(aq) + Cl^-(aq)$  ou nitrate de potassium  $K^+(aq) + NO_3^-(aq)$ ] (fig. 6).

Cette solution assure la conduction électrique entre les deux compartiments séparés, tout en maintenant l'électroneutralité des solutions électrolytiques.

### B Les deux demi-piles

**L'ensemble électrode + solution électrolytique constitue une demi-pile.**

Chaque demi-pile est formée par les deux constituants d'un couple oxydant/réducteur.

• Pour un couple de type  $M^{n+}(aq) / M$ , où  $M$  est un métal, la solution électrolytique contient des ions  $M^{n+}(aq)$  et l'électrode est une lame du métal  $M$  trempant dans l'électrolyte.

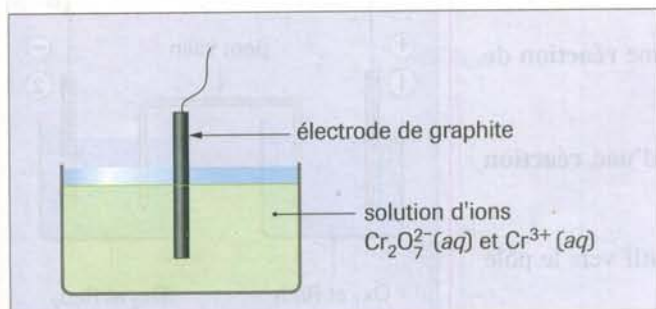
#### ■ EXEMPLE

Les deux demi-piles de la pile Daniell vue au paragraphe 2.

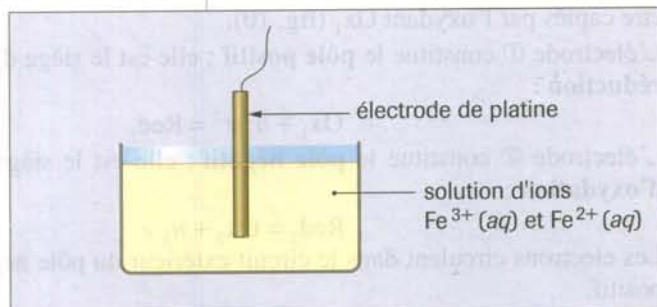
• Pour un couple dont l'oxydant et le réducteur sont tous deux en solution, l'électrode est réalisée dans un matériau conducteur inerte qui assure seulement le transfert des électrons.

#### ■ EXEMPLES

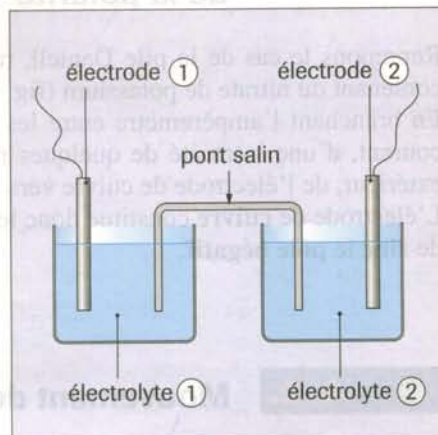
- Couple  $Cr_2O_7^{2-}(aq) / Cr^{3+}(aq)$  et électrode de carbone (graphite) (fig. 7).
- Couple  $Fe^{3+}(aq) / Fe^{2+}(aq)$  et électrode de platine (fig. 8).



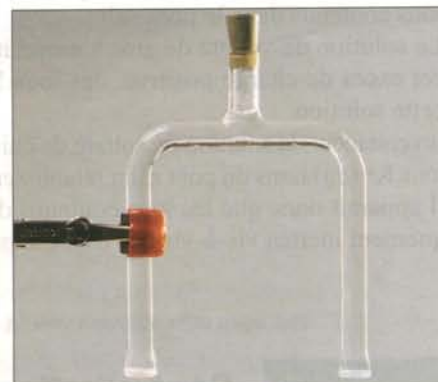
**FIG. 7** Demi-pile mettant en œuvre le couple  $Cr_2O_7^{2-}(aq) / Cr^{3+}(aq)$  : une électrode de graphite plonge dans une solution contenant des ions  $Cr_2O_7^{2-}(aq)$  et  $Cr^{3+}(aq)$ .



**FIG. 8** Demi-pile mettant en œuvre le couple  $Fe^{3+}(aq) / Fe^{2+}(aq)$  : une électrode de platine plonge dans une solution contenant des ions  $Fe^{3+}(aq)$  et  $Fe^{2+}(aq)$ .



**FIG. 5** Schéma de principe d'une pile électrochimique.



**FIG. 6** Pont salin. La solution qu'il contient est soit gélifiée, soit retenue par un opercule de verre fritté pour permettre une manipulation aisée.

► Voir exercices n°s 18 et 19, page 207

## 4 Polarité et circulation des porteurs de charge

### 4.1. Détermination expérimentale de la polarité

Reprenons le cas de la pile Daniell, réalisée cette fois avec un pont salin contenant du nitrate de potassium (fig. 9).

En branchant l'ampèremètre entre les deux électrodes, on constate que le courant, d'une intensité de quelques milliampères, circule dans le circuit extérieur, de l'électrode de cuivre vers l'électrode de zinc.

L'électrode de **cuivre** constitue donc le **pôle positif** de la pile et l'électrode de **zinc** le **pôle négatif**.

### 4.2. Mouvement des porteurs de charge

On donne le nom de porteurs de charge aux entités qui, en se déplaçant, assurent le passage du courant. Dans les conducteurs métalliques (électrodes et circuit extérieur), les porteurs de charge sont les électrons ; dans une solution électrolytique, ce sont les ions.

Cette étude ne diffère de celle vue au paragraphe 2. que par la présence des ions contenus dans le pont salin.

La solution de sulfate de zinc s'enrichit en ions  $Zn^{2+}(aq)$  ; pour compenser cet excès de charge positive, des ions  $NO_3^-(aq)$  passent donc du pont vers cette solution.

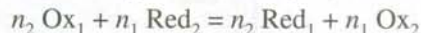
Inversement, la solution de sulfate de cuivre s'appauvrit en ions  $Cu^{2+}(aq)$  ; des ions  $K^+(aq)$  issus du pont salin rétablissent alors la neutralité électrique (fig. 9).

Il apparaît donc que les ions contenus dans le pont salin doivent être chimiquement inertes vis-à-vis des espèces présentes dans la pile.

### 4.3. Généralisation

Soit une pile mettant en jeu les couples  $Ox_1 / Red_1$  et  $Ox_2 / Red_2$ .

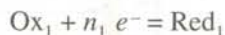
L'équation de la réaction d'oxydoréduction peut s'écrire :



de constante d'équilibre  $K$ .

Supposons que, initialement, le quotient de réaction  $Q_{r,i}$  soit tel que  $Q_{r,i} < K$ . La réaction spontanée aura alors lieu dans le sens direct, et c'est le réducteur  $Red_2$  qui va céder ses électrons. Ils vont traverser le circuit extérieur pour être captés par l'oxydant  $Ox_1$  (fig. 10).

L'électrode ① constitue le **pôle positif** ; elle est le siège d'une **réaction de réduction** :



L'électrode ② constitue le **pôle négatif** ; elle est le siège d'une **réaction d'oxydation** :



Les électrons circulent dans le circuit extérieur du pôle négatif vers le pôle positif.

**Le pôle + d'une pile est l'électrode où il s'effectue une réduction.**

**Le pôle - d'une pile est l'électrode où il se produit une oxydation.**

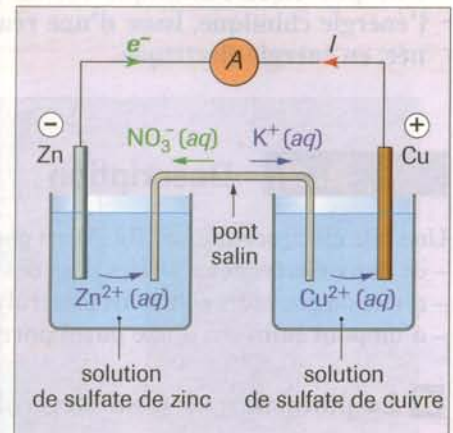


Fig. 9 Mouvement des porteurs de charge dans la pile Daniell et dans le circuit extérieur.

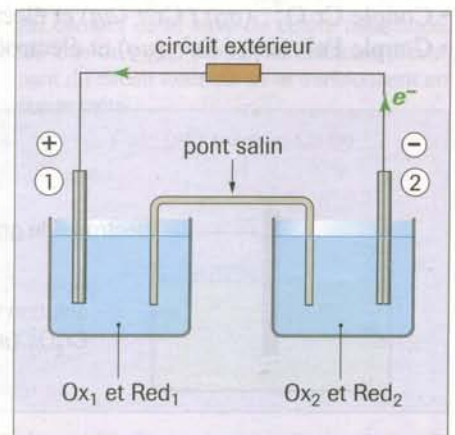


Fig. 10 Schéma de principe d'une pile électrochimique.

### 5.1. Représentation formelle d'une demi-pile

Deux cas se présentent :

• 1<sup>er</sup> cas :

Le couple est de type  $M^{n+}(aq) / M$ , où  $M$  est un métal. Dans ce cas, l'électrode est une lame de ce métal.

La représentation formelle ne fait donc apparaître que ces deux espèces, de la manière suivante :

$\ominus M / M^{n+}(aq)$  si cette demi-pile est le pôle négatif,

$M^{n+}(aq) / M \oplus$  si cette demi-pile est le pôle positif.

Le trait oblique simple sépare les composants de la demi-pile.

• 2<sup>e</sup> cas :

Les deux constituants du couple sont en solution ; l'électrode est constituée d'un métal inerte, le platine  $Pt$  par exemple. La représentation formelle le fait apparaître comme suit :

$\ominus Pt / Red / Ox$  si cette demi-pile est le pôle négatif,

$Ox / Red / Pt \oplus$  si cette demi-pile est le pôle positif.

### 5.2. Constitution d'une pile en associant deux demi-piles

On assemble alors les deux parties de la chaîne de conducteurs, en les séparant par un trait oblique double symbolisant le pont salin :

$\ominus M / M^{n+}(aq) // M^{p+}(aq) / M \oplus$

$\ominus Pt / Red_1 / Ox_1 // Ox_2 / Red_2 / Pt \oplus$

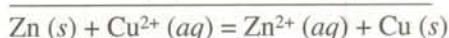
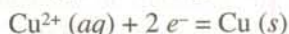
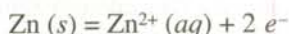
ou encore  $\ominus M / M^{n+} // Ox / Red / Pt \oplus$

Par convention, le pôle négatif est placé à gauche et le pôle positif à droite. ► Voir exercice n° 3, page 205

## 1 Oxydation d'un métal M par un ion métallique M'<sup>p+</sup>

■ Une **réaction d'oxydoréduction** résulte du **transfert direct d'électrons** entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple.

■ **Exemple**



## 2 Transfert spontané d'électrons entre des espèces chimiques séparées des couples

■ Au sein d'une pile, le **transfert spontané** d'électrons entre un oxydant et un réducteur peut se faire sans contact direct entre les réactifs.

■ Dans la **pile Daniell**, le zinc fournit des électrons qui sont captés par les ions  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$ ; le zinc et les ions  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$  n'étant pas en contact direct.

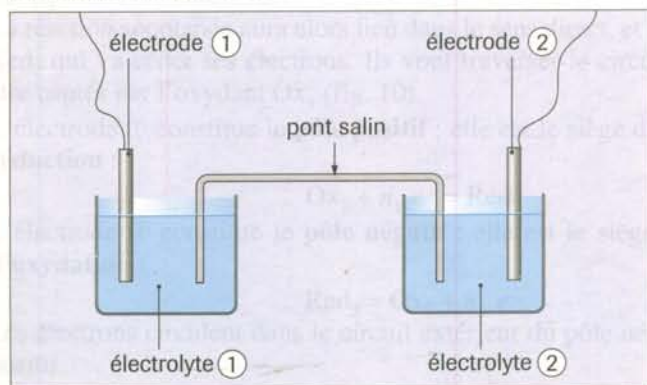
## 3 Constitution d'une pile électrochimique

■ Une **pile électrochimique** est un **générateur** qui convertit l'**énergie chimique** issue d'une réaction d'oxydoréduction spontanée en **énergie électrique**.

■ Une pile électrochimique est constituée de deux demi-piles, c'est-à-dire de deux ensembles [électrode + solution électrolytique], reliées par un pont salin.

■ Le **pont salin** contient une solution conductrice concentrée et chimiquement inerte.

Pile électrochimique.



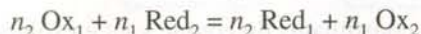
## 4 Polarité et circulation des porteurs de charge

■ La **polarité** d'une pile peut être déterminée expérimentalement par visualisation, à l'aide d'un ampèremètre, du sens de circulation du courant dans le circuit extérieur : les électrons se déplacent, dans le circuit extérieur, du pôle négatif vers le pôle positif.

■ Dans les conducteurs métalliques, les **porteurs de charge** sont les électrons; dans une solution électrolytique, ce sont les ions.

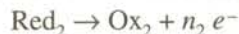
■ Soient  $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$  les deux couples oxydant/réducteur intervenant dans une pile.

L'équation de la réaction d'oxydoréduction s'écrit :

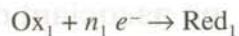


de constante d'équilibre  $K$ .

■ Si  $Q_{r,i} < K$ , la réaction est spontanée dans le sens direct; le pôle ② est donc le pôle négatif, siège d'une réaction d'oxydation :

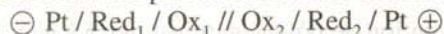


Le pôle ① est le pôle positif, siège d'une réaction de réduction :



## 5 Représentation formelle d'une pile

■ On symbolise une pile de la manière suivante :



Pt / et / Pt signifiant la présence éventuelle d'une électrode inerte de platine si  $\text{Red}_2$  et  $\text{Ox}_2$  et/ou  $\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_1$  sont en solution.

### Mots-clés

- Pile
- Pont salin

- Polarité
- Porteur de charge

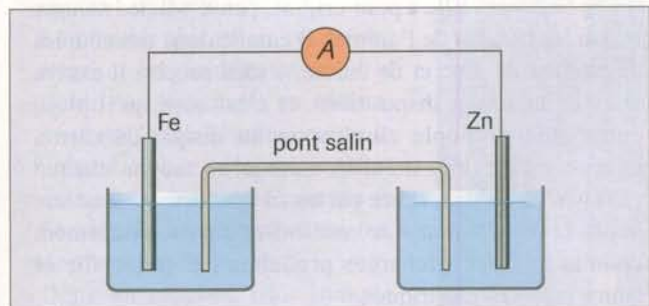
► Voir lexique page 348

# Comparaison du pouvoir réducteur de quelques métaux à l'aide de piles électrochimiques

La détermination du sens de circulation des porteurs de charge dans une pile permet de déterminer le réducteur le plus fort des deux couples mis en jeu.

## MATÉRIEL

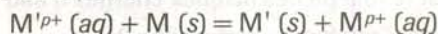
- Lames découpées de fer, cuivre, zinc, plomb.
- Fil d'argent.
- Solutions de concentrations molaires voisines de  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de sulfate de fer (II) (sel de Mohr), sulfate de cuivre, sulfate de zinc, nitrate d'argent ou nitrate de plomb.
- Pont salin au nitrate de potassium.
- Quatre béchers.
- Multimètre.



## RÉFLEXIONS PRÉALABLES

- Un métal M est plus réducteur qu'un métal M' si M réduit les ions  $M'^{p+}$  à l'état de métal M'.

La réaction d'équation :



s'effectue alors dans le sens direct.

### Exemple

Le zinc est plus réducteur que le cuivre car la transformation symbolisée par l'équation :



est quasi totale.

## Manipulation

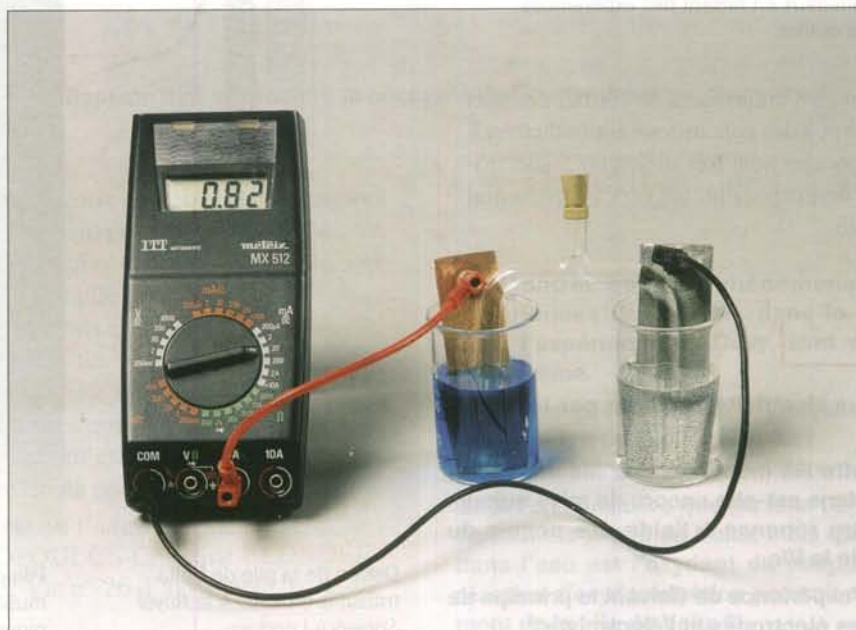
**OBJECTIF :** Établir un classement de quelques métaux du plus réducteur au moins réducteur.

- Réaliser les piles constituées de deux couples ion métallique/métal en choisissant les associations suivantes :
  - zinc et fer
  - cuivre et argent (ou plomb)
  - cuivre et fer.
- Pour chaque pile ainsi constituée, déterminer à l'aide du multimètre fonctionnant en ampèremètre le sens de circulation du courant dans le fil reliant les deux lames métalliques.

## QUESTIONS

Pour chaque pile, suivre la démarche suivante.

1. Faire un schéma du montage.
2. Y indiquer la polarité de la pile.
3. Écrire les équations des réactions aux électrodes et l'équation de la réaction globale de fonctionnement de la pile.
4. En déduire lequel des deux métaux utilisés est le plus réducteur.
5. Conclure en classant les métaux proposés du plus réducteur au moins réducteur.



Pile électrochimique ; le multimètre indique le sens du courant débité.

## La pile ou l'autre face de l'électricité

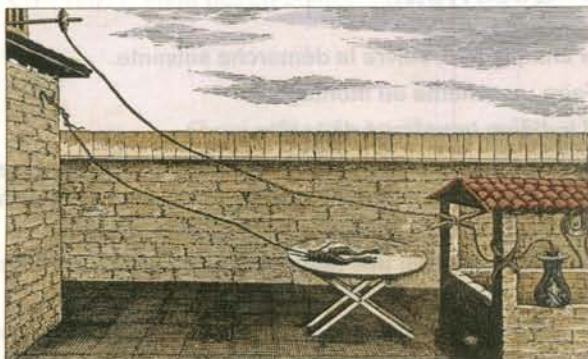
Un historique des découvertes en Électricité,  
en particulier à propos des piles.

DOC

**1** Septembre 1786. Partons pour l'Italie, plus précisément pour Bologne où se trouve le laboratoire de Luigi Galvani.

Cet anatomiste dissèque avec passion des batraciens. Surprise, lorsqu'il s'aperçoit que la cuisse se contracte chaque fois que le nerf et le muscle sont reliés par un arc formé de deux métaux différents !... Comment expliquer ces contractions ? Pour l'anatomiste, le fluide nerveux est d'origine électrique. Galvani l'appelle « électricité animale », particulière aux organismes vivants.

À la publication des travaux de Galvani, en 1791, l'Europe savante s'interroge. Existerait-il vraiment une autre électricité que celle que l'on connaît déjà : l'électricité ordinaire produite par le frottement ?



Luigi Galvani découvre en 1786 l'existence de décharges électriques chez les animaux en faisant des expériences sur les cuisses de grenouilles.

Physiciens et anatomistes s'empresent de vérifier ces faits inattendus et aboutissent à des conclusions contradictoires. Leurs méthodes et concepts sont très différents... Électromètre contre cuisse de grenouille, univers instrumental contre univers sensible...

### ► QUESTIONS

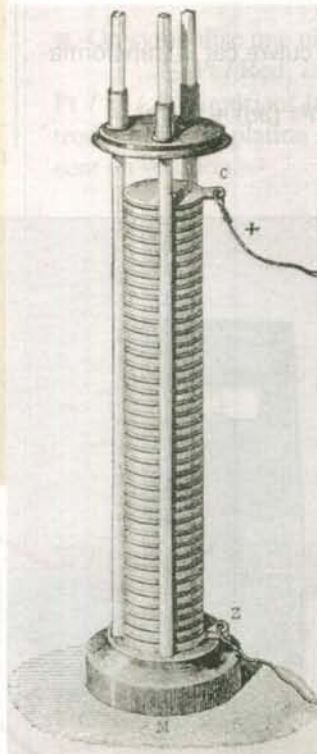
1. Qu'appelle-t-on « électricité produite par le frottement » ?
2. La distinction entre les méthodes d'étude des biologistes et des physiciens est-elle encore de mise aujourd'hui ? Illustrer votre réponse à l'aide des acquis du cours de Sciences de la Vie.
3. Retrouver dans l'expérience de Galvani le principe de la pile : quels sont les électrodes et l'électrolyte ?

**2** L'opposant le plus radical à la thèse de Galvani va être un professeur de physique de l'université de Pavie, Alessandro Volta.

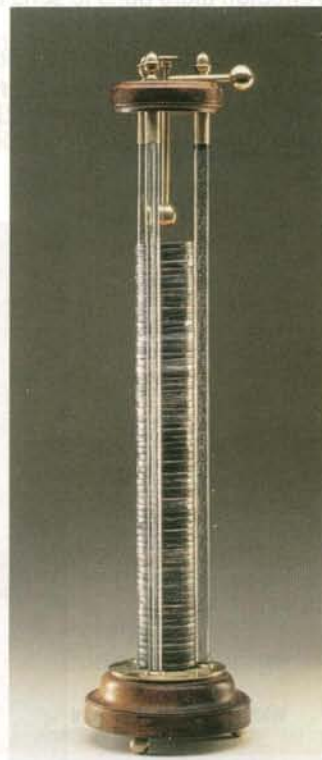
Pour lui, l'électricité animale n'est rien d'autre que l'électricité ordinaire. Elle a pour origine, pense-t-il, les métaux et non les organes de l'animal. Il empile donc des couples de plaques de zinc et de cuivre... sans succès. Il essaye alors de multiples dispositions, et c'est ainsi qu'il place entre chaque couple zinc/cuivre un disque de carton humide ou de drap mouillé. Lorsqu'on touche chaque extrémité de la pile, reliée par un fil conducteur, avec une main, la commotion « *se soutient et dure* » exactement comme lors des décharges produites par la torpille et autres poissons électriques.

### ► QUESTIONS

1. Quel est le rôle de ces disques chargés d'eau ?
2. Quelle est l'origine du mot « pile » ?



Dessin de la pile de Volta transmis en 1800 à la Royal Society à Londres.



Pile de Volta conservée au musée national des techniques du CNAM, à Paris.

**3** Bonaparte, encore Premier consul, formé aux sciences, tient les savants en haute estime. Il propose à l'Assemblée d'honorer Volta d'une médaille d'or et de constituer une commission pour étudier ses travaux. Y siègent, entre autres, Laplace, Fourcroy, Biot et Coulomb.

Le premier objectif de cette commission est de déterminer si le fluide électrique mis en mouvement par la pile résulte, comme le prétend Volta, du simple contact entre les métaux, ou, comme le pensent de nombreux chimistes, de réactions chimiques.

Dans un rapport, Biot indique qu'il a commencé par vérifier que la tension aux pôles de la pile ne se modifie pas quand on change le liquide conducteur qui imbibes les disques de carton.

Après avoir remplacé l'eau douce par de l'eau salée, il a observé et conclu : « *Il paraît prouvé, par ces expériences, que le fluide particulier auquel on attribua (...) les contractions musculaires et les phénomènes de la pile, n'est autre chose que le fluide électrique ordinaire, mis en mouvement par une cause dont nous ignorons la nature, mais dont nous voyons les effets.* » Biot essaie la pile avec différentes solutions chimiques (soude, eau pure, sulfate d'aluminium). Le résultat est très inattendu : la tension électrique de la pile varie selon la nature du liquide...

Les variations de tension obtenues sont faibles. Suffisamment pour que Biot en conclue que « cette électricité (chimique) n'influera jamais que pour une part très petite et presque nulle ». Les réactions chimiques sont ainsi mises à l'écart.



Rencontre de Bonaparte et Volta en 1801, à Paris.

► QUESTION

Expliquer en quoi Jean-Baptiste Biot a démontré la nécessité de l'inertie chimique du pont salin.

**4** Les partisans de la théorie chimique, notamment en Angleterre, ne manquent pourtant pas d'arguments. Pour ne citer que lui, Humphry Davy a ainsi montré que l'on pouvait construire une pile avec un seul métal placé entre deux liquides différents, à condition que l'oxydation ne se fasse que sur un seul côté de la plaque. Lorsque cette réaction initiale ne peut plus se produire, la production d'électricité s'arrête.

Gay-Lussac et Thénard ont confirmé cette expérience sur la grande pile de l'École polytechnique...

« La pile ou l'autre face de l'électricité »

© Patricia CHAIROPOULOS-Christine BLONDEL - Science & Vie n° 26 d'avril 1995, p. 88-92.

► QUESTIONS

1. Montrer que les phénomènes observés dans les expériences de Galvani, dans la pile de Volta comme dans l'expérience de Davy, sont dus à une dissymétrie du système.
2. Quelle pile constituera quelques années plus tard une amélioration de la pile de Volta ? En quoi ces deux systèmes diffèrent-ils ?
3. Si l'on considère que les ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  ne sont pas présents dans la pile de Volta, mais que le dioxygène dissous dans l'eau est l'oxydant du couple  $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}$ , quelle réaction d'oxydoréduction pourrait expliquer le fonctionnement de la pile de Volta ?

## ÉNONCÉ

## ÉTUDE D'UNE PILE ÉLECTROCHIMIQUE

On dispose d'une solution de nitrate d'argent  $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{NO}_3^- (\text{aq})$  de concentration  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , d'une solution de sulfate de cuivre de concentration  $0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , d'un fil d'argent, d'une lame de cuivre et d'un pont salin au nitrate de potassium.

- Schématiser la pile formée par l'association des deux couples oxydant/réducteur  $\text{Ag}^+ (\text{aq}) / \text{Ag} (\text{s})$  et  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) / \text{Cu} (\text{s})$ .
- Quel est le sens d'évolution spontanée du système si l'on relie les deux métaux par un fil conducteur ?

- Quelle réaction se produit au niveau de l'électrode de cuivre ?
- Quelle réaction se produit au niveau de l'électrode d'argent ?
- En déduire le sens de circulation des porteurs de charge dans la pile et dans le circuit extérieur.

## Donnée

- La constante d'équilibre associée à la réaction :  

$$2 \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cu} (\text{s}) = 2 \text{Ag} (\text{s}) + \text{Cu}^{2+} (\text{aq})$$
 vaut  $K = 2,1 \times 10^{15}$ .

## MÉTHODE

## DÉTERMINER LE SENS DE CIRCULATION DES PORTEURS DE CHARGE DANS UNE PILE

- Comparer  $K$  et  $Q_{ri}$ , à l'aide des valeurs fournies par l'énoncé.
- Décomposer la réaction d'oxydoréduction qui a lieu spontanément lorsque la pile débite, en deux demi-équations d'oxydoréduction.
- Faire le bilan des charges positives ou négatives, disparues ou apparues, dans chaque demi-pile.
- En déduire le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur, puis celui du courant.

## SOLUTION

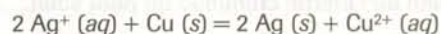
1. La pile est constituée de deux demi-piles reliées par un pont salin.

2.  $[\text{Cu}^{2+} (\text{aq})]_i = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{Ag}^+ (\text{aq})]_i = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

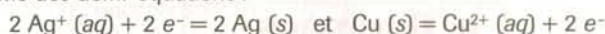
$$Q_{ri} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_f}{[\text{Ag}^+]_f^2} = \frac{0,50}{0,01} = 50 \text{ donc } Q_{ri} < K$$

La réaction est spontanée dans le sens direct.

3. L'équation :

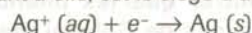


est la somme des demi-équations :



Au niveau de l'électrode de cuivre, des ions  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$  sont libérés dans la solution ; il se produit une oxydation :  $\text{Cu} (\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^-$ .

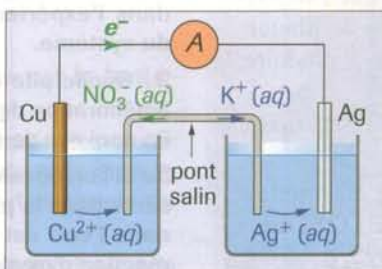
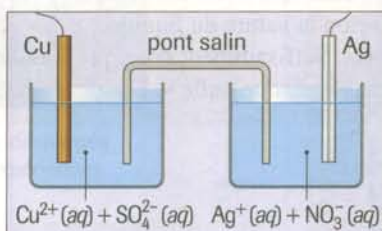
4. L'électrode d'argent, quant à elle, est le siège d'une réduction :



5. Dans le circuit extérieur, les électrons circulent du cuivre vers l'argent.

La solution de sulfate de cuivre s'enrichit en ions  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$ , ce qui est compensé par la migration des ions  $\text{NO}_3^- (\text{aq})$  venant du pont salin.

La solution de nitrate d'argent s'appauvrit en ions  $\text{Ag}^+ (\text{aq})$ , ce qui est compensé par la migration des ions  $\text{K}^+ (\text{aq})$  venant du pont salin.



## COMMENTAIRES

Les ions  $\text{NO}_3^- (\text{aq})$  et  $\text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$  ne participent pas à la réaction.

Le pont salin est essentiel au fonctionnement de la pile. Il ferme le circuit électrique.

Ne pas oublier l'exposant 2 pour  $[\text{Ag}^+ (\text{aq})]$ .

Repérer le réactif réducteur et le réactif oxydant dans chaque couple.

Les électrons ne circulent pas dans les solutions.

Les migrations des différents ions permettent de respecter la neutralité électrique des solutions.

**1 Mots manquants**

- Une pile est l'association de deux ... - ... , reliées par un ... .
- Chaque demi-pile est formée par les deux constituants d'un couple ... / ... .
- Le pôle négatif de la pile est celui au niveau duquel un ... est consommé.

**2 Vrai ou faux ?**

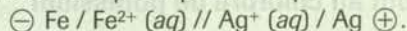
- Une pile transforme de l'énergie électrique en énergie chimique.
- La réaction chimique qui se produit dans une pile est spontanée.
- Le pont salin doit impérativement contenir des ions chimiquement inertes vis-à-vis des solutions électrolytiques.
- Les électrons circulent librement dans les solutions.

**3 QCM**

a. Soit la pile  $M / M^{n+} (aq) // M^{p+} (aq) / M'$  où  $M$  et  $M'$  sont deux métaux différents.

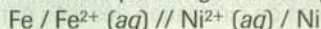
- Les porteurs de charge dans le pont salin sont :
  - les électrons ;
  - les ions  $M^{n+} (aq)$  ;
  - les ions contenus dans le pont.
- Le métal  $M$  est oxydé lorsque la pile fonctionne.  
Par quelle espèce :
  - $M^{p+} (aq)$  ;      $M^{n+} (aq)$  ;      $M'$  ?
- Quel est le pôle négatif de la pile :
  - l'électrode de métal  $M$  ;
  - l'électrode de métal  $M'$  ?

b. On considère la pile représentée par :

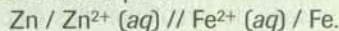


- À l'extérieur de la pile, les électrons circulent :
  - du fer vers l'argent ;     de l'argent vers le fer.
- Quelle réaction a lieu à l'électrode de fer :
  - $\text{Fe} (s) \rightarrow \text{Fe}^{2+} (aq) + 2 e^-$  ;
  - $\text{Ag}^+ (aq) + e^- \rightarrow \text{Ag} (s)$  ;
  - $\text{Fe} (s) + 2 \text{Ag}^+ (aq) \rightarrow \text{Fe}^{2+} (aq) + 2 \text{Ag} (s)$  ?

c. Le fer est à la fois le pôle négatif d'une pile :



et le pôle positif d'une pile :



Quel est le pôle négatif de la pile formée par les couples  $\text{Zn}^{2+} (aq) / \text{Zn} (s)$  et  $\text{Ni}^{2+} (aq) / \text{Ni} (s)$  :

- le nickel ;
- le zinc ;
- les informations fournies sont insuffisantes ?

**4 Apprendre à rédiger**

- Quel est le rôle d'un pont électrolytique dans une pile ?
- Quel est le principe de fonctionnement d'une pile électrochimique ?

**5 Savoir-faire expérimental**

Décrire le matériel permettant de réaliser une pile mettant en œuvre les couples  $\text{Zn}^{2+} (aq) / \text{Zn} (s)$  et  $\text{Cu}^{2+} (aq) / \text{Cu} (s)$ .

**Piles électrochimiques**

**6 • Mouvement des ions dans une pile argent/zinc**

- Donner une représentation schématique de la pile :  $\ominus \text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (aq), \text{SO}_4^{2-} (aq) // \text{Ag}^+ (aq), \text{NO}_3^- (aq) / \text{Ag} \oplus$ .
- On utilise, pour cette pile, un pont salin au nitrate de potassium  $\text{K}^+ (aq) + \text{NO}_3^- (aq)$ . Indiquer le mouvement des différents ions présents dans la pile lorsqu'elle fonctionne.

**7 • Réactions dans une pile nickel/cuivre**

- Comment réaliser une pile à partir des couples d'oxydo-réduction  $\text{Cu}^{2+} (aq) / \text{Cu} (s)$  et  $\text{Ni}^{2+} (aq) / \text{Ni} (s)$  ? Représenter schématiquement cette pile.
- L'électrode de nickel constitue le pôle négatif de cette pile. En déduire les réactions se produisant aux électrodes et l'équation de la réaction globale de fonctionnement de la pile.

**8 • Mouvement des porteurs de charge**

On réalise une pile à partir des couples  $\text{Sn}^{2+} (aq) / \text{Sn} (s)$  et  $\text{Cu}^{2+} (aq) / \text{Cu} (s)$ .

- Sachant que, dans le pont salin, les ions positifs se dirigent vers la demi-pile  $\text{Cu}^{2+} (aq) / \text{Cu} (s)$ , écrire les équations des réactions aux électrodes et l'équation de la réaction globale de fonctionnement de la pile.
- Indiquer le sens de circulation des porteurs de charge à l'intérieur et à l'extérieur de la pile lorsque les deux métaux sont reliés par un fil conducteur.

**9 • Le courant passe...**

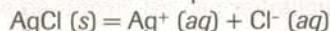
Dans une pile mettant en œuvre les couples  $\text{Ag}^+ (aq) / \text{Ag} (s)$  et  $\text{Pb}^{2+} (aq) / \text{Pb} (s)$ , on constate que le courant circule dans le circuit extérieur de l'électrode d'argent vers l'électrode de plomb.

- Quelle est la polarité de la pile et sa représentation formelle ?
- Quelles sont les équations des réactions qui se produisent aux électrodes ?
- Quelle est l'équation de la réaction globale de fonctionnement de la pile ?

**10 • Utilisation du couple  $\text{AgCl} (s) / \text{Ag} (s)$  dans une pile**

a. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction associée au couple  $\text{Ag}^+ (aq) / \text{Ag} (s)$ .

b. Sachant que le solide  $\text{AgCl} (s)$  se dissout partiellement dans l'eau selon la réaction d'équation :



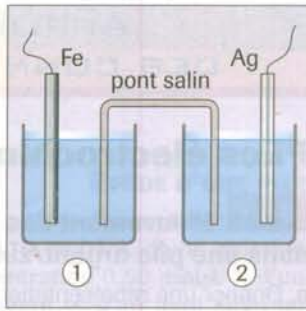
écrire une demi-équation d'oxydoréduction pour le couple  $\text{AgCl} (s) / \text{Ag} (s)$ .

c. En déduire l'équation de la réaction d'oxydation du fer [en ions  $\text{Fe}^{2+} (aq)$ ] par  $\text{AgCl} (s)$  (nombre stœchiométrique 1 pour Fe).

La constante d'équilibre de cette réaction vaut  $10^{22}$ .

- d. On réalise la pile suivante :
- le bécher ① contient une solution de sel de Mohr (ions  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  de concentration  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),
  - le bécher ② contient de l'eau et le solide  $\text{AgCl}(\text{s})$  partiellement dissous.

En considérant que la concentration des ions  $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$  est de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans le bécher ②, donner la polarité de cette pile.



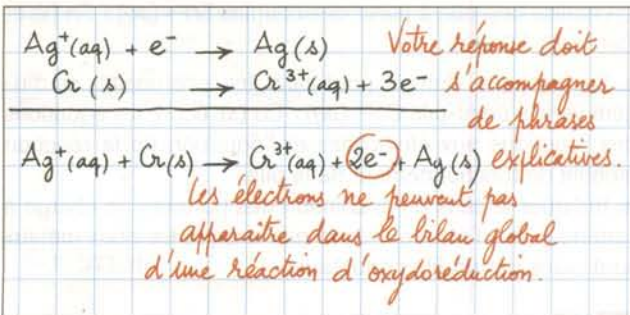
### 11 Exercice de correction

Lire l'énoncé, puis la solution annotée d'un élève. Rédiger une correction détaillée de l'exercice.

#### Énoncé

Dans une pile utilisant les constituants des couples  $\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) / \text{Cr}(\text{s})$  et  $\text{Ag}^{+}(\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s})$ , on constate que les ions  $\text{Ag}^{+}(\text{aq})$  sont réduits en argent métal. En déduire l'équation de la réaction globale de fonctionnement de cette pile.

#### Solution annotée d'un élève



## PROBLÈMES DE SYNTHÈSE

### 12 Réactions aux électrodes et réactions globales

On considère les quatre piles suivantes :

- ⊖  $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) // \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ni} \oplus$
- ⊖  $\text{Fe} / \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) // \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) / \text{Pb} \oplus$
- ⊖  $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) // \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) / \text{Pb} \oplus$
- ⊖  $\text{Ni} / \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) // \text{Ag}^{+}(\text{aq}) / \text{Ag} \oplus$

Pour chacune de ces piles, écrire les équations des réactions qui se produisent aux électrodes lorsque la pile débite et en déduire l'équation de la réaction globale de fonctionnement de la pile.

### 13 Utilisation d'une paroi poreuse

On considère la pile suivante :

- ⊖  $\text{Fe} / \text{Fe}^{2+}(\text{aq}), \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) // \text{Ni}^{2+}(\text{aq}), \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{Ni} \oplus$   
pour laquelle on utilise une paroi poreuse.

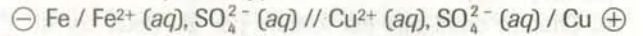
- a. Donner une représentation schématique de la pile.

- b. Écrire les équations des réactions qui se produisent aux électrodes lorsque la pile débite.

- c. Indiquer le mouvement des différents ions dans les solutions et au travers de la paroi poreuse.

### 14 Pile fer/cuivre

On réalise une pile de type :



- a. Donner une représentation schématique de la pile dans le cas où l'on utilise un pont salin et dans le cas où l'on utilise une paroi poreuse.

- b. Indiquer le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur.

- c. Écrire les équations des réactions qui se produisent aux électrodes lorsque la pile débite.

- d. En déduire l'équation de la réaction globale de fonctionnement de la pile.

- e. Y a-t-il réaction chimique quand on met en présence :

– du cuivre métal et des ions  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ?

– du fer métal et des ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ?

- f. Quelle différence y a-t-il entre l'expérience du e. et la pile étudiée ?

### 15 Élaboration d'une pile zinc/plomb

On désire réaliser une pile à partir des couples  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$  et  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) / \text{Pb}(\text{s})$ .

- a. Représenter schématiquement une telle pile.

- b. Lorsqu'on la fait débiter, on constate que le métal zinc est oxydé. En déduire le fonctionnement de cette pile :

– équations des réactions aux électrodes,

– équation de la réaction globale de fonctionnement,

– polarité des électrodes.

### 16 Pont au chlorure de potassium

On réalise une pile formée des couples  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$  et  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ni}(\text{s})$  et en reliant les deux compartiments à l'aide d'un pont salin au chlorure de potassium  $\text{K}^{+}(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$ .

Après avoir fait débiter cette pile dans un circuit extérieur, on détecte par un test au nitrate d'argent la présence d'ions chlorure dans le compartiment où plonge l'électrode de zinc.

- a. Schématiser la pile.

- b. Indiquer le sens de circulation des ions dans le pont salin lorsque la pile débite.

- c. En déduire le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur lorsque la pile débite.

- d. Quelle est la polarité des électrodes ?

- e. Donner une représentation formelle de la pile ?

### 17 Pile zinc/fer avec paroi poreuse

On réalise une pile avec les couples  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$  et  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) / \text{Fe}(\text{s})$ , en utilisant une paroi poreuse pour séparer les deux compartiments, qui contiennent l'un une solution de sulfate de zinc  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  et l'autre une solution de sulfate de fer  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ .

Lorsque la pile fonctionne, on constate que la concentration des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  augmente dans le compartiment relatif au zinc et diminue dans l'autre.

- a. Schématiser cette pile.

- b. Quel métal est oxydé lorsque les deux électrodes sont reliées à un circuit extérieur ?
- c. En déduire l'équation de la réaction globale de fonctionnement de la pile.
- d. Quelle est la polarité des électrodes ?

**18** • Comment construire une pile ?

On dispose d'un ensemble de solutions de sels métalliques et de quelques lames de métal :

- nitrate d'argent  $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{NO}_3^- (\text{aq})$
- sulfate de zinc  $\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$
- nitrate de plomb  $\text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + \text{NO}_3^- (\text{aq})$
- chlorure de fer (III)  $\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 3 \text{Cl}^- (\text{aq})$

- lame de zinc
- fil de platine
- fil d'argent
- lame de cuivre

- a. Quelle pile constituée des deux couples d'oxydoréduction de type  $\text{M}^{n+} / \text{M}$  peut-on construire avec les espèces dont on dispose ?
- b. Schématiser une telle pile.
- c. Quel élément essentiel n'a pas été mentionné ? Préciser son rôle.

**19** • Électrode en métal inerte

On dispose d'une demi-pile formée du couple  $\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) / \text{Zn} (\text{s})$ .

a. Schématiser cette demi-pile.

On désire la relier à une autre demi-pile constituée du couple  $\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) / \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$ . On dispose pour cela de fils d'argent et de platine et de lames de fer et de zinc.

- b. Quel métal doit-on choisir ?
- c. Schématiser cette deuxième demi-pile.
- d. Que manque-t-il pour réaliser une pile électrochimique ? La dessiner.

**20** • Le courant nous dit tout...

On plonge une lame de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$  et une lame de fer dans une solution de sel de Mohr (contenant des ions  $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$  et  $\text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$ ). Ces deux béchers sont reliés par un pont électrolytique contenant du nitrate de potassium  $\text{K}^+ (\text{aq}) + \text{NO}_3^- (\text{aq})$ .

Un ampèremètre reliant les deux lames métalliques indique que le courant circule du cuivre vers le fer dans le circuit extérieur.

- a. Quelle est la polarité des électrodes ?
- b. Donner le sens de déplacement des porteurs de charge dans le pont électrolytique.
- c. Quelle est l'électrode siège de la réduction ?
- d. Quelle est l'équation de la réaction globale de fonctionnement de la pile ?
- e. Quel est, du fer ou du cuivre, le métal le plus réducteur ?
- f. Quels sont, des ions  $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$  ou des ions  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$ , les plus oxydants ?

**21** • Que font les électrons ?

Soit la pile électrochimique suivante :



- a. Schématiser cette pile.
- b. Quel est le sens de déplacement des électrons dans le circuit lorsque la pile débite ?
- c. Quelle espèce chimique libère des électrons ?
- d. Quelle espèce capte les électrons ainsi libérés ?
- e. Quelle propriété des solutions ioniques permet le passage du courant dans la pile entre les deux électrodes ?

**22** • Influence des concentrations des électrolytes sur la polarité d'une pile

a. On réalise une première pile, à l'aide de deux solutions : l'une de sulfate de fer (II)  $\text{FeSO}_4$  de concentration  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et l'autre de sulfate de nickel (II)  $\text{NiSO}_4$  de même concentration.

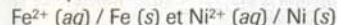
Quelle est dans ce cas la polarité de cette pile ?

b. On réalise une deuxième pile, cette fois avec une solution de sulfate de fer (II)  $\text{FeSO}_4$  de concentration  $0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et une solution de sulfate de nickel (II)  $\text{NiSO}_4$  de concentration  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

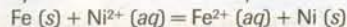
Montrer que la polarité est alors inversée.

**DONNÉES**

• Couples constituant la pile :



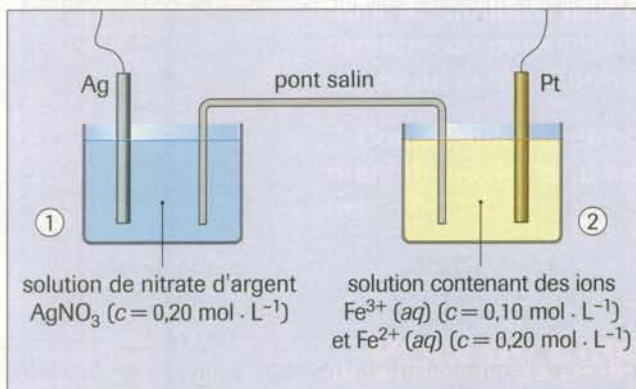
• La constante d'équilibre de la réaction d'équation :



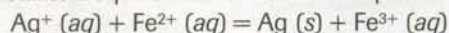
vaut  $K = 2 \times 10^6$ .

**23** • Demi-pile construite avec le couple  $\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) / \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$

On réalise la pile suivante :



- a. Quels sont les deux couples d'oxydoréduction mis en jeu dans chaque solution ?
- b. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes.
- c. La constante d'équilibre de la réaction d'équation :



vaut  $K = 3,2$ .

Dans quel sens la transformation se produit-elle spontanément lorsqu'on relie les deux électrodes ?

d. On change désormais les concentrations initiales dans chaque solution.

Pour la solution ①, on maintient  $[\text{Ag}^+ (\text{aq})]_i = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Pour la solution ②, on choisit  $[\text{Fe}^{3+} (\text{aq})]_i = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{Fe}^{2+} (\text{aq})]_i = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Dans quel sens les électrons vont-ils circuler dans un fil conducteur reliant les deux électrodes ?

**24** De l'aluminium pour rénover l'argenterie

On constate que les bijoux en argent noircissent facilement, notamment si on ne les porte pas. Il est facile d'ôter ce dépôt noirâtre de la façon suivante :

- tapisser un récipient peu profond d'une feuille d'aluminium, remplir ce récipient d'eau très salée,
- y placer les bijoux noircis et constater qu'ils retrouvent leur éclat en quelques minutes.

a. Sachant que l'aluminium intervient dans le couple  $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) / \text{Al}(\text{s})$ , écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se produit lors de cette expérience.

b. La constante d'équilibre  $K$  de cette réaction est de l'ordre de  $10^{120}$  (avec le nombre stœchiométrique 3 pour le réactif  $\text{Ag}^+(\text{aq})$ ).

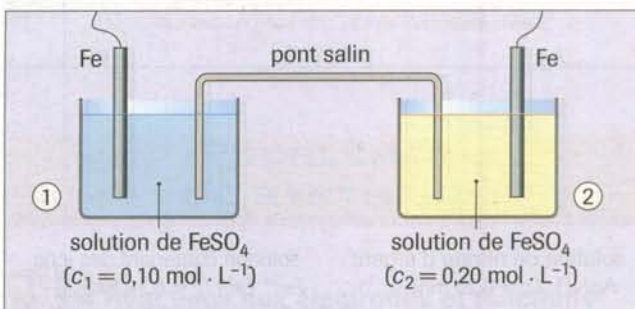
Déduire de l'expérience décrite, le fonctionnement (équations des réactions aux électrodes, mouvements des porteurs de charge) d'une pile constituée des couples  $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) / \text{Al}(\text{s})$  et  $\text{Ag}^+(\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s})$ .

**INDICATIONS**

- Le dépôt noir sur les bijoux est constitué de sulfure d'argent  $\text{Ag}_2\text{S}$ .
- On considérera pour simplifier qu'il contient des ions  $\text{Ag}^+(\text{aq})$ .
- On considérera que les concentrations des espèces ioniques qui interviennent sont comprises entre  $1,0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**POUR ALLER PLUS LOIN****25** Pile de concentration

On réalise le montage suivant, pile dite « de concentration » :



a. Écrire l'équation de la réaction pouvant se produire lorsque cette pile fonctionne (sans préjuger du sens d'évolution spontanée).

**CONSEIL**

- On pourra utiliser l'indice 1 (respectivement 2) pour les espèces de la solution ① (respectivement ②).

b. La constante d'équilibre  $K$  de cette réaction vaut 1. En déduire la polarité de la pile et les mouvements des porteurs de charge dans chaque solution et dans le pont salin (contenant  $\text{K}^+(\text{aq})$  et  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ).

**26** Protection du fer contre la corrosion

Dans les conditions de notre étude :

- le pôle positif de la pile  $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) // \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) / \text{Fe}$  est le fer,
- le pôle négatif de la pile  $\text{Fe} / \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) // \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ni}$  est le fer.

a. Expliquer pourquoi la fixation d'un morceau de zinc sur la coque d'un navire en acier (dont le fer est la principale composante) protège celle-ci de la corrosion (c'est-à-dire de l'oxydation).

b. On peut protéger une pièce d'acier vis-à-vis de la corrosion par nickelage (dépôt d'une couche fine de nickel).

On constate que cette protection est inefficace si le dépôt présente une imperfection qui fait apparaître le support en acier.

Expliquer ce résultat.

**CONSEILS**

- Déduire de l'information fournie en introduction une comparaison des pouvoirs réducteurs des trois métaux proposés.
- On raisonnera de manière qualitative sur les ions et les métaux, mis en contact, en réfléchissant à l'action d'une solution aqueuse acide (pluies acides, par exemple) sur un métal comme le fer, le nickel ou le zinc.  $\text{H}^+(\text{aq})$  appartient au couple  $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$ .

c. Si le revêtement qui couvre l'acier est cette fois une couche de zinc, la protection est efficace, même si le dépôt de zinc est abîmé.

Expliquer ce résultat.

**27** Étude d'une demi-pile

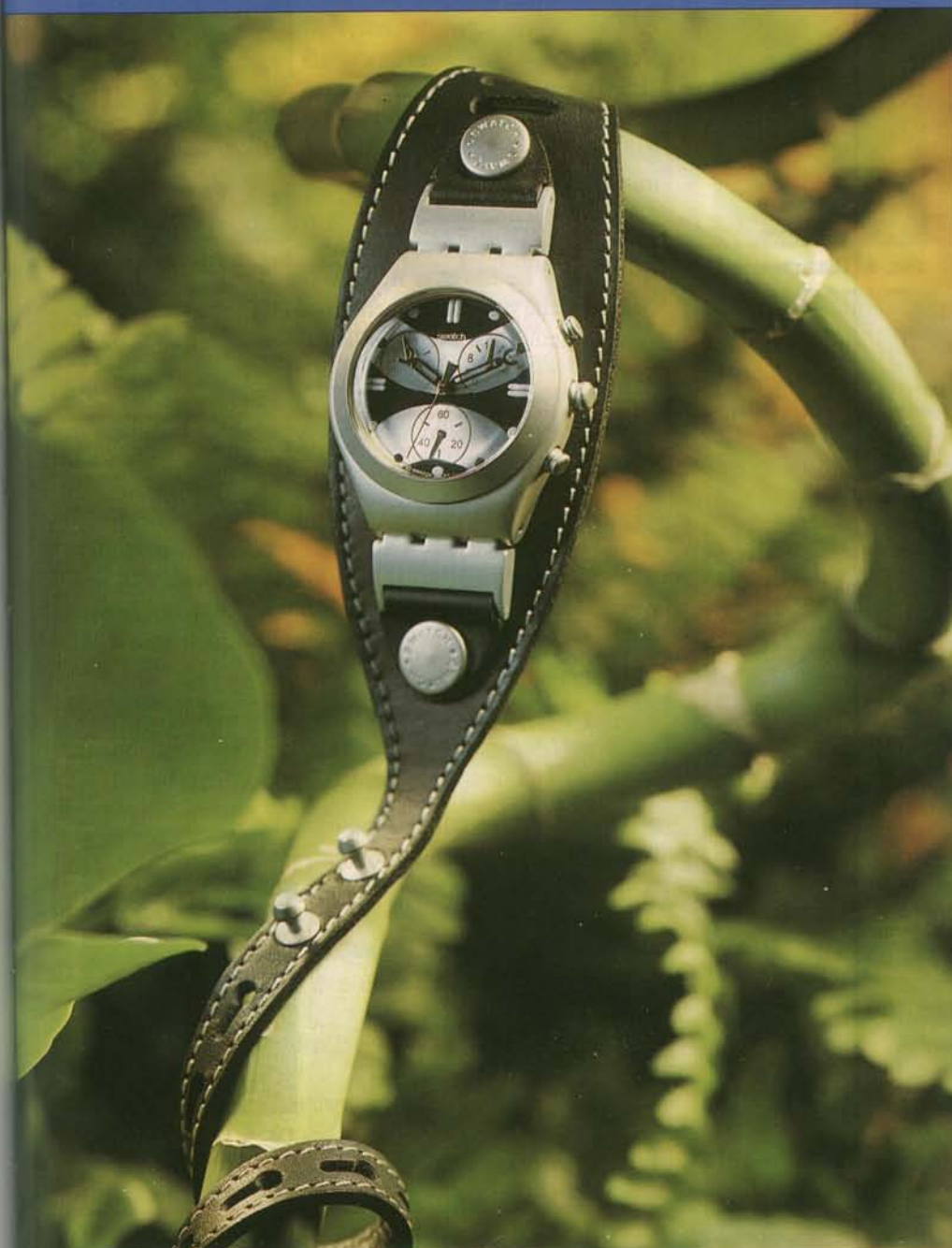
On dispose d'une demi-pile constituée d'une solution aqueuse contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  et des ions  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ , de même concentration, et dans laquelle plonge un fil de platine.

a. Quelle est la demi-équation d'oxydoréduction explicitant l'échange électronique qui peut avoir lieu au niveau de l'électrode de platine lorsqu'on utilise ce système pour constituer une pile ?

b. On veut construire une pile dans laquelle cette demi-pile sera le siège d'une réduction.

Faut-il a priori choisir un couple d'oxydoréduction pour lequel le réducteur est plus fort ou plus faible que le réducteur  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  ?

# Les piles, grandeurs caractéristiques et exemples



## OBJECTIFS

- Comprendre que la pile en fonctionnement est un système hors équilibre, qui évolue vers un état final correspondant à la disparition d'un réactif ou à l'établissement d'un état d'équilibre.
- Savoir relier la quantité d'électricité débitée, les quantités de matière des espèces formées ou consommées et la durée de la transformation.
- Comprendre le fonctionnement de quelques piles usuelles.

## PLAN DU COURS

- 1 La pile en fonctionnement
- 2 La pile usée
- 3 Quelques piles usuelles

Où se cache la pile ? Dans une montre à quartz, la pile est nécessairement de petites dimensions et doit cependant fonctionner le plus longtemps possible.

► Quelles sont les grandeurs caractéristiques des piles ?

## Concevoir une pile commercialisable, c'est trouver une association d'espèces chimiques capable de délivrer le plus longtemps possible une tension déterminée.

### UN PEU D'HISTOIRE

À l'origine de la pile que nous utilisons tous les jours (pile cylindrique, dénommée aussi pile bâton), on trouve les travaux de Georges Leclanché (1839-1882), ingénieur français de l'École Centrale des Arts et Manufactures.

À la Compagnie des chemins de fer de l'Est, il travaille sur la mise au point de la transmission électrique de l'heure, mais les piles employées ne le satisfont pas.



FIG. 1 G. Leclanché.

Exilé en Belgique, il crée un petit laboratoire où il construit une pile au carbonate de cuivre  $\text{CuCO}_3$  qu'il fait breveter en 1866. Ce n'est qu'en 1867 qu'il réalise la première pile au manganèse : elle est adoptée par l'administration belge des télégraphes et le chemin de fer néerlandais, mais des améliorations sont nécessaires. Le fils et le frère de G. Leclanché parviennent, en travaillant sur l'immobilisation des liquides, à améliorer les performances de la pile.

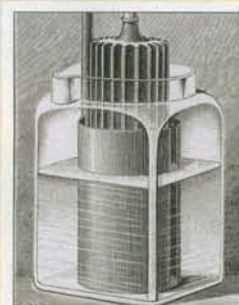


FIG. 2 Pile Leclanché.

### ACTIVITÉ

■ Rechercher dans les appareils fonctionnant avec des piles, les différents modèles existants (radio, télécommandes, calculatrices, lampes de poche, montres...).

► Une seule caractéristique de la pile est fournie par le constructeur : laquelle ? Quelle est son unité ? Quelles en sont les valeurs les plus courantes ? Quelle remarque peut-on faire sur ces valeurs ?

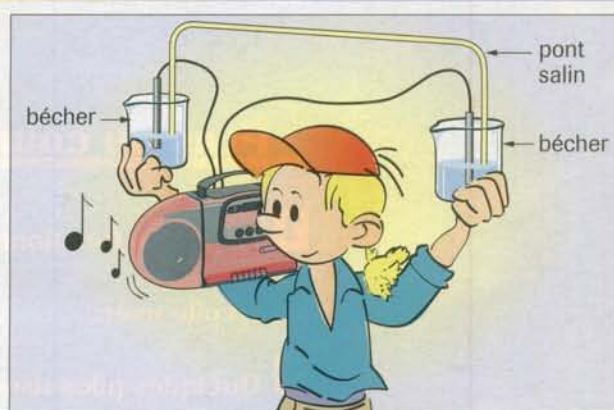


FIG. 3 Les piles bâton sont plus pratiques que la pile Daniell dans la vie quotidienne !

■ On parle souvent, pour les piles usuelles, de « piles sèches ».

► 1. Quelles contraintes liées au caractère portatif des appareils fonctionnant à pile empêchent d'utiliser des systèmes comme la pile Daniell (fig. 3) ?

► 2. Est-il nécessaire au fonctionnement de la pile d'avoir initialement présentes les quatre espèces des deux couples oxydant/réducteur mis en jeu ? Lesquelles suffisent ? Pourquoi est-ce préférable d'avoir peu d'espèces dans une pile d'usage courant ?

■ Les piles ne doivent pas être jetées mais collectées et recyclées à cause des métaux qu'elles contiennent, même à l'état de traces (Zn, Cd, Pb, Ni, Hg) [fig. 4].

► Quels sont les dangers pour l'homme et l'environnement, notamment du mercure et du cadmium ?

Consulter par exemple les sites suivants :

- [www.ecoconso.org/05lire/Cahiers/Piles/Piles.htm](http://www.ecoconso.org/05lire/Cahiers/Piles/Piles.htm)
- [www.senat.fr/rap/100-261/100-261.html](http://www.senat.fr/rap/100-261/100-261.html)



FIG. 4 Une pile « verte ».

### L'ÉNIGME DU CHAPITRE

**Comment fabriquer une pile pour qu'elle dure le plus longtemps possible ?**

# 1 La pile en fonctionnement

## 1.1. Force électromotrice et résistance interne

### A Loi d'Ohm

Générateur linéaire de tension, une pile vérifie la loi d'Ohm reliant la tension à ses bornes et le courant qui la traverse (fig. 1 et 2) :

$$U_{PN} = E - rI$$

- $E$  est appelée la **force électromotrice** (fém) de la pile ; elle est positive par convention.
- $r$  est la **résistance interne** de la pile, elle varie suivant son degré d'usure ( $r \approx 1,0 \Omega$  pour une pile usuelle neuve).

### B Mesure de la fém $E$

La fém est aussi la **tension à vide**, c'est-à-dire lorsque  $I = 0$ . En pratique, lorsque l'on branche un voltmètre aux bornes d'une pile, l'intensité  $I$  du courant circulant dans le circuit est quasi nulle.

- Si la borne COM du voltmètre est reliée au pôle  $\ominus$  de la pile, la valeur affichée est une tension positive : c'est la fém de la pile (fig. 3).
- Si la borne COM du voltmètre est reliée au pôle  $\oplus$  de la pile, la valeur affichée est une tension négative : c'est l'opposée de la fém de la pile.

### CONCLUSION

- La mesure de la fém permet de déterminer la polarité d'une pile.
- La valeur affichée par le voltmètre, quel que soit le sens du branchement, est, en valeur absolue, égale à la fém de la pile.

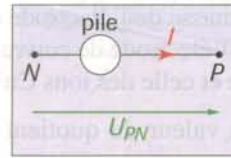
## 1.2. La pile en fonctionnement : un système hors équilibre

### EXPÉRIENCE

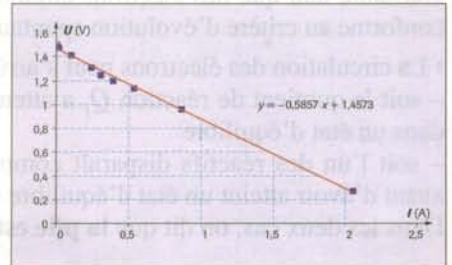
- Plonger une lame de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre (concentration  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).
- Plonger un fil de zinc **préalablement pesé avec précision** dans une solution de sulfate de zinc (concentration  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).
- Relier les deux demi-piles par un pont salin au nitrate de potassium.
- Relier les deux électrodes par un fil conducteur (fig. 4).
- Peser l'électrode de zinc toutes les 15 minutes après l'avoir soigneusement séchée.

### OBSERVATION

La masse de l'électrode de zinc décroît au cours du temps (fig. 5).



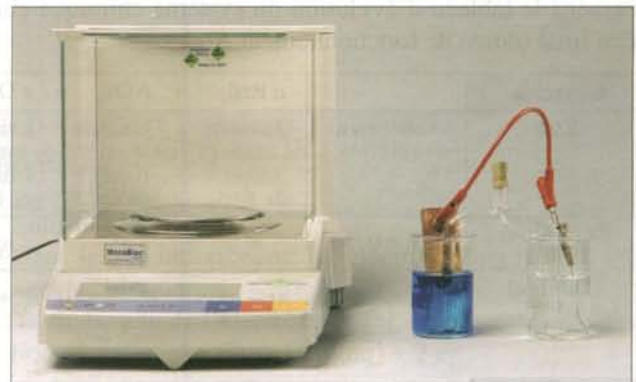
**FIG. 1** On étudie une pile en utilisant la convention générateur (les deux flèches ont le même sens).



**FIG. 2** Caractéristique intensité-tension d'une pile bâton (LR06).



**FIG. 3** La fém d'une pile Daniell est voisine de  $E = 1,1 \text{ V}$ .



**FIG. 4** On fait fonctionner une pile constituée de deux demi-piles mettant en jeu les couples  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$  et  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$ .

**INTERPRÉTATION**

• Lorsque la pile est placée dans un circuit où elle délivre un courant, le système chimique qui la constitue évolue au cours du temps : il n'est donc pas dans un état d'équilibre.

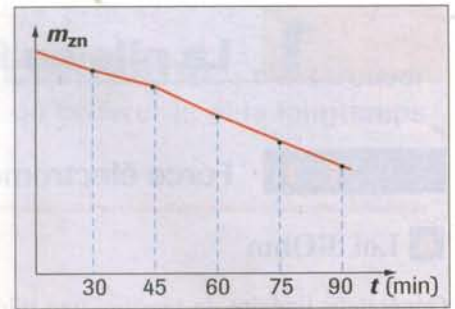
• De même que la masse de l'électrode de zinc diminue lorsque la pile fonctionne, la masse de l'électrode de cuivre augmente. La concentration des ions  $Zn^{2+}$  ( $aq$ ) augmente et celle des ions  $Cu^{2+}$  ( $aq$ ) diminue.

Par conséquent, la valeur du quotient de réaction  $Q_r = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$  n'est pas constante tant que des électrons circulent dans le circuit extérieur. Cela est conforme au critère d'évolution spontanée :  $Q_r$  tend vers  $K$ .

• La circulation des électrons peut s'arrêter pour deux raisons :

- soit le quotient de réaction  $Q_r$  a atteint la valeur  $K$  et le système est alors dans un état d'équilibre
- soit l'un des réactifs disparaît complètement : la réaction s'arrête alors avant d'avoir atteint un état d'équilibre (fig. 6).

Dans les deux cas, on dit que **la pile est usée**.



**FIG. 5** Représentation graphique montrant les variations de la masse de l'électrode de zinc.

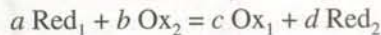
► Voir exercices n°s 26 et 27, page 224

## 2 La pile usée

### 2.1. La pile étudiée

Soit la pile :  $\ominus$  Pt / Red<sub>1</sub> / Ox<sub>1</sub> // Ox<sub>2</sub> / Red<sub>2</sub> / Pt  $\oplus$ .

L'équation de la réaction d'oxydoréduction associée au fonctionnement de cette pile est :



de constante d'équilibre  $K$ .

### 2.2. Bilan de matière

Dressons le tableau d'évolution du système chimique entre l'état initial et l'état final (durée de fonctionnement  $\Delta t_{\text{max}}$ ).

Équation	$a \text{ Red}_1 + b \text{ Ox}_2 = c \text{ Ox}_1 + d \text{ Red}_2$				
État	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol) de Red <sub>1</sub>	Quantité de matière (mol) de Ox <sub>2</sub>	Quantité de matière (mol) de Ox <sub>1</sub>	Quantité de matière (mol) de Red <sub>2</sub>
État initial $t = t_i$	$x_i = 0$	$n_A^i$	$n_B^i$	$n_C^i$	$n_D^i$
État final $t = t_f + \Delta t_{\text{max}}$	$x_f$	$n_A^i - ax_f$	$n_B^i - bx_f$	$n_C^i + cx_f$	$n_D^i + dx_f$

### 2.3. Quantité maximale d'électricité débitée

La pile fonctionne pendant une durée  $\Delta t_{\text{max}}$  pour atteindre l'état final ; elle délivre un courant d'intensité  $I$  supposée constante. La quantité maximale d'électricité débitée par cette pile est :

$$Q_{\text{max}} = I \Delta t_{\text{max}} \text{ (en coulombs)}$$



**FIG. 6** Une pile de 4,5 V usée ; le zinc constituant le pôle  $\ominus$  a été oxydé.

► Voir exercice n° 19, page 223

Unités
Une quantité d'électricité peut s'exprimer en coulombs (C) ou en ampère-heure (Ah) :
$1 \text{ Ah} = 1 \text{ A} \times 3\,600 \text{ s} = 3\,600 \text{ C}$

$Q_{\max}$  est aussi appelée **capacité en charge** de la pile.

Si on note  $n$  la quantité d'électrons échangés (en mol) [quantité d'électrons fournis par le réducteur à l'oxydant lors de la durée de fonctionnement] pendant  $\Delta t_{\max}$ , on a alors :

$$Q_{\max} = n \times \mathcal{N}_A \times e = n\mathcal{F}$$

où  $\mathcal{N}_A$  est la constante d'Avogadro

$e$  est la charge élémentaire

$\mathcal{F}$  est le faraday.

Puisque la pile en fonctionnement convertit de l'énergie chimique en énergie électrique, on peut aussi relier  $Q_{\max}$  aux quantités de matière formées ou consommées.

Ce sont les demi-équations d'oxydoréduction qui relient les variations de quantités de matière et le nombre d'électrons échangés.

On a simultanément :



La formation d'une mole de  $\text{Ox}_1$  s'accompagne de l'échange de  $n_1$  moles d'électrons. Puisque, d'après le bilan de matière du paragraphe 2.2, on forme  $c x_f$  moles de  $\text{Ox}_1$ , il y a circulation de  $n_1 c x_f$  moles d'électrons.

On en déduit :

$$n = n_1 c x_f \quad \text{et} \quad Q_{\max} = I \Delta t_{\max} = n_1 c x_f \mathcal{F}$$

On peut raisonner de même sur la disparition de  $\text{Ox}_2$  et on trouve :

$$n = n_2 b x_f \quad \text{et} \quad Q_{\max} = n_2 b x_f \mathcal{F}$$

#### ■ REMARQUE

Ces relations permettent de déterminer la valeur de  $x_f$ . Puis, connaissant les quantités initiales  $n_A^i$ ,  $n_B^i$ ,  $n_C^i$  et  $n_D^i$ , on peut alors savoir si la pile est usée parce que le système chimique a atteint un état d'équilibre (et alors  $Q_{r,f} = K$ ) ou parce qu'un réactif a été entièrement consommé (dans ce cas,  $b x_f = n_B^i$  ou  $a x_f = n_A^i$ ).

## 2. 4. Cas d'une décharge partielle

Une pile est un réservoir d'énergie. On peut consommer cette énergie en une seule fois mais aussi, et c'est le plus souvent le cas, ne vider ce réservoir que partiellement.

Lorsque la pile a débité dans un circuit pendant une durée  $\Delta t$  sans se décharger complètement, la réaction chimique a eu lieu avec un certain avancement  $x$  ( $x < x_f$ ).

Le raisonnement précédent s'applique de la même façon et la quantité d'électricité débitée pendant  $\Delta t$  peut s'écrire :

$$Q = I \Delta t = n\mathcal{F}$$

$$\text{ou encore} \quad Q = n_1 c x \mathcal{F} = n_2 b x \mathcal{F}$$

Constantes
$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
$\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e \approx 96\,500 \text{ C}$
$\mathcal{F}$ est la charge d'une mole d'électrons (en valeur absolue)



► Voir exercice n° 15, page 222

### EXERCICE RÉSOLU

#### Pile en fonctionnement

##### Énoncé

On considère une pile :  $\ominus \text{Fe} / \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) // \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) / \text{Cu} \oplus$

**1.** Écrire l'équation de la réaction qui se produit à la surface de l'électrode négative lorsque la pile fonctionne.

**2.** Écrire l'équation de la réaction qui se produit à la surface de l'électrode positive lorsque la pile fonctionne.

**3.** Cette pile est placée dans un circuit où circule un courant d'une intensité constante  $I = 2 \text{ mA}$  pendant 30 minutes. En déduire la quantité d'électricité  $Q$  délivrée par la pile pendant cette expérience.

**Donnée :** Valeur du Faraday :  $1 \mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}$ .

##### Solution

Dans le circuit extérieur, les électrons circulent du fer vers le cuivre.

**1.** Au niveau de l'électrode de fer, on observe l'oxydation du fer selon :  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^-$

**2.** À la surface de l'électrode de cuivre, on observe une réduction :  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$

**3.** La quantité d'électricité qui a circulé dans le circuit est  $Q = I \Delta t$  et vaut donc  $3,6 \text{ C}$ .

### 3 Quelques piles usuelles

On distingue deux principaux types de piles « grand public » : les piles salines et les piles alcalines.

#### 3.1. La pile saline

La pile saline est aussi appelée **pile Leclanché**, du nom de son inventeur, l'ingénieur français Georges Leclanché.

##### A Description

L'une des électrodes (pôle  $\ominus$ ) est constituée de **zinc métal Zn** en contact avec du chlorure de zinc  $\text{ZnCl}_2$ .

L'électrolyte est une solution gélifiée de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (solution acide), séparée en deux parties par une feuille de papier.

La seconde électrode (pôle  $\oplus$ ) est un bâton de graphite ; il est chimiquement inerte. Il plonge dans l'électrolyte qui contient, dans son compartiment, un oxydant : le **dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$**  (fig. 7).

Pour assurer une meilleure conduction électrique, l'électrolyte contient, en outre, des petites particules de graphite.

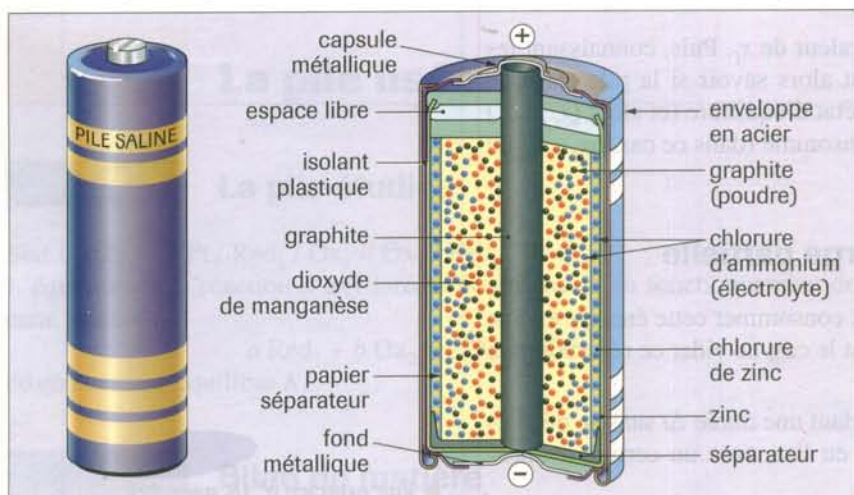


Fig. 7 Constitution d'une pile saline (pile Leclanché).

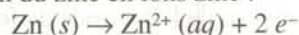
$\text{ZnCl}_2$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sont mis en solution dans un électrolyte aqueux gélifié. Ils libèrent ainsi des ions  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$  ou  $\text{NH}_4^{+}(\text{aq})$  et  $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$ .

► Voir exercice n° 21, page 223

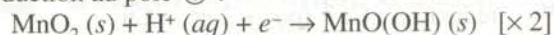
##### B Analyse du fonctionnement

###### • Réactions aux électrodes

– On constate la présence du couple  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$ . Puisque le zinc constitue le pôle négatif d'une telle pile, siège de l'oxydation, on observe au pôle  $\ominus$  la transformation du zinc en ions zinc :

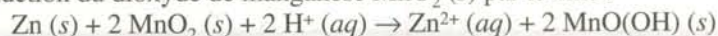


– Le dioxyde de manganèse est l'oxydant du couple  $\text{MnO}_2 / \text{MnO}(\text{OH})$ . On observe sa réduction au pôle  $\oplus$  :



###### • Réaction globale

Lorsque la pile saline est placée dans un circuit, la réaction qui s'effectue est la réduction du dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2(\text{s})$  par le zinc :



La pile est construite de telle manière que le dioxyde de manganèse soit en défaut : la pile est usée lorsque cette espèce est entièrement consommée.

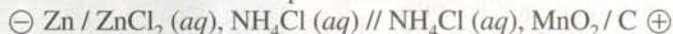
Si le zinc était le réactif limitant, le boîtier risquerait de se percer et l'écoulement de l'électrolyte endommagerait les appareils.

• **L'électrolyte**

Pour rendre une telle pile transportable et utilisable dans toutes les orientations, il faut que l'électrolyte soit gélifié. Ce progrès a conduit à qualifier ces piles de « piles sèches ».

L'électrolyte imprègne aussi le papier séparant les deux compartiments (rôle de pont salin).

La représentation formelle d'une pile saline est donc :



La fém est voisine de 1,5 V.

► Voir exercice n° 8, page 221

### 3.2. La pile alcaline

#### A Description

La pile alcaline présente beaucoup d'analogies avec la pile saline.

La première électrode est encore constituée de zinc sous forme de poudre répartie autour du **collecteur**, clou en acier formant le pôle  $\ominus$  de la pile.

L'électrolyte est une solution gélifiée d'hydroxyde de potassium (ou potasse) KOH, solution qui est fortement basique (d'où le nom de **pile alcaline** car **alcalin** signifie **basique**).

La seconde électrode est formée de graphite en poudre, relié électriquement à un boîtier en acier (pôle  $\oplus$ ). Cette poudre est contenue dans l'électrolyte qui contient également du dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  en poudre (fig. 8).

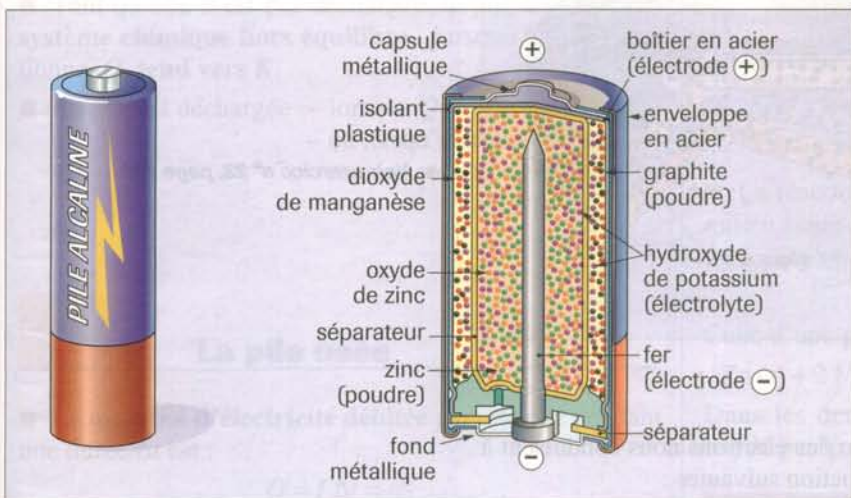
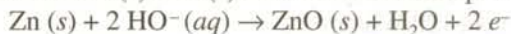


Fig. 8 Constitution d'une pile alcaline.

#### B Analyse du fonctionnement

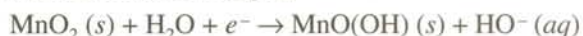
• **Réactions aux électrodes**

– Le zinc intervient dans le compartiment négatif, où a lieu l'oxydation. Le couple concerné est  $\text{ZnO} (s) / \text{Zn} (s)$  et le milieu est basique. On a donc :



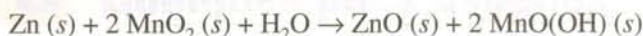
$\text{ZnO}$ , oxyde de zinc, est un solide ionique, constitué d'ions  $\text{Zn}^{2+} (aq)$  et  $\text{O}^{2-} (aq)$ .

– Le dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  est ici encore réduit en  $\text{MnO}(\text{OH})$  au pôle  $\oplus$ , cette fois dans un milieu basique :



• Réaction globale

On observe donc la réaction d'équation :



Les espèces réduite et oxydée sont les mêmes que dans la pile saline.

Le réactif en défaut est cette fois-ci le zinc.

Formellement, on peut représenter la pile alcaline par :



La fém est voisine de 1,5 V.

■ REMARQUE

Les piles cylindriques contiennent un élément de pile, alors que les piles plates (4,5 V) en contiennent trois, branchés en série (fig. 9). Les piles 9 V contiennent quant à elles six éléments parallélépipédiques en série.



Fig. 9 Pour augmenter la fém, on associe des éléments de fém 1,5 V en série.

3. 3. Les piles bouton à l'oxyde d'argent

Les piles bouton sont des générateurs électrochimiques miniaturisés que l'on utilise dans les montres, certaines calculatrices ou télécommandes.

Elles sont formellement représentées par la chaîne suivante (fig. 10) :



avec une fém de 1,6 V.

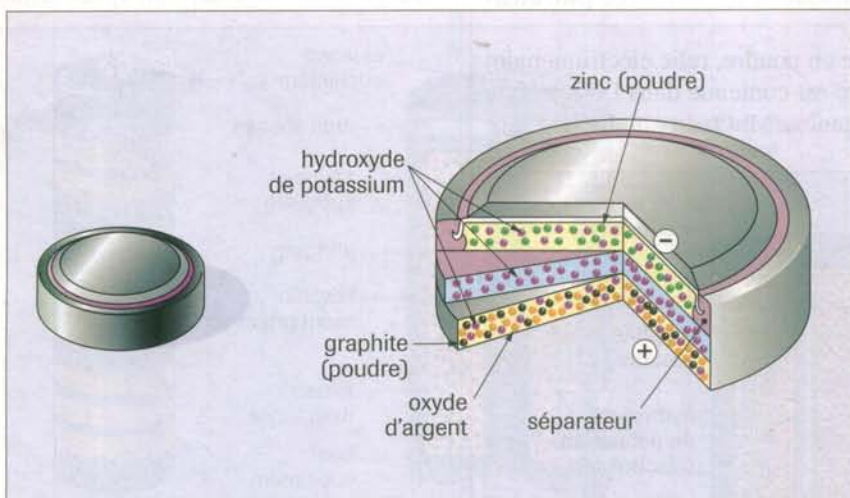


Fig. 10 Pile bouton à l'oxyde d'argent.

Cette représentation et le sens de circulation des électrons nous conduisent à écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction suivantes :

- au pôle  $\ominus$  :  $\text{Zn} (s) + 2 \text{HO}^- (aq) \rightarrow \text{ZnO} (s) + \text{H}_2\text{O} + 2 e^-$
- au pôle  $\oplus$  :  $\text{Ag}_2\text{O} (s) + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Ag} (s) + 2 \text{HO}^- (aq)$

Cette pile est donc le siège de la réaction globale d'équation :



L'intérêt de ces piles bouton est de contenir au moins autant d'énergie que les piles salines ou même alcalines, mais dans un volume bien moindre (on estime à 500 Wh/dm<sup>3</sup> la capacité volumique d'une pile bouton à l'oxyde d'argent contre 230 Wh/dm<sup>3</sup> pour une pile alcaline et seulement 120 Wh/dm<sup>3</sup> pour une pile saline).

Il existe bien d'autres types de piles utilisables à des fins professionnelles ou pour des particuliers.

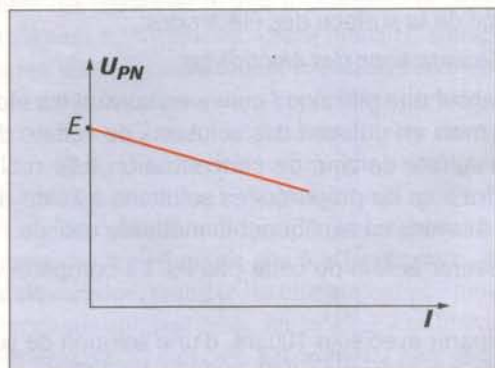
► Voir exercice n° 23, page 223

## 1 La pile en fonctionnement

■ La **force électromotrice** (fém) d'une pile est la **tension à vide** aux bornes de cette pile.

Elle est **positive** et se mesure avec un voltmètre branché aux bornes de la pile.

■ La **caractéristique intensité-tension** d'une pile permet également de déterminer sa fém  $E$  ; elle est égale à l'ordonnée à l'origine de la droite.



Caractéristique intensité-tension d'une pile.  $E$  est l'ordonnée à l'origine.

■ Tant qu'elle n'est pas déchargée, la pile constitue un **système chimique hors équilibre** : lorsque la pile fonctionne,  $Q_r$  tend vers  $K$ .

■ La pile est déchargée – lorsque  $Q_r = K$   
– ou lorsqu'un réactif a été entièrement consommé.

## 2 La pile usée

■ La **quantité d'électricité débitée** par une pile pendant une durée  $\Delta t$  est :

$$Q = I \Delta t = n \mathcal{F}$$

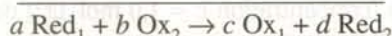
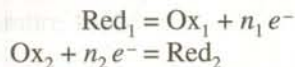
où  $I$  est l'intensité (supposée constante pendant la durée  $\Delta t$ ) circulant dans le circuit,

$n$  est la quantité d'électrons échangés (en mol) pendant la durée  $\Delta t$ ,  $\mathcal{F}$  est le Faraday (charge d'une mole d'électrons).

■ La **capacité en charge** d'une pile est la valeur  $Q_{\max}$  de la quantité maximale d'électricité débitée par la pile.

■ On peut relier  $Q$  aux quantités de matière de produits formés ou de réactifs consommés.

Pour la pile  $\ominus \text{Pt} / \text{Red}_1 / \text{Ox}_1 // \text{Ox}_2 / \text{Red}_2 / \text{Pt} \oplus$ , on écrit les équations :



Pour la valeur  $x$  de l'avancement correspondant au fonctionnement de durée  $\Delta t$ ,  $cx$  mol de  $\text{Ox}_1$  se forment et  $n_1 cx$  mol d'électrons circulent.

Donc :

$$Q = n_1 cx \mathcal{F} = I \Delta t$$

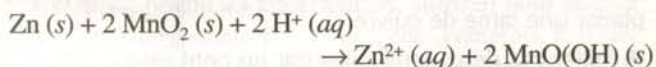
## 3 Quelques piles usuelles

■ Les principales piles usuelles sont les piles salines, les piles alcalines et les piles bouton à l'oxyde d'argent.

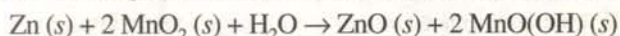
Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

Type de pile	Représentation formelle	Nature de l'électrolyte	Réactif limitant
Pile saline (Leclanché)	$\ominus \text{Zn} / \text{ZnCl}_2 (aq), \text{NH}_4\text{Cl} (aq) // \text{NH}_4\text{Cl} (aq), \text{MnO}_2 / \text{C} \oplus$	Électrolyte acide	$\text{MnO}_2$
Pile alcaline	$\ominus \text{Zn} / \text{ZnO}, \text{KOH} (aq) // \text{KOH} (aq), \text{MnO}_2 / \text{C} \oplus$	Électrolyte basique	Zn
Pile bouton à l'oxyde d'argent	$\ominus \text{Zn} / \text{ZnO}, \text{KOH} (aq) // \text{KOH} (aq), \text{Ag}_2\text{O} / \text{C} \oplus$	Électrolyte basique	Zn

■ La réaction globale dans une pile saline s'effectue en milieu acide :



Celle d'une pile alcaline se réalise en milieu basique :



Dans les deux cas, le zinc de l'électrode négative est oxydé par le dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$ .

### Mots-clés

- Force électromotrice
- Système hors équilibre
- Système à l'équilibre
- Faraday

► Voir lexique page 348

## Quels facteurs peuvent influencer sur la fém d'une pile ?

C'est la fém d'une pile qui conditionne son intérêt pratique et son utilisation. Mais est-il possible, en modifiant certains paramètres, de modifier la fém d'une pile électrochimique  $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) // \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) / \text{Cu}$  ?

### MATÉRIEL

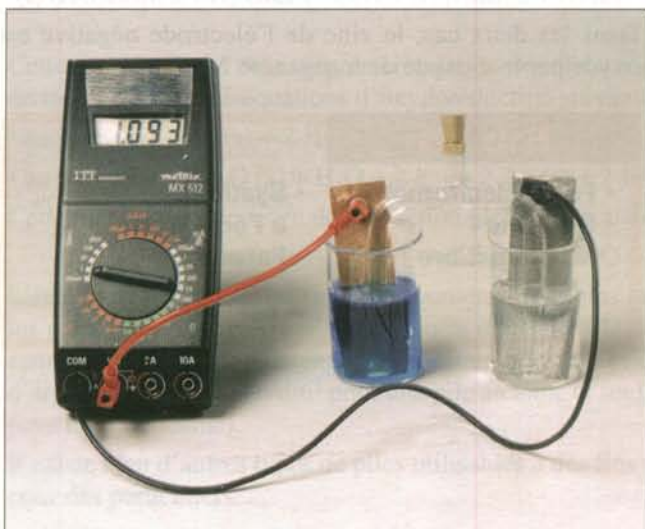
- Solutions (concentration  $c = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de sulfate de cuivre et sulfate de zinc.
- Lame de cuivre.
- Électrodes de zinc (une lame large + un fil ou une lame très étroite).
- Ponts salins (KCl ou  $\text{KNO}_3$ ).
- Fioles jaugées de 100 mL et 50 mL.
- Pipette jaugée de 1 mL.
- Voltmètre, fils de connexion, pinces crocodiles.
- Bain thermostaté.
- Cristallisoir.
- Bêchers.
- Glace.
- Gros sel.
- Thermomètre.

### Manipulation

**OBJECTIF :** Rechercher les paramètres susceptibles de modifier la fém d'une pile électrochimique.

#### 1. Réalisation de la pile

- Introduire 50 mL de la solution de sulfate de zinc (concentration  $c = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) dans un bécher et y placer une lame de zinc.
- Introduire 50 mL de la solution de sulfate de cuivre (concentration  $c = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) dans un autre bécher et y placer une lame de cuivre.
- Relier ces deux demi-piles par un pont salin.
- Mesurer la fém de cette pile (notée P1).



Mesure de la fém de la pile Daniell.

#### 2. Influence de quelques paramètres sur la valeur de la fém

##### a. Surface de l'électrode

- Remplacer la lame de zinc utilisée dans la pile P1 par l'autre lame de zinc dont on dispose.
- Mesurer la fém de cette pile P2. Conclure sur l'influence de la surface des électrodes.

##### b. Concentrations des électrolytes

- Réaliser une pile zinc / cuivre en suivant les indications du 1. mais en utilisant des solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc de concentration  $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On prendra soin de préparer ces solutions à l'aide des solutions fournies en expliquant la méthode utilisée.
- Mesurer la fém de cette pile P3. La comparer à la fém de P1.

- Préparer avec soin 100 mL d'une solution de sulfate de zinc de concentration  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à partir de la solution fournie.

- Réaliser une pile P4 selon le protocole du 1. mais en remplaçant la solution de sulfate de zinc de concentration  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  par celle de concentration  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  que l'on vient de préparer.

- Mesurer la fém de cette pile P4. La comparer à celles de P1 et P3.

Comparer, d'autre part, les rapports  $\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$  dans les piles

P1, P3 et P4. Conclure.

##### c. Influence de la température

- Placer la pile P4 dans un bain thermostaté à  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ . Mesurer la fém de cette pile lorsque la température dans les béchers est stabilisée. On prendra soin de noter cette température.

- Placer cette pile P4 dans un cristallisoir rempli d'un mélange eau + glace + gros sel. Relever la température dans les béchers lorsqu'elle est stabilisée. Mesurer la fém de cette pile.

### ► QUESTIONS

#### 1. Les paramètres suivants :

- surface des électrodes
- concentration des électrolytes
- température

ont-ils une influence sur la valeur de la fém de la pile ?

#### 2. L'influence de la température est-elle sensible sur la fém d'une pile ?

Quel intérêt présente cette propriété des piles dans l'usage des piles usuelles ?

## Le plein d'hydrogène, s'il vous plaît !

Les piles à combustible sont des générateurs peu connus mais pleins d'avenir car ils ne créent aucune pollution.

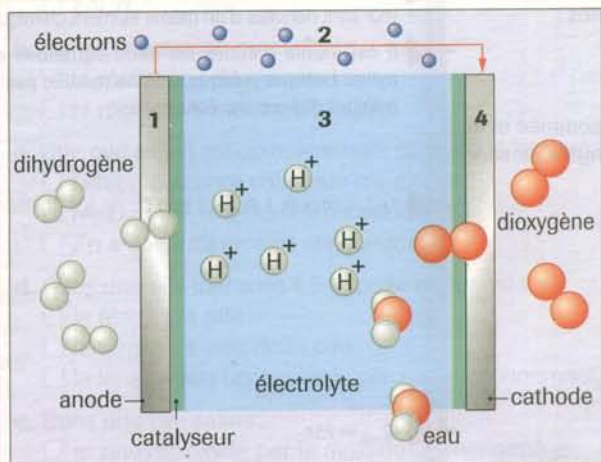
Article de John Appleby, Pour la Science n° 263, septembre 1999

DOC

### 1 Une solution de rechange

Entre 1986 et 1996, le nombre de véhicules circulant sur l'ensemble des routes du monde a augmenté de 30 pour cent, atteignant 634 millions. Leurs moteurs, souvent à combustion interne, consomment et polluent individuellement de moins en moins, mais la pollution globale augmente en raison de l'accroissement du nombre des véhicules. Les oxydes d'azote et les autres gaz rejetés par les véhicules menacent la santé humaine, surtout dans les grandes agglomérations où la circulation est dense. L'accroissement des émissions de gaz à effet de serre, tel le dioxyde de carbone, inquiète les climatologues : tous les véhicules réunis auraient émis, en 1996, 3,7 milliards de tonnes de dioxyde de carbone. En outre, les plus grandes réserves mondiales de pétrole sont dans des pays du Moyen-Orient, politiquement instables, et ces réserves ne sont pas inépuisables.

Comment réduire la consommation des véhicules, ainsi que leur pollution ? La plupart des constructeurs automobiles étudient aujourd'hui des moteurs électriques qui sont alimentés par des **piles à combustible**.



Hydrogène et oxygène se combinent pour former de l'eau et libérer de l'énergie utilisée sous forme électrique.

La pile à combustible (voir figure ci-dessus) est une pile électrique continuellement approvisionnée en réactifs. Elle est constituée de deux électrodes, séparées par un électrolyte (un matériau qui bloque le passage des électrons, mais qui laisse circuler les ions). Un combustible contenant de l'hydrogène arrive sur une électrode (1) qui capte les électrons de l'hydrogène, laissant dans l'électrolyte des ions chargés positivement. Les électrons circulent dans un circuit externe (2), tandis que les ions

diffusent dans l'électrolyte (3). Sur l'autre électrode (4), les électrons se combinent aux ions hydrogène et à l'oxygène de l'air, formant de l'eau. Pour déclencher la réaction, on disperse un catalyseur dans les deux électrodes poreuses, le plus souvent du platine.

### ► QUESTIONS

1. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction qui se produit à l'électrode négative et celle qui se produit à l'électrode positive. En déduire l'équation de la réaction globale de fonctionnement de la pile.
2. Quels sont les deux intérêts essentiels d'une telle pile ?

### 2 Un plein volumineux

L'oxygène est disponible en grandes quantités dans l'air qui nous entoure, mais comment emporter dans une automobile les trois kilogrammes de dihydrogène nécessaires à un trajet de 500 kilomètres ?

La pressurisation du gaz à 700 atmosphères ( $\approx 700$  bars) réduit son volume à 180 litres, trois fois plus qu'un réservoir d'essence actuel. La liquéfaction apporte un gain supplémentaire : un réservoir cryogénique de 100 litres, pesant 45 kilogrammes, suffirait pour stocker les trois kilogrammes de dihydrogène. Toutefois, la liquéfaction de l'hydrogène consomme 40 pour cent de l'énergie contenue dans le gaz et l'hydrogène liquide s'évapore rapidement : après une semaine de stationnement, le réservoir serait vidé. (...)

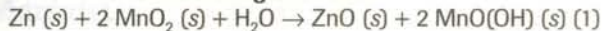
### ► QUESTIONS

1. À 25 °C, sous la pression de 1 bar, une mole de gaz occupe un volume de 24 L. Quel volume occuperaient, dans ces conditions, les 3 kg de dihydrogène évoqués ici ? ( $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Comparer ce volume au volume approximatif d'une voiture. Conclure.
2. Comment comprendre l'expression « énergie contenue dans le gaz » ?
3. En confrontant les deux textes de lecture des chapitres 11 et 12, rechercher les analogies et les différences entre les travaux des chercheurs du 19<sup>e</sup> siècle et ceux du 21<sup>e</sup> siècle. Quel rôle les scientifiques peuvent-ils jouer pour préserver l'avenir de notre planète ?

## ÉNONCÉ

## ÉTUDE D'UNE PILE ÉLECTROCHIMIQUE

On considère une pile alcaline dont l'équation de la réaction de fonctionnement global est :



1. Quelles masses de zinc et de dioxyde de manganèse sont consommées lorsque cette pile se décharge complètement ?
2. On utilise cette pile dans un circuit où circule un courant d'intensité  $I$ , supposée constante. Quelle est la valeur maximale que doit prendre l'intensité  $I$  si l'on veut que la décharge dure au moins 30 heures ?

3. On suppose maintenant une décharge complète, très lente, pendant laquelle la tension aux bornes de la pile est de 1,5 V. Quelle quantité d'énergie est délivrée par la pile pendant cette décharge ?

## DONNÉES

- Masses molaires atomiques (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  
 $M_{\text{Zn}} = 65,4$ ;  $M_{\text{Mn}} = 54,9$ ;  $M_{\text{O}} = 16$ .
- Capacité en charge de la pile : 8,0 Ah.
- Valeur du faraday :  $1 \mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}$ .

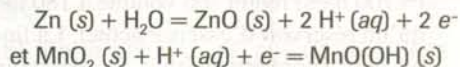
## MÉTHODE

Relier les quantités d'électricité, de matière et d'énergie contenues ou consommées dans une pile

- À l'aide de l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile, écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction aux électrodes.
- Relier la quantité d'électrons échangés (en mol) à la quantité des espèces chimiques réductrice et oxydante consommées.
- Calculer le nombre de moles d'électrons échangés à partir de la valeur de la capacité  $Q_{\text{max}}$  et en déduire les quantités de matière, puis les masses demandées.
- Calculer l'énergie électrique délivrée lors de cette décharge en reliant l'intensité du courant, la tension aux bornes de la pile et la durée de la décharge.

## SOLUTION

1. Les couples à considérer sont  $\text{ZnO (s)} / \text{Zn (s)}$  et  $\text{MnO}_2 \text{ (s)} / \text{MnO(OH) (s)}$ , auxquels correspondent les demi-équations d'oxydoréduction suivantes :



- Pour deux moles d'électrons qui circulent, une mole de zinc est consommée et la deuxième demi-équation indique que deux moles de dioxyde de manganèse sont consommées.
- Lors de la décharge complète, il circule une quantité d'électrons :

$$n = \frac{Q_{\text{max}}}{\mathcal{F}} = \frac{8 \times 3\,600}{96\,500} = 0,30 \text{ mole d'électrons}$$

Donc, il y a consommation de :

- 0,15 mol de zinc, soit :  $m_{\text{Zn}} = 0,15 \times M_{\text{Zn}} = \mathbf{9,81 \text{ g}}$ .
- 0,30 mol de  $\text{MnO}_2$ , soit :  $m_{\text{MnO}_2} = 0,30 \times M_{\text{MnO}_2} = \mathbf{26,1 \text{ g}}$ .

2. Puisque  $I = \frac{Q_{\text{max}}}{\Delta t}$ , si  $\Delta t \geq 30 \text{ h}$  :

$$I \leq \frac{Q_{\text{max}}}{30} = \frac{8}{30} = \mathbf{0,27 \text{ A}}$$

3. La quantité d'énergie électrique délivrée par la décharge de cette pile est :

$$E = U \times I \times \Delta t = U \times Q_{\text{max}}$$

Application numérique :

$$E = 1,5 \times 8 \times 3\,600 = 43\,200 \text{ J} = \mathbf{4,32 \text{ kJ}}$$

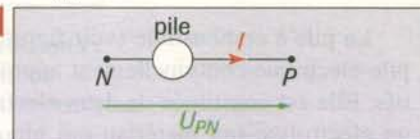
## COMMENTAIRES

- Les deux espèces d'un couple oxydant/réducteur sont dérivées d'un même élément chimique.
- Il est inutile d'écrire les demi-équations en milieu basique puisque cela ne modifie pas le nombre d'électrons échangés.

$$Q_{\text{max}} = n \mathcal{F} \text{ et } 1 \text{ Ah} = 3\,600 \text{ C.}$$

$$Q_{\text{max}} = I \Delta t.$$

- Attention aux unités :  $Q_{\text{max}}$  en Ah et  $\Delta t$  en h ou  $Q_{\text{max}}$  en C et  $\Delta t$  en s.



Puissance délivrée par ce générateur :

$$P = U_{PN} I$$

Énergie fournie par la pile au circuit extérieur pendant la durée  $\Delta t$  :

$$E = P \Delta t = U_{PN} I \Delta t$$

**1 Trouver les mots manquants**

- a. La tension à vide aux bornes d'une pile est la ... .., dont la valeur est ... ..
- b. Lorsqu'une pile fonctionne, le système chimique qui la constitue est ... équilibre. Ce système évolue de telle sorte que ... tend vers ...
- c. Dans les piles salines et alcalines, le métal ... est oxydé par le ... .. La différence essentielle entre ces deux types de piles est l' ... de l'électrolyte.

**2 Vrai ou faux ?**

- a. La fém d'une pile dépend de l'intensité du courant qui circule dans le circuit extérieur à la pile.
- b. La réaction chimique entre les différentes espèces constitutives de la pile se produit uniquement lorsque la pile est placée dans un circuit.
- c. Lorsque la pile est usée, le système chimique qui la constitue est nécessairement à l'équilibre.
- d. L'électrolyte d'une pile alcaline est de nature basique.

**3 QCM**

- a. La tension  $U_{PN}$  aux bornes d'une pile incluse dans un circuit où circule un courant d'intensité  $I$  est de la forme :
- $E - rI$  ;  
  $E + rI$ .
- b. Dans l'expression précédente,  $r$  est :
- la résistance du circuit ;  
 la résistance interne de la pile.
- c. Une pile saline est complètement déchargée lorsque :
- l'état d'équilibre chimique est atteint ;  
  $MnO_2$  a été entièrement consommé ;  
 Zn a été entièrement consommé.
- d. Dans une pile marquée 4,5 V, cette valeur est :
- la fém de la pile ;  
 la tension à vide de la pile ;  
 la tension aux bornes de la pile en fonctionnement.
- e. Dans une pile saline :
- le zinc est oxydé par le dioxyde de manganèse ;  
 le dioxyde de manganèse est oxydé par le zinc.

**4 Apprendre à rédiger**

Expliquer en quoi une pile est à la fois un réservoir et un convertisseur d'énergie.

**5 Savoir-faire expérimental**

Comment déterminer la force électromotrice d'une pile ?

**Étude des piles**

**6 •• Nombres d'électrons échangés**

- a. On considère la pile  $\ominus Zn / Zn^{2+} (aq) // Cu^{2+} (aq) / Cu \oplus$ . Relier le nombre d'électrons échangés à  $\Delta n_{Zn^{2+}}$  et  $\Delta n_{Cu^{2+}}$ , variations algébriques des quantités de matière de  $Zn^{2+} (aq)$  et  $Cu^{2+} (aq)$ .
- b. Même question avec la pile  $\ominus Zn / Zn^{2+} (aq) // Ag^+ (aq) / Ag \oplus$ .

**7 • Résistances**

- Une pile de 4,5 V alimente une lampe de poche. L'intensité  $I$  est de 0,2 A et la tension  $U$  aux bornes de la lampe vaut 3,9 V.
- a. Quelle est la résistance interne de la pile ?
- b. Quelle est la résistance de la lampe ?

**8 •• Pile Leclanché**

- Une pile Leclanché a une fém  $E = 1,5$  V et une résistance interne  $r = 1,0 \Omega$ . Elle débite un courant d'intensité constante  $I = 0,5$  A dans une résistance  $R$  et s'arrête de fonctionner au bout de 20 heures.
- a. Calculer la valeur de la résistance  $R$ .
- b. Calculer la quantité d'électricité débitée par la pile (on exprimera le résultat en C et en Ah).
- c. Sachant que le zinc, dans la pile Leclanché, est oxydé en ions  $Zn^{2+} (aq)$ , calculer la masse de zinc qui a été consommée au cours du fonctionnement de cette pile.
- d. Même question pour le dioxyde de manganèse  $MnO_2$  présent dans la pile en tant qu'oxydant du couple  $MnO_2 (s) / MnO(OH) (s)$ .

**DONNÉES**

- Masses molaires atomiques ( $g \cdot mol^{-1}$ ) :  
 $M_{Zn} = 65,4$  ;  $M_{Mn} = 54,9$  ;  $M_O = 16$  ;
- Valeur du faraday :  $1 \mathcal{F} = 96\,500$  C.

**9 • Court-circuit fatal**

- Une pile Leclanché (fém : 1,5 V, résistance interne  $r$  : 0,5  $\Omega$  et capacité  $Q_{max}$  : 7,5 Ah) est mise par erreur, en court-circuit (pôles positif et négatif reliés par un fil de résistance quasi nulle).
- a. Quelle est l'intensité du courant qui traverse la pile ?
- b. Combien de temps la pile fonctionnera-t-elle avant d'être complètement déchargée ?
- c. Pourquoi un tel branchement peut-il détériorer la pile ?

**10 •• Variations de masse des électrodes**

- On réalise la pile  $\ominus Zn / Zn^{2+} (aq) // Ag^+ (aq) / Ag \oplus$  que l'on fait fonctionner pendant une durée déterminée. La masse de l'électrode de zinc a varié de 0,8 g.
- a. Cette variation est-elle positive ou négative ?
- b. Quelle a été la variation de masse de l'électrode d'argent ?
- c. Quelle quantité d'électricité a circulé pendant cette expérience ?

**DONNÉES :** Masses molaires atomiques ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :

$$M_{\text{Zn}} = 65,4; M_{\text{Ag}} = 108.$$

• Valeur du Faraday :  $1 \mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}$ .

### 11 • Durée de vie d'une pile

On considère une pile alcaline cylindrique de type R14, de masse  $m = 64,5 \text{ g}$ .

Combien de temps durera sa décharge dans un circuit où l'intensité est constante et égale à  $30 \text{ mA}$  et où la tension aux bornes de la pile vaut  $1,2 \text{ V}$  ?

**DONNÉE**

• La capacité énergétique d'une telle pile est de  $100 \text{ Wh/kg}$ .

### 12 • Relation entre les charges des cations métalliques utilisés dans une pile

On considère les piles du type :

$\ominus \text{M} / \text{M}^{n+} (\text{aq}) // \text{M}'^{p+} (\text{aq}) / \text{M}' \oplus$  où  $\text{M}$  et  $\text{M}'$  sont deux métaux.

- Quel métal est oxydé lorsque la pile fonctionne ?
- Écrire les équations des réactions qui se produisent alors au niveau des électrodes.
- On constate que les quantités de matière de métal apparu et de métal consommé sont identiques pour une durée de fonctionnement donnée. En déduire une relation entre  $n$  et  $p$ .
- Supposons que, dans un autre cas,  $n = 3$  et  $p = 2$ . Que vaut alors le rapport de la quantité de matière de métal disparu à la quantité de matière de métal apparu pendant une durée donnée de fonctionnement ?

### 13 • Décharge d'une pile Daniell

Soit la pile  $\ominus \text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) (c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) // \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) (c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) / \text{Cu} \oplus$ .

Les deux compartiments contiennent chacun  $100 \text{ mL}$  de solution. Les électrodes ont une masse d'environ  $2,0 \text{ g}$ .

- Écrire les équations des réactions qui se produisent au niveau de chaque électrode lorsque la pile fonctionne.
- Quelle est l'espèce limitante ?
- Combien de temps durerait la décharge complète d'une telle pile si on la plaçait dans un circuit où circule un courant d'intensité  $I = 1,0 \text{ mA}$  ?

**DONNÉES :** Masses molaires atomiques :  $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

• Valeur du Faraday :  $1 \mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}$ .

### 14 • Quantité de matière et durée de la décharge

On considère une pile :

$\ominus \text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (\text{aq})$  (concentration  $c_1$ , volume  $V_1$ ) //  $\text{Ag}^+ (\text{aq})$  (concentration  $c_2$ , volume  $V_2$ ) /  $\text{Ag} \oplus$ .

Dans tous les cas considérés, l'ion argent est l'espèce limitante et disparaît par décharge complète.

Cette pile se décharge complètement en  $\Delta t$  secondes lorsqu'elle est placée dans un circuit où circule un courant d'intensité  $I$  constante.

- Comment modifier  $c_2$  pour que la décharge complète dure deux fois plus longtemps dans le même circuit ?
- Comment modifier  $V_2$  pour que la décharge dure cinq fois plus longtemps toujours dans le même circuit ?

c. Quelle est l'influence des valeurs de  $c_1$  et  $V_1$  sur la durée de la décharge dans les conditions de cette étude ?

### 15 • Évolution de la concentration des ions $\text{Al}^{3+} (\text{aq})$ dans une demi-pile $\text{Al}^{3+} (\text{aq}) / \text{Al} (\text{s})$

Soit la pile formée des couples  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) / \text{Cu} (\text{s})$  et  $\text{Al}^{3+} (\text{aq}) / \text{Al} (\text{s})$ . Chaque compartiment contient un volume  $V = 50 \text{ mL}$  de solution dans laquelle l'ion métallique est à la concentration  $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Chaque électrode a une masse de  $1,5 \text{ g}$ .

On constate que, lorsque cette pile fonctionne, la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$  diminue.

- Quelles réactions se produisent aux électrodes lorsque la pile débite ?
- Quel est le pôle positif de la pile ?
- Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile avec un nombre stœchiométrique 2 pour l'aluminium.
- Dresser un tableau donnant, en fonction de l'avancement  $x$  de la réaction, les quantités (en moles) de chaque espèce intervenant dans le fonctionnement de la pile.
- Quelle relation existe-t-il entre la quantité d'électricité  $Q$  débitée par la pile après une durée de fonctionnement  $\Delta t$  et la valeur de l'avancement  $x$  à la même date ?
- Si l'intensité du courant délivré est constante et égale à  $I$ , quelle relation peut-on écrire entre la concentration des ions  $\text{Al}^{3+} (\text{aq})$ , l'intensité  $I$  et la durée de fonctionnement  $\Delta t$  de la pile ?

**DONNÉES :** Masses molaires atomiques :  $M_{\text{Al}} = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

• Valeur du Faraday :  $1 \mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}$ .

### 16 • Piles en série

On associe en série trois éléments de pile Leclanché, de fém  $1,5 \text{ V}$  et de résistance interne  $r = 1,0 \Omega$ .

Quelles sont la fém et la résistance interne de la pile ainsi obtenue ?

### 17 • Capacité et masse minimale de réactifs

Une pile Leclanché a une capacité théorique de  $7,5 \text{ Ah}$ .

- Écrire l'équation de la réaction globale de fonctionnement de ce type de pile.
- Quelles masses minimales de zinc et de dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  cette pile renferme-t-elle ?

**DONNÉES**

• On rappelle que les couples qui interviennent dans la pile Leclanché sont :  
 $\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) / \text{Zn} (\text{s})$  et  $\text{MnO}_2 (\text{s}) / \text{MnO}(\text{OH}) (\text{s})$

• Masses molaires atomiques ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :

$$M_{\text{Zn}} = 65,4; M_{\text{Mn}} = 54,9; M_{\text{O}} = 16.$$

• Valeur du Faraday :  $1 \mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}$ .

### 18 Exercice de correction

Lire l'énoncé puis la solution annotée d'un élève. rédiger une correction détaillée de l'exercice.

**Énoncé**

Une pile Leclanché contient  $20 \text{ g}$  de zinc, dont seulement  $60\%$  sont utilisables ; calculer la capacité de la pile en Ah.

**DONNÉES**

- Masse molaire atomique du zinc :  $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Valeur du Faraday :  $1 \mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}$ .

**Solution annotée d'un élève**

20 g de zinc correspondent à  $n_0 = \frac{20}{65,4} = 0,30 \text{ mol}$ .

Donc  $Q = 0,60 \times n_0 \times \mathcal{F}$  la consommation d'une mole de zinc s'accompagne de l'échange de deux électrons.

Soit  $Q = 17\,370 \text{ C}$

On demande une réponse en Ah.

**PROBLÈMES DE SYNTHÈSE****19 Variations de concentration dans l'électrolyte**

On considère une pile étain/argent :  $\ominus \text{Sn} / \text{Sn}^{2+} (\text{aq})$  (de concentration  $c_1 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) //  $\text{Ag}^+ (\text{aq})$  (de concentration  $c_2 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) /  $\text{Ag} \oplus$ .

Chaque compartiment contient 10 mL d'électrolyte.

On place cette pile dans un circuit, de telle sorte qu'elle débite un courant d'intensité  $I = 5,0 \text{ mA}$  pendant 70 min.

**a.** Écrire l'équation de la réaction chimique qui se produit lorsque la pile fonctionne avec un nombre stœchiométrique 1 pour l'étain.

**b.** Déduire de la quantité d'électricité ayant circulé pendant cette expérience les variations de quantité de matière des ions  $\text{Ag}^+ (\text{aq})$  et  $\text{Sn}^{2+} (\text{aq})$ , ainsi que les concentrations de chacun de ces ions dans les compartiments en fin d'expérience.

**c.** Dresser un tableau descriptif de l'avancement de la réaction écrite en a.

Quelle est la valeur  $x_{70}$  de l'avancement après 70 minutes d'expérience ?

Quelle est la valeur  $x_{30}$  de l'avancement après 30 minutes de fonctionnement dans les mêmes conditions ?

**20 Pile au lithium et chlorure de thionyle (SOCl<sub>2</sub>)**

De manière simple, on peut représenter formellement cette pile par :  $\ominus \text{Li} / \text{SOCl}_2 / \text{C} \oplus$ .

**a.** Écrire l'équation de la réaction se produisant sur l'électrode de lithium.

**b.** Sachant que, sur l'électrode de carbone (inerte), on observe la formation de soufre S, dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  et d'ions  $\text{Cl}^- (\text{aq})$ , écrire l'équation de la réaction qui s'y produit.

**c.** Au format R20, la fém vaut 3,5 V et la résistance interne est au plus de 0,2  $\Omega$ .

Quel est le courant de court-circuit ?

Le comparer à celui d'une pile Leclanché.

Quel est l'intérêt d'une faible résistance interne ?

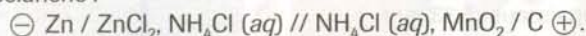
**d.** Lorsque la masse de lithium diminue de 5,0 g, quelle quantité de matière de  $\text{SO}_2$  (en mol) s'est-il formé ?

**DONNÉES**

- Le lithium Li appartient au couple  $\text{Li}^+ / \text{Li}$ .
- Masse molaire atomique du lithium :  $M_{\text{Li}} = 6,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**21 Réaction parasite dans une pile Leclanché**

On rappelle le système à partir duquel est conçue la pile Leclanché :



**a.** La dissolution du chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans l'eau conduit-elle à l'obtention d'une solution acide ou basique ? Justifier la réponse.

**b.** Rappeler l'équation de la réaction des ions  $\text{H}^+ (\text{aq})$  avec le zinc métal.

**c.** Sachant que la constante d'équilibre de cette réaction est de l'ordre de  $10^{25}$ , risque-t-elle de se produire dans la pile ?

**d.** Cette réaction conduit à parler d'autodécharge de la pile, c'est-à-dire de décharge se produisant lorsque la pile n'est pas en fonctionnement.

Expliquer en quoi cela constitue un inconvénient de la pile Leclanché.

**e.** Justifier l'existence d'un espace libre ou d'un évent de sécurité dans le boîtier d'une pile Leclanché.

**DONNÉES**

- $\text{p}K_{\text{A}} [\text{NH}_4^+ (\text{aq}) / \text{NH}_3 (\text{aq})] = 9,2$ .
- Couples oxydant/réducteur :  $\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) / \text{Zn} (\text{s})$  et  $\text{H}^+ (\text{aq}) / \text{H}_2 (\text{g})$ .

**22 Pile au lithium et dioxyde de soufre**

L'armée américaine est très grande consommatrice de générateurs de type Li /  $\text{SO}_2$ .

Le lithium métal constitue une électrode ; le carbone constitue la deuxième. Entre les deux, un électrolyte contient du dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  et du bromure de lithium ( $\text{Li}^+, \text{Br}^-$ ).

**a.** Quelles sont les équations des réactions aux électrodes ?

**b.** Quelle est l'équation de la réaction traduisant le fonctionnement de la pile ?

**c.** Au format R20, le constructeur indique une capacité en énergie de 330 Wh/kg.

Calculer la quantité d'électricité  $Q_1$  issue de la consommation d'un gramme de lithium.

En supposant que  $Q_1$  est débitée dans un circuit où la tension aux bornes de la pile est 3,0 V, calculer l'énergie électrique correspondante, en joules, puis en Wh.

L'indication du constructeur est-elle donnée en Wh par kg de lithium métal contenu dans la pile ou par « kg de pile » ?

**DONNÉES**

- Couples oxydant/réducteur :  $\text{Li}^+ / \text{Li}$  et  $\text{SO}_2 / \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ .
- Valeur du Faraday :  $1 \mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}$ .
- Masse molaire atomique du lithium :  $M_{\text{Li}} = 6,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**23 La pile alcaline zinc / air**

Ces piles, sous forme bouton, sont utilisées dans des prothèses auditives. Elles contiennent, d'une part, une suspension de zinc dans de la potasse gélifiée  $\text{K}^+ (\text{aq}), \text{HO}^- (\text{aq})$  et d'autre part, une électrode en carbone poreux, en liaison avec des trous d'accès pour l'air.

**1. a.** Qualitativement, quelle réaction se produit lorsque la pile fonctionne ?

- b. Quelle est la polarité d'une telle pile ?
- c. Quel est le réactif limitant dont l'épuisement conduit à l'état de pile usée ?
2. Les caractéristiques d'une pile zinc / air cylindrique, de format 675, utilisée dans les prothèses de type contour d'oreilles sont les suivantes :
- rayon : 5,78 mm
  - épaisseur : 5,33 mm
  - capacité :  $Q_{\max} = 600$  mAh
  - intensité de fonctionnement :  $I = 0,80$  mA
  - tension de fonctionnement :  $U = 1,30$  V.
- a. Quelle est la durée de vie d'une telle pile dans ces conditions ?
- b. Calculer la capacité énergétique volumique de ce type de pile. On donnera le résultat en Wh/dm<sup>3</sup>.
- c. Quelle masse de zinc est présente dans la pile neuve ?

**DONNÉES**

- L'air est essentiellement constitué de diazote et de dioxygène.
- Le zinc et le dioxygène interviennent dans les couples ZnO / Zn et O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O.
- Valeur du Faraday :  $1 \text{ } \mathcal{F} = 96\,500$  C.
- Masse molaire atomique du zinc :  $M_{\text{Zn}} = 65,4$  g. mol<sup>-1</sup>.

## POUR ALLER PLUS LOIN

### 24 ⚡ Une « balance » électrochimique

On considère le système suivant :

- bécher 1 : solution aqueuse d'ions Fe<sup>2+</sup> (aq) de concentration molaire  $c_1$  dans laquelle plonge une lame de fer.
  - bécher 2 : solution aqueuse d'ions Fe<sup>2+</sup> (aq) de concentration molaire  $c_2$  dans laquelle plonge une lame de fer.
- Les deux solutions sont reliées par un pont salin.

**1. Analyse du système**

- a. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondant aux réactions susceptibles de se produire au niveau de chaque électrode.
- b. En déduire l'équation de la réaction globale du fonctionnement de la pile sans préjuger de son sens.

**2. Cas A**

Dans ce cas,  $c_1 = c_2$ . La fém de cette pile est nulle.

- a. Justifier cette valeur de fém.
- b. Quelle est la relation entre  $Q_r$  (A) (quotient de la réaction dans cet état du système) et  $K$  (constante d'équilibre de la réaction) ?

**3. Cas B**

Dans ce deuxième cas,  $c_1 > c_2$ .

- a. Comparer  $Q_r$  (B) (nouveau quotient de la réaction) et la constante d'équilibre  $K$ .
- b. Quel est le pôle positif de cette pile ?

**4. Cas C**

Dans ce dernier cas,  $c_1 < c_2$ .

Quel est le pôle positif de cette nouvelle pile ?

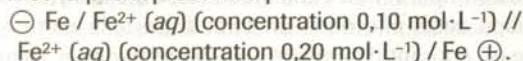
### 25 ⚡ Couples du fer

On considère la demi-pile A, obtenue en plongeant une lame de fer dans une solution contenant des ions Fe<sup>2+</sup> (aq) de concentration  $c_1 = 1,0 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup> et la demi-pile B, résultant de l'immersion partielle d'un fil de platine dans une solution contenant des ions Fe<sup>2+</sup> (aq) de même concentration  $c_1$  et des ions Fe<sup>3+</sup> (aq) de concentration  $c_2 = 1,0 \times 10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup>.

- a. Quelle demi-équation peut-on écrire relativement à la demi-pile A ?
- b. Quelle est la demi-équation relative à la demi-pile B ?
- c. On relie ces deux demi-piles par un pont salin. On constate que l'électrode de platine constitue le pôle positif de cette pile.
- Quelle réaction se produit lorsque la pile débite ?
- En déduire que la constante d'équilibre de cette réaction est supérieure à 10<sup>6</sup>.
- d. Quelle réaction se produit spontanément lorsqu'on plonge une lame de fer dans une solution contenant des ions Fe<sup>3+</sup> (aq) ? Pourquoi a-t-on utilisé une électrode de platine pour constituer la demi-pile B et non une lame de fer ?

### 26 ⚡ Décharge d'une pile de concentration

On réalise la pile représentée par :



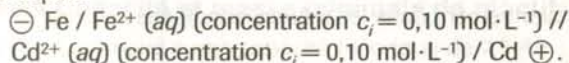
- a. Quelles sont les concentrations des ions Fe<sup>2+</sup> (aq) dans chaque compartiment lorsque cette pile est déchargée (ce qui correspond ici à une situation d'équilibre chimique) ?
- b. Quelle est la quantité d'électricité maximale que peut débiter une telle pile si chaque compartiment contient 1,0 L de solution ?

**DONNÉE**

- Valeur du Faraday :  $1 \text{ } \mathcal{F} = 96\,500$  C.

### 27 ⚡ Une pile usée à l'équilibre

Soit la pile :



- a. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lorsque la pile fonctionne (avec un nombre stœchiométrique 1 pour le fer).
- b. Dresser un tableau descriptif de l'avancement de cette réaction faisant apparaître l'état initial du système et son état final (avancement noté  $x_r$ ).
- c. Montrer que l'équilibre est atteint pour un avancement final  $x_r = 0,91 \times 10^{-3}$  mol.
- d. Quelle est la quantité maximale d'électricité qu'une telle pile peut débiter ?

**DONNÉES**

- Valeur du Faraday :  $1 \text{ } \mathcal{F} = 96\,500$  C.
- La constante d'équilibre de la réaction vaut  $K = 21,2$ .
- Les deux compartiments contiennent un même volume  $V = 10$  mL d'électrolyte.

# Transformations forcées. L'électrolyse



Chocolatière en métal argenté à décor de chardons (Christofle).  
Le dépôt d'argent sur un métal ordinaire permet d'obtenir, à moindre prix, des objets de très bel aspect.

► Quel est le rôle de l'électrolyse dans l'argenture ?

## OBJECTIFS

- Savoir que l'électrolyse est une transformation forcée.
- Connaissant le sens du courant imposé par le générateur, identifier l'électrode siège de l'oxydation ou de la réduction.
- Écrire les équations des réactions aux électrodes ; relier les quantités de matière des espèces formées à l'intensité du courant et à la durée de l'électrolyse.

## PLAN DU COURS

- 1 Des transformations spontanées aux transformations forcées
- 2 L'électrolyse
- 3 Applications pratiques et industrielles de l'électrolyse

## Un système chimique évolue spontanément vers l'état d'équilibre. Est-il possible d'inverser son sens d'évolution ?

### UN PEU D'HISTOIRE

La découverte de la pile Volta ouvre de nouvelles perspectives en chimie au début du XIX<sup>e</sup> siècle. Les premières électrolyses, comme celle de l'eau, sont réalisées par les Anglais Nicholson et Carlisle. Davy développe l'électrolyse des sels fondus et peut ainsi isoler des métaux comme le potassium, le sodium, le calcium ou le dichlore gazeux. Mais il faut attendre les travaux de leur compatriote



**Fig. 1** Sir Humphry Davy (1778-1829), chimiste et physicien anglais.

Faraday pour obtenir une théorie satisfaisante de l'électrolyse (les lois sont publiées en 1833). Faraday a également introduit le vocabulaire relatif à l'électrolyse et aux électrolytes. Il est à l'origine des termes comme anode, cathode, anion, cation. À peine fondée, l'électrochimie trouve rapidement des applications industrielles, comme la préparation du dichlore.



**Fig. 2** Michael Faraday (1791-1867), chimiste et physicien anglais.

### ACTIVITÉ

#### Comment aller à l'encontre de l'évolution spontanée d'un système ?

##### Analogie entre chimie et biologie

■ Tous les animaux doivent se nourrir régulièrement pour vivre. Les aliments qu'ils absorbent sont convertis en nutriments, molécules simples comme le glucose  $C_6H_{12}O_6$ . La dégradation du glucose fournit aux animaux l'énergie nécessaire à leur activité. Elle nécessite, tout comme la combustion du gaz naturel, la présence de dioxygène. Elle libère de l'eau et du dioxyde de carbone. Cette respiration cellulaire est un processus commun à tous les êtres vivants : animaux, végétaux, champignons et bactéries.

■ Seuls les végétaux chlorophylliens ont la propriété de fabriquer eux-mêmes la matière organique. La réaction de photosynthèse leur permet, par exemple, de produire du glucose  $C_6H_{12}O_6$  et du dioxygène à partir de deux réactifs seulement : l'eau qu'ils puisent dans le sol et le dioxyde de carbone atmosphérique (fig. 3). Cette transformation, fondamentale pour le monde vivant, s'opère en présence de lumière et de chlorophylle.



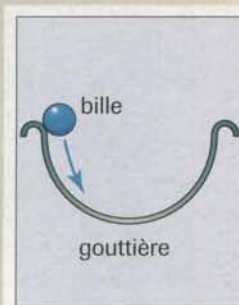
**Fig. 3** La photosynthèse est une transformation forcée.

- ▶ 1. Écrire les équations associées à chaque transformation : photosynthèse et respiration cellulaire.
- ▶ 2. La respiration cellulaire est une transformation spontanée. Pourquoi la photosynthèse est-elle pourtant possible ?

##### Analogie entre chimie et mécanique

■ Dans l'état initial, une bille est placée au sommet d'une gouttière en forme de cuvette (fig. 4).

- ▶ 1. Décrire qualitativement le mouvement ultérieur de la bille.
- ▶ 2. Que faut-il faire pour aller à l'encontre de cette évolution spontanée et revenir à l'état initial ?
- ▶ 3. À l'aide de ces deux exemples, proposer une méthode générale permettant de s'opposer à l'évolution spontanée d'un système.
- ▶ 4. Citer d'autres systèmes dont l'évolution spontanée peut être contrée.



**Fig. 4** Évolution spontanée d'un système.

### L'ÉNIGME DU CHAPITRE

**Pourquoi les piles commerciales portent-elles la mention : ne pas recharger ?**

## 1.1. Transformation spontanée

Le dihydrogène et le dioxygène sont utilisés dans la pile à combustible (fig. 1). L'équation de la réaction s'écrit :  $2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ .

Comme pour toutes les piles, le critère d'évolution spontanée est vérifié. Dans les conditions de l'expérience, l'évolution spontanée du système libère de l'énergie électrique.

Est-il possible d'inverser le sens de l'évolution du système chimique en fournissant de l'énergie électrique ?

## 1.2. Transformation forcée

## EXPÉRIENCE

- Dans un électrolyseur, verser de l'eau rendue conductrice par ajout d'acide sulfurique.
- Relier l'électrolyseur à un générateur de tension continue (fig. 2).

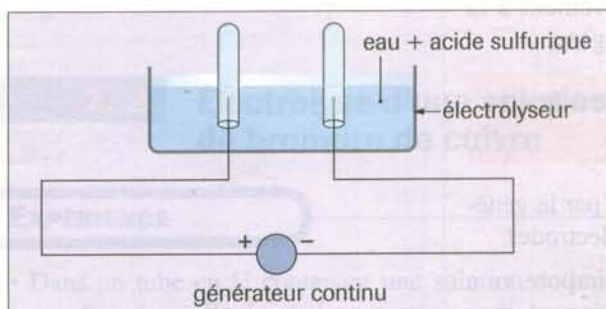


FIG. 2 Électrolyse de l'eau (rendue conductrice par un ajout d'acide sulfurique).

## OBSERVATION

Sur chaque électrode, apparaît un dégagement gazeux incolore, nettement plus important à l'électrode négative (fig. 2).

Les gaz recueillis sont mis en évidence à l'aide de tests caractéristiques :

- le gaz formé à l'électrode négative produit une détonation caractéristique à l'approche d'une allumette : c'est du dihydrogène  $\text{H}_2 (\text{g})$ .
- le gaz formé à l'électrode positive ravive la combustion d'une bûchette incandescente : c'est du dioxygène  $\text{O}_2 (\text{g})$ .

## INTERPRÉTATION

L'équation de la réaction s'écrit :  $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$ .

Elle montre qu'il se forme un volume de dihydrogène double de celui de dioxygène (fig. 3).

Cette équation correspond à la transformation inverse de celle de la pile à combustible. Elle traduit un comportement non spontané du système chimique : on parle de transformation forcée.

**Lors d'une transformation forcée, un système chimique ne respecte pas le critère d'évolution spontanée.**

Cette évolution est due à un transfert d'énergie électrique par le générateur.

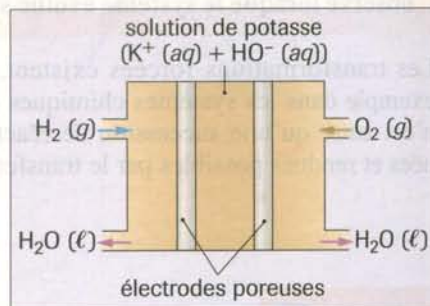


FIG. 1 Schéma de principe d'une pile à combustible.

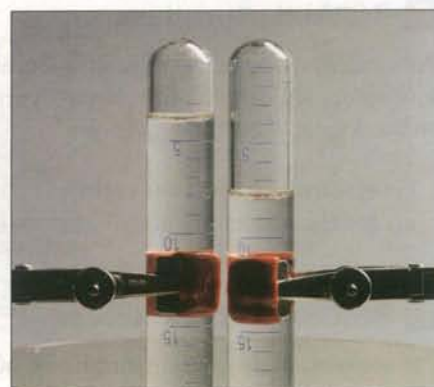
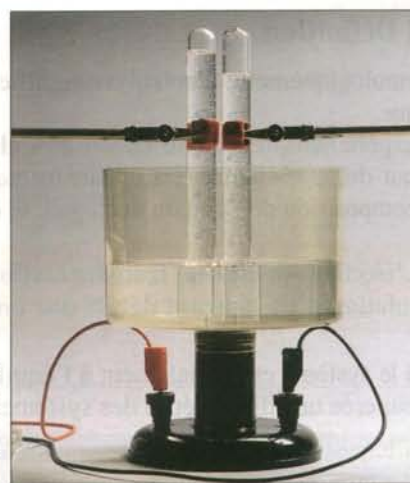


FIG. 3 Mesure des volumes gazeux après l'électrolyse. Le volume de dihydrogène est double de celui de dioxygène.

L'énergie électrique apportée à l'eau est stockée par le système sous forme d'énergie chimique [mélange de  $H_2(g)$  et  $O_2(g)$ ].

**Pour inverser le sens d'évolution d'un système chimique, il est possible, dans certains cas, d'imposer un courant de sens inverse à celui observé lorsque le système évolue spontanément.**

Les transformations forcées existent, en dehors de l'électrochimie, par exemple dans les systèmes chimiques du monde vivant. La photosynthèse n'est autre qu'une succession de réactions d'oxydoréduction non spontanées et rendues possibles par le transfert d'énergie lumineuse.

► Voir exercices n°s 6 et 7, page 237

## 2 L'électrolyse

### 2.1. Présentation

#### A Définition

Étymologiquement, **électrolyse** signifie décomposition par le courant électrique.

L'expérience précédente constitue **l'électrolyse de l'eau**, réalisée dès le début du XIX<sup>e</sup> siècle. Cette transformation se résume effectivement à la décomposition de l'eau en deux gaz, le dihydrogène et le dioxygène.

**L'électrolyse est une transformation chimique forcée, due à la circulation d'un courant débité par un générateur.**

- Si le système est initialement à l'équilibre, le courant imposé par le générateur crée une dissymétrie des systèmes chimiques aux deux électrodes.
- Si le système n'est pas initialement à l'équilibre, le courant imposé va à l'encontre du sens de circulation spontanée des électrons et éloigne davantage le système de son état d'équilibre.

#### B Réalisation pratique

Pour réaliser une électrolyse au laboratoire, il suffit de relier un électrolyseur contenant une solution électrolytique à un générateur continu imposant une tension suffisamment élevée.

**Un électrolyseur est un récipient contenant deux électrodes reliées à un générateur continu qui impose le sens du courant.**

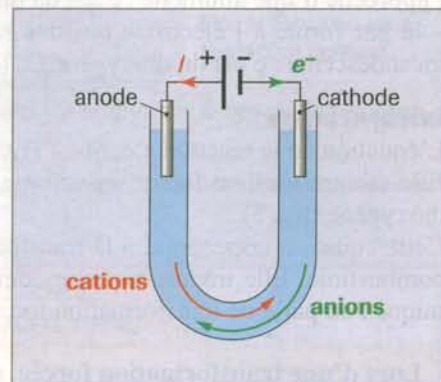
#### C Réactions aux électrodes

Par convention, le courant circule du pôle positif au pôle négatif du générateur dans le circuit électrique extérieur au générateur.

Les électrons sont responsables de la conduction dans les parties métalliques et les électrodes ; ils circulent en sens inverse du courant.

Les ions assurent la circulation du courant dans la solution. Les cations se déplacent dans le sens conventionnel du courant. Les anions circulent en sens contraire (fig. 4).

Les électrons circulent du pôle négatif du générateur vers l'électrode qui lui est reliée où ils sont acceptés par un réactif au cours d'une réaction de réduction.



**FIG. 4** Électrolyse. Les porteurs de charge sont les électrons dans le circuit extérieur et les ions dans la solution électrolytique.

L'électrode à laquelle se produit la réduction est appelée cathode.

On parle alors de **réduction cathodique**.

Les électrons circulent de l'autre électrode de l'électrolyseur vers le pôle positif du générateur. Sur cette électrode, ils sont libérés par un réactif au cours d'une réaction d'oxydation.

L'électrode à laquelle se produit l'oxydation est appelée anode.

On parle alors d'**oxydation anodique**.

Si l'anode participe à la réaction, elle est dite soluble. Dans le cas contraire, on parle d'électrode inattaquable (exemple : carbone graphite).

Les ions de la solution circulent vers l'électrode de signe opposé. Lors d'une électrolyse, les **cations** se déplacent vers la **cathode** et les **anions** migrent vers l'**anode**.

■ **EXEMPLE** : réactions aux électrodes pour l'électrolyse de l'eau

- Réduction cathodique :  $2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 (\text{g})$  ( $\times 2$ )
- Oxydation anodique :  $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{e}^-$  ( $\times 1$ )

Bilan de l'électrolyse de l'eau :  $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$

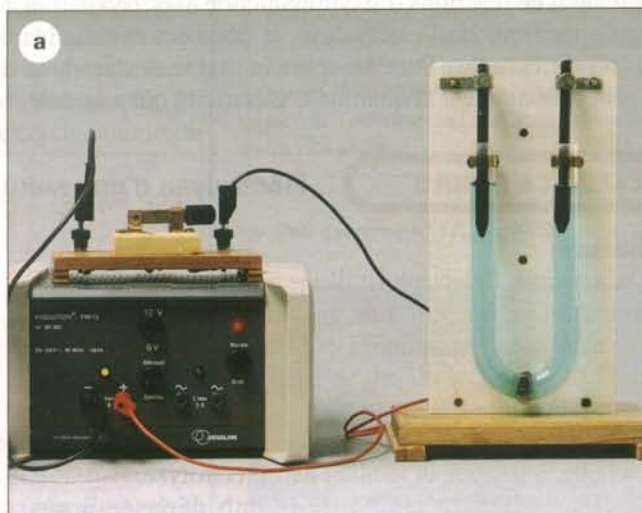
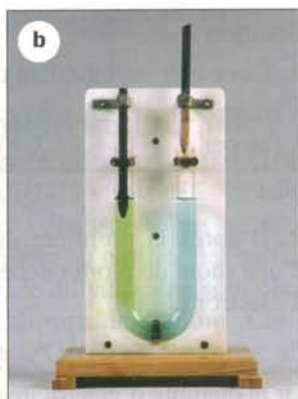
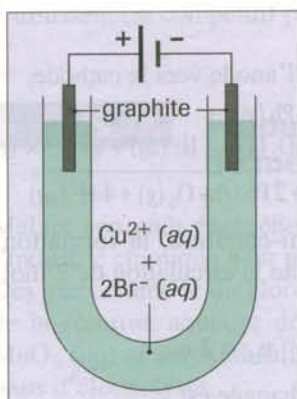
Les produits de l'électrolyse de l'eau sont gazeux. Si les électrolyses produisent souvent au moins un gaz, elles permettent aussi la formation d'espèces solides, ioniques ou moléculaires.

► Voir exercices nos 8 à 11, page 238

## 2. 2. Électrolyse d'une solution aqueuse de bromure de cuivre

### EXPÉRIENCE

- Dans un tube en U contenant une solution de bromure de cuivre (II) de couleur turquoise, de concentration  $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , introduire deux électrodes de graphite (fig. 5a).
- Fermer le circuit avec un générateur imposant une tension de 2,0 V et observer après un quart d'heure (fig. 5b).



**Fig. 5** Électrolyse d'une solution de bromure de cuivre :  
a. avant le passage du courant.  
b. après le passage du courant.

### OBSERVATION

La cathode se recouvre progressivement d'une pellicule métallique rouge et la solution devient jaune à proximité de l'anode (fig. 5b).

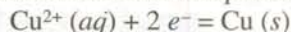
- Au contact de l'acide nitrique (sous hotte), le dépôt métallique rouge déposé sur la cathode disparaît et la solution prend la couleur bleue des ions cuivre en solution aqueuse. Le métal rouge formé est du cuivre  $\text{Cu} (s)$ .
- À l'aide d'une pipette, quelques millilitres de solution jaunâtre sont prélevés et traités avec une solution de thiosulfate de sodium, qui réduit le dibrome en ions bromure incolores. Le produit formé à l'électrode reliée à l'anode est du dibrome  $\text{Br}_2 (aq)$ .

**INTERPRÉTATION**

Les couples oxydant/réducteur susceptibles d'intervenir dans des réactions électrochimiques en phase aqueuse sont  $\text{Cu}^{2+} (aq) / \text{Cu} (s)$ ;  $\text{Br}_2 (aq) / \text{Br}^- (aq)$  et les couples de l'eau  $\text{H}^+ (aq) / \text{H}_2 (g)$  et  $\text{O}_2 (g) / \text{H}_2\text{O}$ .

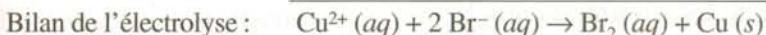
**• Réactions aux électrodes (fig. 6)**

– à la cathode : les ions cuivre  $\text{Cu}^{2+} (aq)$  migrent vers la cathode. Ils sont réduits en cuivre métal selon la réaction d'équation :

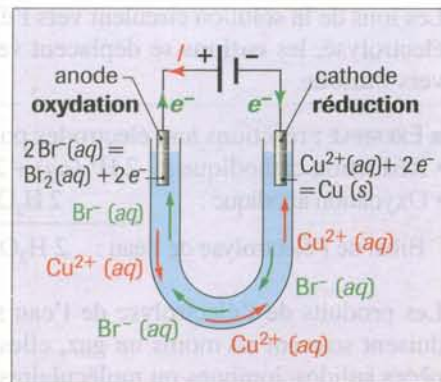


– à l'anode : les ions bromure  $\text{Br}^- (aq)$  migrent vers l'anode. Ils sont oxydés en dibrome selon la réaction d'équation :  $2 \text{Br}^- (aq) = \text{Br}_2 (aq) + 2 e^-$ .

**• Bilan de l'électrolyse**



**La quantité d'électrons échangés lors d'une électrolyse est la même au niveau des deux électrodes.**



**FIG. 6** Interprétation de l'électrolyse de la solution de bromure de cuivre.

**2. 3. Aspect quantitatif**

Les bilans de matière s'établissent par la méthode vue pour les piles car il s'agit aussi de réactions d'oxydoréduction avec séparation des réactifs. Dans le cas spécifique de l'électrolyse, et pour des raisons historiques, on parle des lois de Faraday. Par exemple : la masse des produits d'une électrolyse est proportionnelle à la quantité d'électricité qui a circulé.

► Voir exercices nos 12 à 15, pages 238 et 239

**EXERCICE RÉSOLU**

**Électrolyse d'une solution de nitrate de plomb**

**Énoncé**

On effectue l'électrolyse d'une solution de nitrate de plomb entre une cathode en plomb et une électrode inattaquable de graphite. Les ions nitrate sont indifférents. Il se dépose du plomb à la cathode et il se forme un gaz incolore à l'anode.

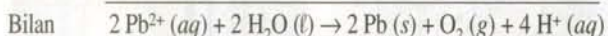
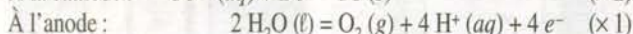
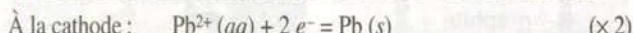
1. Écrire les équations des réactions s'effectuant à la cathode, à l'anode et le bilan de l'électrolyse.
2. Déterminer la masse de plomb déposée après  $\Delta t = 20$  minutes d'électrolyse par un courant constant d'intensité  $I = 1,2$  A.

**Données**

- Couples oxydant/réducteur :  $\text{O}_2 (g) / \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}^+ (aq) / \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pb}^{2+} (aq) / \text{Pb} (s)$
- Masse molaire atomique du plomb :  $M_{\text{Pb}} = 207 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Valeur du Faraday :  $1 \mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}$ .

**Solution**

1. Les électrons circulent de l'anode vers la cathode.



2. D'après la première demi-équation, la formation d'une mole de plomb nécessite la circulation de 2 mol d'électrons :

$$n_{\text{Pb}} = \frac{1}{2} n_e \quad \text{ou} \quad n_e = 2 n_{\text{Pb}}$$

Or la quantité d'électricité échangée est

$$Q = n_e \cdot \mathcal{F} = 2 \frac{m_{\text{Pb}}}{M_{\text{Pb}}} \mathcal{F} = I \Delta t$$

$$m_{\text{Pb}} = \frac{I \Delta t}{2 \mathcal{F}} M_{\text{Pb}} ; m_{\text{Pb}} = 1,5 \text{ g}$$

## 3 Applications pratiques et industrielles de l'électrolyse

L'électrolyse est un procédé très employé, aussi bien dans la vie de tous les jours que dans l'industrie.

### 3.1. Accumulateur

En pratique, une pile est usée lorsqu'un des réactifs la constituant a été totalement consommé. Plutôt que de la jeter, on peut envisager, théoriquement du moins, de la recharger, c'est-à-dire de reformer, par électrolyse, les réactifs utilisés dans la pile. Mais recharger n'importe quelle pile peut s'avérer dangereux. L'électrolyse peut engendrer des produits gazeux (comme le dihydrogène et dioxygène) susceptibles de déformer et détruire l'enceinte de la pile; ces gaz constituent un mélange détonant, qui peut être à l'origine d'une petite déflagration.

Une pile réellement rechargeable est un **accumulateur** (fig. 7). En d'autres termes, un accumulateur est susceptible d'emmagasiner de l'énergie sous forme chimique et, ensuite, de fournir de l'énergie électrique. En pratique, pour des raisons cinétiques, seules quelques transformations chimiques conviennent pour réaliser des accumulateurs.

**Un accumulateur est un générateur électrochimique rechargeable.**

Pour chaque cycle de fonctionnement, deux phases se succèdent :

- la **charge** où l'accumulateur joue le rôle d'un électrolyseur alimenté par un générateur continu extérieur (évolution forcée du système chimique);
- la **décharge** où l'accumulateur joue le rôle d'un générateur (évolution spontanée du système chimique).

L'accumulateur au plomb et ses homologues alcalins (Cd / Ni et Cd / Fe) représentent la quasi-totalité du marché des accumulateurs. L'accumulateur cadmium / nickel est surtout utilisé pour le matériel électronique portable (téléphone, ordinateur, camescope...) alors que l'accumulateur au plomb, relativement lourd et encombrant, est apprécié pour sa grande capacité. Principalement utilisé comme batterie de démarrage de voiture (fig. 8), il sert aussi à la propulsion de certains véhicules électriques de manutention ou de sous-marins.

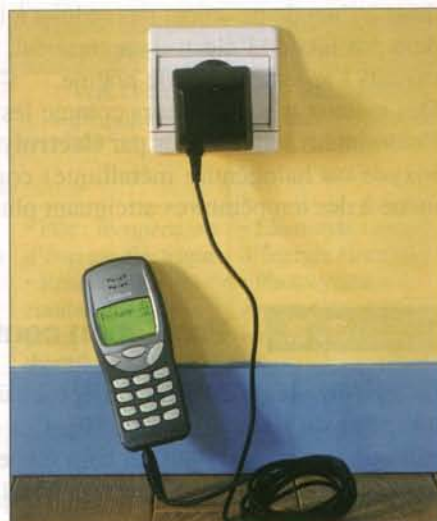
Les accumulateurs ont de l'avenir car le prix de revient de l'énergie qu'ils fournissent est compétitif par rapport aux carburants.

### 3.2. Préparation industrielle de métaux et non-métaux

Malgré son coût énergétique, l'électrolyse est un procédé employé dans l'industrie chimique pour préparer ou purifier des métaux et non-métaux. Des gaz comme le dichlore et le dihydrogène sont obtenus par électrolyse de la solution aqueuse de chlorure de sodium. Les ions permanganate  $MnO_4^- (aq)$  et peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-} (aq)$ , l'eau oxygénée  $H_2O_2$  sont aussi issus d'électrolyses.

L'électrolyse à **anode soluble** permet de purifier des métaux tels que le plomb, le zinc, le cuivre ou le fer.

Par exemple, l'**électroraffinage** du cuivre permet d'obtenir un métal quasiment pur (99,95 %) utilisé en électronique et électrotechnique. Deux électrodes de cuivre plongent dans une solution contenant des ions  $Cu^{2+} (aq)$ . L'anode est constituée de cuivre à purifier (98 % de pureté) et le cuivre pur



**Fig. 7** Recharger un téléphone portable, c'est recharger un accumulateur en réalisant une électrolyse.

#### POINT HISTOIRE

##### Planté

Dès 1843, La Rive imagine un système électrochimique rechargeable. Son prototype d'accumulateur contenant du zinc, du plomb, de l'oxyde de plomb en milieu sulfurique, ne fonctionne pas, comme le prévoyait la théorie. En 1859, un autre Français, Planté, réalise le premier élément réversible, un accumulateur au plomb, l'ancêtre de l'accumulateur utilisé de nos jours.



Gaston Planté (1834-1889).

► Voir exercice n° 17, page 239



**Fig. 8** Batterie d'accumulateur pour l'automobile.

► Voir exercice n° 15, page 239

se dépose sur la cathode (fig. 9). La quantité d'ions cuivre dans la solution reste constante au cours de l'électrolyse ; en effet, la formation d'un ion à l'anode va de pair avec la consommation d'un cation à la cathode. Les conditions opératoires sont prévues pour que les autres ions métalliques produits à l'anode ne soient pas réduits à la cathode. Les métaux qui ne s'oxydent pas lors de l'électrolyse tombent, formant la boue anodique, d'où sont extraits l'argent, l'or ou le platine.

Des métaux très réducteurs comme les métaux alcalins, alcalino-terreux ou l'aluminium sont obtenus par **électrolyse ignée** ; un composé ionique fondu (oxyde ou halogénure métallique) constitue l'électrolyte. Ce procédé est mené à des températures atteignant plusieurs centaines de degrés.

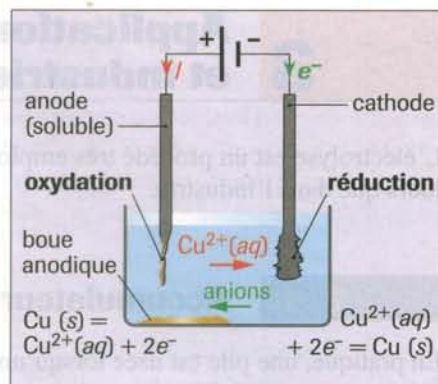


Fig. 9 Électroraffinage du cuivre.

### 3. 3. Protection contre la corrosion. Décoration

La **galvanostégie** consiste à déposer une couche métallique pour protéger un métal ou l'embellir (fig. 10). Les objets à recouvrir jouent le rôle de cathode et plongent dans un bain contenant le cation à déposer. Cette technique permet de déposer des couches d'argent, de cuivre, de nickel, d'étain, de chrome, de zinc ou d'or.

Si le cation réagit spontanément avec le métal à recouvrir, un dépôt grossier se forme dès l'immersion de la pièce. Le mode opératoire doit être adapté pour bloquer cette transformation spontanée et assurer un dépôt fin et régulier. Dans le cas de l'argenture, des ions cyanure  $CN^-(aq)$  évitent le dépôt d'argent spontané.



Fig. 10 Argenture de couverts (ateliers Guy Degrenne).

### 3. 4. Reproduction d'objets

La **galvanoplastie** consiste à reproduire des objets en réalisant des moules au relief très précis (fig. 11). Sculptures, pièces d'orfèvrerie ou CD peuvent ainsi être reproduits.

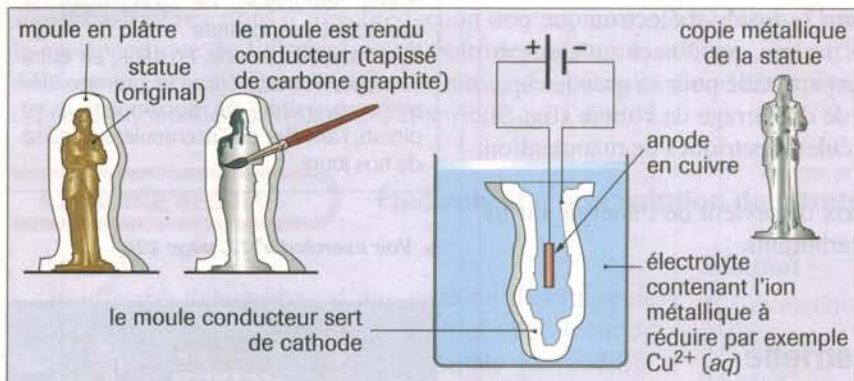


Fig. 11 La galvanoplastie permet de reproduire des objets à l'identique.

### 3. 5. Autres applications

En archéologie, l'électrolyse a aussi sa place. Les objets métalliques retrouvés dans des épaves sont gorgés de sel et recouverts d'une coquille dure, la gangue. Dès leur sortie, de l'acide chlorhydrique se forme in situ et attaque le métal. Pour éviter l'effritement ainsi produit, l'objet est placé dans un circuit électrique en tant que cathode et immergé dans un bain d'eau. Les ions chlorure, potentiellement corrosifs, migrent vers l'anode, alors que le dihydrogène dégagé à la cathode décolle progressivement la gangue. Après plusieurs traitements de ce type, l'objet retrouve son état d'origine.

## 1

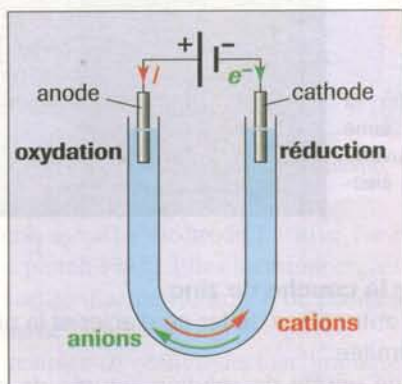
### Des transformations spontanées aux transformations forcées

- Lors d'une **transformation forcée**, un système chimique ne respecte pas le critère d'évolution spontanée.
- Dans certains cas, il est possible de forcer l'évolution d'un système en imposant un courant de sens inverse à celui observé lors de son évolution spontanée. Cette transformation est appelée **électrolyse**.

## 2

### L'électrolyse

- L'**anode** est l'électrode siège de l'**oxydation**. La **cathode** est l'électrode siège de la **réduction**.
  - Exemple de l'électrolyse de l'eau :
    - cathode :  $2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 e^- = \text{H}_2 (\text{g})$  ( $\times 2$ )
    - anode :  $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = 4 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4 e^-$  ( $\times 1$ )
- Bilan :  $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$



- Mouvement des porteurs de charge lors d'une électrolyse (voir figure ci-dessus).
- Lors d'une électrolyse, une même quantité d'électrons est consommée à la cathode et formée à l'anode.
- La masse de produit d'une électrolyse est proportionnelle à la quantité d'électricité ayant circulé.

### Récapitulatif sur les transformations

	Transformation spontanée	Transformation forcée
Évolution du système chimique	vers l'état d'équilibre	en s'éloignant de l'état d'équilibre
Validité du critère d'évolution spontanée	oui	non
Exemples et transferts d'énergie	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pile : récupération d'énergie électrique.</li> <li>• Réaction de combustion : récupération d'énergie thermique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Électrolyse : apport d'énergie électrique.</li> <li>• Photosynthèse : apport d'énergie lumineuse.</li> </ul>

## 3

### Applications pratiques et industrielles de l'électrolyse

- Un **accumulateur** est un générateur électrochimique rechargeable.
- Un **accumulateur** se comporte comme une pile lors de sa **décharge** et comme un **électrolyseur** lors de sa **charge**.
- L'**électrolyse** a de nombreuses **applications industrielles** : préparation et purification de métaux, préparations de non-métaux, protection contre la corrosion, décoration...  
Un dépôt métallique s'obtient en plaçant la pièce à recouvrir à la cathode et en utilisant un bain contenant le cation à réduire.

### Mots-clés

- Transformation forcée
- Électrolyse
- Anode
- Cathode
- Accumulateur
- Charge
- Décharge

► Voir lexique page 348

## Électrozingage d'une pièce de fer

Pour protéger le fer de la corrosion, il est possible de le recouvrir d'une couche de zinc. Ce dépôt peut être réalisé par galvanisation (immersion de la pièce dans un bain de zinc fondu) ou par électrozingage (dépôt électrolytique de zinc).

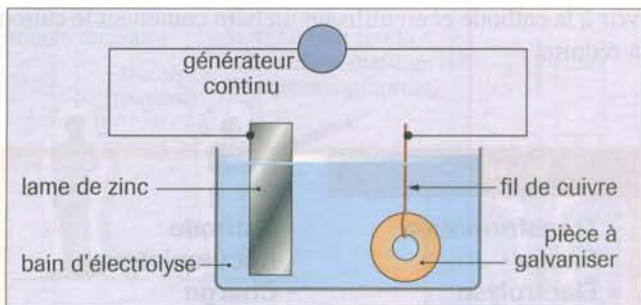
### MATÉRIEL

- Générateur continu, rhéostat 23 ohms.
- Deux multimètres, pinces crocodile, fil de cuivre fin.
- Pièce de fer à galvaniser, par exemple rondelle de 2,0 cm de diamètre ou gros clou.
- Plaque de zinc.
- Balance au mg si possible, sinon au cg.
- Bain d'électrolyse : chlorure de zinc ( $70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ); chlorure d'ammonium ( $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).
- Solution saturée de chlorure de sodium.
- Solution d'acide chlorhydrique (environ  $3,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).
- Solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium (environ  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

### RÉFLEXIONS PRÉALABLES

- Préciser la polarité des électrodes pour que le zinc métal soit déposé sur la pièce de fer.
- Écrire les équations des réactions aux électrodes, sachant que l'électrode de zinc fournit des ions  $\text{Zn}^{2+} (\text{aq})$ .
- Estimer  $S$  surface de la pièce à recouvrir de zinc.
- Prévoir toutes les mesures nécessaires à la comparaison :
  - des différences de masse des électrodes
  - de la masse de zinc effectivement déposée avec celle théoriquement déposée, compte tenu des paramètres de l'expérience.

### SCHEMA DU MONTAGE



Montage pour réaliser un dépôt électrolytique de zinc. Rechercher la polarité du générateur pour que l'opération se réalise.

### Manipulation

**OBJECTIF :** Réaliser une électrolyse au laboratoire.

#### 1. Préparation de la pièce de fer et de l'électrode de zinc

- Polir la pièce à électrozinguer à l'aide d'une éponge abrasive. Rincer à l'eau distillée.

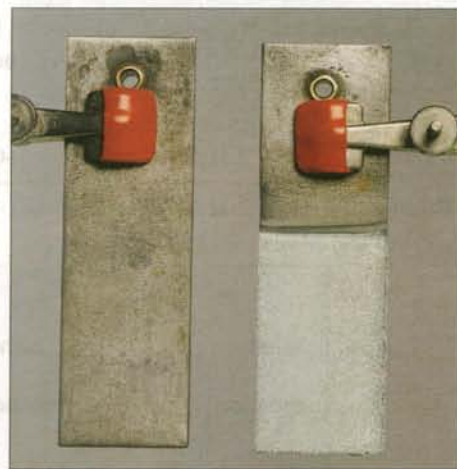
- La dégraisser à l'aide d'un détergent. Rincer à l'eau distillée.

- Pour éliminer les oxydes, placer la pièce et l'électrode de zinc dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $3,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Rincer à l'eau distillée.

#### 2. Électrolyse

- Régler l'intensité du courant de manière que l'intensité du courant par unité de surface de pièce soit proche de  $1,0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ .

Réaliser l'électrozingage pendant une durée de l'ordre de 20 minutes.



Lame de fer (à gauche) et lame de fer recouverte de zinc par électrolyse.

#### 3. Rôle de la couche de zinc

- Sur une autre pièce de fer ou d'acier et la pièce précédemment traitée :

- placer une goutte de solution saturée de chlorure de sodium

- placer une goutte de solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium  $3 \text{ K}^+ (\text{aq}) + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} (\text{aq})$ . Il se forme une espèce bleue dès que l'ion  $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$  est libéré.

- Observer les pièces après une vingtaine de minutes.

### QUESTIONS

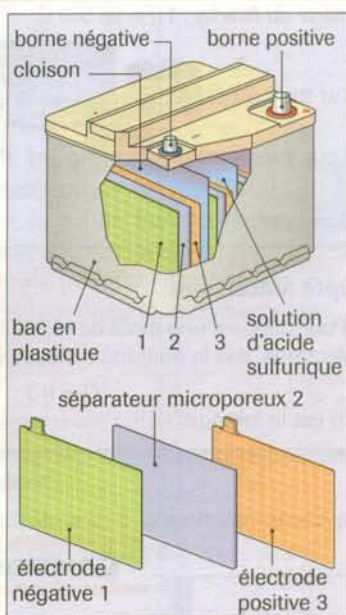
1. Justifier les étapes de la préparation de la pièce de fer.
2. Exploiter les résultats de l'électrozingage et conclure sur la validité du modèle de l'électrolyse.
3. Montrer que l'électrozingage est efficace contre la corrosion.

## L'accumulateur au plomb

**L'accumulateur au plomb** reste, malgré son poids et le développement de ses concurrents alcalins, le leader du marché des accumulateurs.

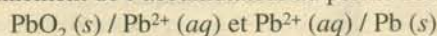
DOC

La batterie de démarrage d'une voiture n'est autre que l'association, en série, de plusieurs éléments d'accumulateur au plomb. Un élément d'accumulateur comprend deux électrodes et possède une fém proche de 2,0 V en décharge. L'intensité du courant de l'accumulateur étant liée à la surface des électrodes, chaque électrode est en fait constituée de plusieurs plaques reliées électriquement. L'électrode négative est en plomb métal; l'électrode positive est recouverte d'oxyde de plomb  $PbO_2$ . Elles sont immergées dans une solution aqueuse d'acide sulfurique de pourcentage massique variant de 20 à 30 %.



Accumulateur au plomb.

Les deux couples oxydant/réducteur impliqués dans le fonctionnement de l'accumulateur au plomb sont :



Lors de la décharge, l'accumulateur joue le rôle de générateur. Dès leur formation, les ions  $Pb^{2+}(aq)$  précipitent avec les ions sulfate provenant de la solution d'acide sulfurique  $2 H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ . Il se forme un dépôt solide de sulfate de plomb  $PbSO_4(s)$  sur les électrodes.

Pour la charge, tous les phénomènes sont inversés : il s'agit de revenir à l'état initial, hors équilibre. La tension imposée pour recharger l'accumulateur doit être supérieure à sa fém.

En pratique, une batterie de voiture se recharge dès que le véhicule roule. Un alternateur convertit une partie de l'énergie cinétique du véhicule en énergie électrique. En revanche, l'accumulateur d'un chariot électrique utilisé en manutention est rechargé en utilisant le courant du secteur EDF.

Si la transformation forcée continue alors que l'accumulateur est chargé au maximum, l'électrolyse de l'eau se produit. Pour éviter tout danger dû aux gaz, l'accumula-

teur doit être équipé de soupapes et placé dans un lieu aéré. La consommation d'eau lors de cette réaction parasite explique également pourquoi il est nécessaire d'ajouter occasionnellement de l'eau dans une batterie.

Un accumulateur peut théoriquement se prêter à une infinité de cycles charge-décharge. En réalité, au cours du temps, des phénomènes irréversibles réduisent la puissance et la capacité de l'accumulateur ; par exemple, toujours plus de sulfate de plomb solide se détache de l'électrode et ne peut plus se transformer, faute de contact avec les électrons du circuit. Après 350 cycles, il reste généralement moins de 60 % de la capacité initiale.



Véhicule électrique en cours de recharge.

### ► QUESTIONS

#### 1. Étude de la décharge

Connaissant la nature et la polarité des électrodes :

- écrire les équations des réactions aux électrodes pour la décharge ;
- écrire l'équation de la réaction de précipitation des ions plomb en présence d'ions sulfate ;
- en déduire l'équation de la réaction de décharge.

#### 2. Étude de la charge

Écrire l'équation de la réaction de charge.

**3.** Comment évolue la masse de soluté pendant la décharge ? Montrer que la densité est liée à l'état de charge ou de décharge d'un accumulateur.

**4.** Quels sont les gaz de l'accumulateur ? De quels risques s'agit-il ?

**ÉNONCÉ**

**DÉPÔT ÉLECTROLYTIQUE D'ÉTAIN**

Le fer-blanc est un acier recouvert d'étain. Il est utilisé pour fabriquer certaines boîtes de conserve. L'étamage est réalisé par voie électrolytique. L'électrolyte contient des ions  $\text{Sn}^{2+} (\text{aq})$ .

Pour les boîtes de conserve les plus récentes, le dépôt a une épaisseur de 0,090 mm et une masse de 0,50 g par  $\text{m}^2$  d'acier.

On souhaite étamer les deux faces d'une boîte de conserve cylindrique de rayon  $R = 4,0$  cm et de hauteur  $h = 8,0$  cm. L'intensité du courant d'électrolyse est  $I = 6,0$  A. La boîte joue le rôle d'une électrode, l'autre électrode est une barre d'étain.

1. La pièce à étamer joue-t-elle le rôle d'anode ou de cathode ?
2. Écrire les équations des réactions aux électrodes.
3. Montrer que la surface à étamer est de  $6,0 \times 10^2 \text{ cm}^2$ .
4. Déterminer la masse d'étain à déposer.
5. Déterminer la durée de l'électrolyse.

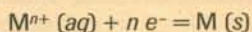
**DONNÉES :** • masse molaire atomique de l'étain :  $M_{\text{Sn}} = 118,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
• valeur du faraday :  $1 \mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}$ .



**MÉTHODE**

**Comment réaliser un dépôt métallique**

- Un métal M se dépose sur la cathode suite à la réduction des ions  $\text{M}^{n+} (\text{aq})$  :



- Pour déposer une mole de métal M, il doit circuler  $n$  moles d'électrons, soit la quantité d'électricité :

$$Q = n \mathcal{F}$$

où  $\mathcal{F}$  est le faraday.

**SOLUTION**

**1.** L'électrolyse a pour but de recouvrir la boîte en acier d'une couche d'étain suite à la réduction des ions  $\text{Sn}^{2+} (\text{aq})$ . Or, la cathode est l'électrode siège d'une réduction, donc la pièce à étamer joue le rôle de la cathode.

**2.** À l'anode, il y a oxydation de l'étain :  $\text{Sn} (\text{s}) = \text{Sn}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^-$ .  
À la cathode, il y a réduction des ions  $\text{Sn}^{2+} (\text{aq})$  :  $\text{Sn}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^- = \text{Sn} (\text{s})$ .

**3.** La surface extérieure de la boîte est la somme de la surface du cylindre et des deux disques fermant.

La surface à étamer  $S$  représente le double puisqu'il faut tapisser l'intérieur et l'extérieur de la boîte d'une couche d'étain :

$$S = 2 [2 \pi R h + 2 (\pi R^2)] = 4 \pi R (h + R)$$

$$S = 6,0 \times 10^2 \text{ cm}^2 = 6,0 \times 10^{-2} \text{ m}^2$$

**4.** Il faut déposer 0,50 g d'étain par  $\text{m}^2$  d'acier. Ici, il faut donc déposer une masse  $m_{\text{Sn}}$  :

A.N. :  $m_{\text{Sn}} = 0,50 \times 6,0 \times 10^{-2} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ g}$

**5.** Soit  $\Delta t$  la durée de l'électrolyse,  $Q$  la quantité d'électricité qui circule,  $I$  l'intensité du courant,  $n_{e^-}$  la quantité d'électrons échangés et  $n_{\text{Sn}}$  la quantité d'étain déposé.

L'intensité est un débit de charge :  $I = \frac{Q}{\Delta t}$ .

La quantité d'électricité est liée à la quantité d'électrons échangés :  $Q = n_{e^-} \mathcal{F}$ .  
D'après l'équation de la réaction de cathode :  $\text{Sn}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^- = \text{Sn} (\text{s})$ , la formation

d'une mole d'étain nécessite la circulation de 2 moles d'électrons :  $\frac{n_{e^-}}{2} = n_{\text{Sn}}$ .

$$\text{D'où : } \Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{n_{e^-} \mathcal{F}}{I} = \frac{2 m_{\text{Sn}} \mathcal{F}}{m_{\text{Sn}} I} \approx 8,1 \text{ s.}$$

**COMMENTAIRES**

La cathode est le siège de la réduction.

L'anode est le siège de l'oxydation.

Surface d'un cylindre  $R$  :  
 $s = 2\pi R h$

Surface d'un disque :  
 $s = \pi R^2$

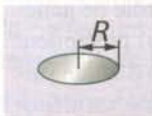
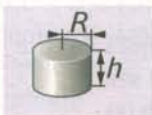
Attention aux conversions :  
 $1 \text{ cm}^2 = 10^{-4} \text{ m}^2$

La masse à déposer dépend de la surface.

$$I (\text{A}) = \frac{Q (\text{C})}{\Delta t (\text{s})}$$

Le faraday est la charge d'une mole de charges élémentaires :  
 $1 \mathcal{F} = \mathcal{N}_A \times e$

Mener le calcul littéral le plus loin possible.



## CONTRÔLE DES CONNAISSANCES

### 1 Trouver les mots manquants

- Dans une ... , l'évolution du système chimique est spontanée.
- Dans un ... , l'évolution du système chimique est forcée.
- L'électrode, siège de la réduction, est la ....
- La charge d'un accumulateur est une transformation ....

### 2 Vrai ou faux ?

- Une électrolyse tend à conduire le système vers un état d'équilibre.
- Dans une électrolyse, les produits formés sont susceptibles de réagir ensemble.
- Dans une électrolyse, la même transformation peut être observée à l'anode et à la cathode.
- Une solution de sucre ne peut être électrolysée.
- Une pile est un générateur électrique rechargeable.

### 3 QCM

- L'anode d'un électrolyseur est reliée au pôle :
  - positif ;
  - négatif du générateur.
- L'électrode d'un électrolyseur, à laquelle on observe la réaction  $\text{Zn (s)} = \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^-$ , est :
  - la cathode ;
  - l'anode.
- Un électrolyseur est un :
  - récepteur électrique ;
  - générateur.
- Au cours d'une électrolyse, la quantité d'électricité qui circule est proportionnelle à :
  - la masse des réactifs consommés ;
  - la quantité de matière des produits formés ;
  - la masse des produits formés.
- L'électrolyse est un procédé industriel :
  - coûteux ;
  - peu cher.
- Pour recouvrir de nickel une pièce d'aluminium, il faut placer l'aluminium :
  - à la cathode ;
  - à l'anode.

### 4 Apprendre à rédiger

- Qu'est-ce qu'une électrolyse ?
- Qu'est-ce qu'un accumulateur ?

### 5 Savoir-faire expérimental

- Pourquoi Volta a-t-il observé une effervescence sur sa pile en fonctionnement ?
- Schématiser le montage électrique nécessaire au dépôt électrolytique de nickel sur une pièce de cuivre. Préciser les pôles du générateur.

## APPLICATION DES CONNAISSANCES

### DONNÉES POUR TOUS LES EXERCICES

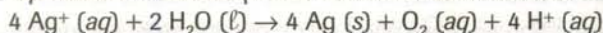
- Liste des principaux couples oxydant/réducteur :  
 $\text{H}^+ (\text{aq})/\text{H}_2 (\text{g})$ ;  $\text{O}_2 (\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})/\text{Cu (s)}$ ;  $\text{Br}_2 (\text{aq})/\text{Br}^- (\text{aq})$ ;  
 $\text{Cl}_2 (\text{g})/\text{Cl}^- (\text{aq})$ ;  $\text{NO}_3^- (\text{aq})/\text{NO (g)}$ ;  $\text{Ni}^{2+} (\text{aq})/\text{Ni (s)}$ ;  $\text{Fe}^{3+} (\text{aq})/\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$ ;  
 $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})/\text{Fe (s)}$ ;  $\text{Pb}^{2+} (\text{aq})/\text{Pb (s)}$ .
- $1 \text{ F} = 96\,500 \text{ C}$ ;  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ;  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

## Transformations forcées

### 6 •• Électrolyse et critère d'évolution spontanée

On effectue l'électrolyse d'une solution de nitrate d'argent entre deux électrodes inattaquables. À l'anode, on observe un dépôt métallique et à la cathode, un dégagement gazeux.

L'équation rendant compte de la transformation s'écrit :



de constante d'équilibre  $K = 10^{-27}$ .

Après quelques instants, on considère que le système chimique a pour propriétés :

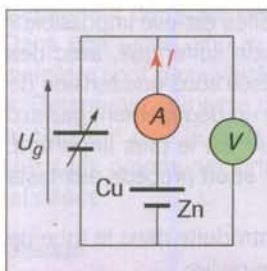
- au voisinage de l'anode : 5,0 mL de gaz dissous par litre et  $\text{pH} = 3,0$ ,
  - au voisinage de la cathode :  $[\text{Ag}^+ (\text{aq})] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Montrer que le système chimique subit une transformation forcée pendant la circulation du courant.

#### DONNÉE

- Volume molaire des gaz :  $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 7 •• Pile Daniell en opposition

Une pile Daniell  $\ominus \text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) // \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) / \text{Cu} \oplus$  est branchée en opposition avec un générateur de tension continue réglable imposant la tension  $U_g$ .



#### CONVENTION

Un courant d'intensité positive circule dans le sens de la flèche rouge et un courant d'intensité négative dans le sens inverse de cette flèche.

Lorsque la tension  $U_g$  imposée par le générateur augmente de 0 à 2,0 V, l'intensité du courant  $I$ , d'abord positive, diminue. Elle s'annule pour une tension imposée  $U_0 = 1,0 \text{ V}$  puis continue à diminuer en prenant des valeurs négatives. Un léger dégagement gazeux sur l'électrode de zinc est observé.

- Expliquer qualitativement pourquoi l'intensité du courant change de signe. Préciser la nature de la transformation chimique à l'intérieur de la pile Daniell dans chaque phase de l'expérience.
- Pour chaque phase de l'expérience :
  - préciser quelle électrode de la pile est l'anode et la cathode
  - écrire les équations des réactions aux électrodes sachant que le gaz dégagé est du dihydrogène.

## Réactions aux électrodes

### 8 • Électrolyse d'une solution de bromure de potassium

L'électrolyse de la solution aqueuse de bromure de potassium KBr est réalisée avec deux électrodes de graphite ; on observe un dégagement gazeux à la cathode et une coloration brune à l'anode.

- Dresser une liste des couples oxydant/réducteur susceptibles d'intervenir dans cette transformation.
- Écrire les équations des réactions susceptibles de se produire aux électrodes.
- Sachant que le gaz formé est du dihydrogène et la coloration due à la présence de dibrome à l'anode, écrire les équations des réactions aux électrodes.
- Proposer un test permettant de mettre en évidence l'autre produit de la réaction à la cathode.

### 9 • Électrolyse d'une solution d'iodure de potassium

La solution aqueuse d'iodure de potassium KI est incolore. Par électrolyse, avec deux électrodes de graphite, on observe un dégagement gazeux à la cathode et une coloration brune à l'anode. À quelques mL de solution brune sont ajoutées deux gouttes d'empois d'amidon. La solution se colore en bleu. La solution est basique près de la cathode.

- Schématiser le montage en précisant le sens de circulation des porteurs de charge, la position de l'anode et de la cathode.
- Le gaz recueilli, dans deux tubes, est soumis aux tests du dioxygène et du dihydrogène. Expliquer pourquoi le test du dioxygène est inutile. L'autre test est positif.
- Identifier le produit brun formé à l'anode.
- Écrire les équations des réactions aux électrodes et celle de l'électrolyse.

### 10 • Électrolyse de l'eau

- Pourquoi l'électrolyse de l'eau distillée est-elle impossible ?
- L'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique, avec des électrodes non attaquables, est réalisée sous une tension de 3,0 V. À chaque électrode se produit un dégagement gazeux. Le dégagement gazeux à la cathode est le plus important. On recueille un tube de chaque gaz et on procède aux tests suivants :

- une bûchette incandescente est introduite dans le tube de gaz recueilli à l'anode. La flamme se ravive.
- à l'approche d'une bûchette allumée dans le tube de gaz recueilli à la cathode, une détonation se produit.

- À l'aide des résultats des tests, identifier les gaz formés.
- Écrire les équations des réactions aux électrodes.
- Écrire l'équation de la réaction d'électrolyse.
- Pourquoi cette transformation s'appelle-t-elle électrolyse de l'eau ?
- Montrer que le volume de gaz recueilli à la cathode est théoriquement deux fois plus important que celui obtenu à l'anode.
- Combien de temps peut durer une telle électrolyse ?
- On réalise cette fois l'électrolyse d'une solution d'acide chlorhydrique. La réaction à l'anode n'est pas la même que précédemment. Écrire le bilan de cette électrolyse.

### 11 • Électrolyse d'une solution de chlorure de fer

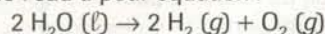
On réalise l'électrolyse d'une solution acide de chlorure de fer (III). La cathode est en plomb.

- Dresser une liste des couples oxydant/réducteur susceptibles d'intervenir dans cette transformation.
- Écrire les équations des réactions susceptibles de se produire aux électrodes.
- Il se forme un gaz vert, identifié comme étant du dichlore. À l'autre électrode, on n'observe ni dégagement gazeux ni dépôt solide. Justifier le fait qu'il se forme une nouvelle espèce chimique et la déterminer.
- Écrire les équations des réactions aux électrodes et le bilan de l'électrolyse.

## Bilan de matière

### 12 • Durée d'une électrolyse

L'électrolyse de l'eau a pour équation :



Dans un électrolyseur, on réalise l'électrolyse de l'eau en milieu acide. Chaque électrode est surmontée d'un tube à essais d'un volume de 15 mL, rempli d'eau, destiné à récupérer le gaz. L'intensité du courant a pour valeur 0,92 A et la tension entre les deux électrodes 3,0 V.

- Quel tube se remplit en premier ?
- La formation de dihydrogène est-elle observée à l'anode ou à la cathode ? Justifier en écrivant l'équation de la réaction correspondante.
- Après combien de temps le premier tube sera-t-il rempli ? On suppose que le dioxygène et le dihydrogène sont insolubles dans l'eau.

#### DONNÉE

• Volume molaire des gaz :  $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 13 • Électrolyse et nombre d'Avogadro

En T.P., un groupe d'élèves réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre avec deux électrodes de cuivre. L'intensité du courant est constante pendant les 10 minutes que dure l'électrolyse et vaut 1,30 A. La perte de masse de l'anode est 0,27 g.

- Connaissant la valeur de la charge élémentaire, déterminer la valeur du nombre d'Avogadro.
- Quelles sont les sources d'erreurs ?

### 14 • Electrogravimétrie

Les ions cuivre  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$  et nickel  $\text{Ni}^{2+} (\text{aq})$  ont des propriétés voisines. L'électrogravimétrie est une technique d'analyse permettant d'accéder aux quantités de matière d'ions métalliques. Une première électrolyse réduit les ions cuivre en milieu acide ; une deuxième réduit les ions nickel en milieu basique. Les métaux sont recueillis sur des électrodes grillagées en platine. À partir de 200 mL d'une solution ne contenant que des ions  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$ ,  $\text{Ni}^{2+} (\text{aq})$  et des anions indifférents, on obtient 50 mg de cuivre et 70 mg de nickel.

- Pour chaque électrolyse, écrire les équations des réactions aux électrodes ainsi que le bilan.

b. Déterminer la concentration des ions nickel et cuivre de la solution.

c. L'équation de la réaction entre les ions nickel et le cuivre (écrite avec un nombre stœchiométrique 1 pour le cuivre) a pour constante d'équilibre  $K = 10^{-19}$ . Quelle précaution faut-il prendre avant de terminer la première électrolyse ?

### 15 •• Anode soluble

Par le procédé à anode soluble, on souhaite purifier une barre de 15 g de cuivre comportant un pourcentage massique d'impuretés inoxydables de 2,0 %. (On néglige la présence d'autres impuretés.)

- Donner le principe de ce procédé.
  - Écrire les équations des réactions aux électrodes.
  - Que signifie impuretés inoxydables ? Que deviennent-elles pendant l'électrolyse ?
- Déterminer la durée de l'électrolyse pour une intensité de 2,0 A.
  - La réaction a pour constante d'équilibre 1. Cette transformation est-elle forcée ?

### 16 Exercice de correction

Lire l'énoncé, puis la solution annotée d'un élève. Rédiger une correction détaillée de l'exercice.

#### Énoncé

Suite à une électrolyse d'une durée de 8 minutes, une électrode de plomb a perdu une masse de 10 cg et la solution électrolytique s'est enrichie en ions plomb  $Pb^{2+}(aq)$ .

Déterminer l'intensité du courant d'électrolyse, supposé constant pendant la durée de l'électrolyse.

#### Solution annotée d'un élève

Que représentent  $Q$  et  $\Delta t$  ?

$Q = I \times \Delta t$  et  $Q = n_p \times F$ , il faut tenir compte des 2 mol. d'électrons libérés.

$I = \frac{Q}{\Delta t} = 0,095 \text{ A}$  Résultat faux.

Expression littérale incomplète

## Accumulateurs

### 17 • Accumulateur cadmium / nickel

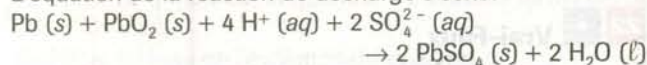
Les accumulateurs cadmium / nickel sont très utilisés en électronique portable. Ils font intervenir les couples oxydant/réducteur :  $NiO_2H / Ni(OH)_2$  et  $Cd(OH)_2 / Cd$ .

Au sein de l'accumulateur, la transformation spontanée est celle qui met en jeu les réactifs cadmium et  $NiO_2H$ . L'électrolyte est une solution de potasse KOH (de pH basique).

- Écrire l'équation des réactions aux électrodes et de la réaction globale de décharge.
- Écrire l'équation des réactions aux électrodes et de la réaction globale de charge.

### 18 •• Accumulateur au plomb

Un accumulateur au plomb a une capacité de 133 Ah. L'équation de la réaction de décharge s'écrit :



- Quelle masse minimale de plomb doit recouvrir les plaques négatives ?
- Quelle masse minimale de dioxyde de plomb doit recouvrir les plaques positives ?
- La concentration initiale en acide sulfurique est de  $5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Calculer la concentration en fin de décharge sachant que le volume de la solution est de 2,5 L.

### 19 •• Eau de Javel

Au laboratoire, l'électrolyse d'une solution saturée de chlorure de sodium dans un tube en U, équipé d'électrodes en graphite, fournit du dichlore à l'anode, du dihydrogène et des ions hydroxyde à la cathode.

Le dichlore se transforme spontanément, en milieu basique, en présence d'ions hydroxyde ; il se forme de l'eau de Javel, solution contenant des ions hypochlorite  $ClO^-(aq)$ , chlorure  $Cl^-(aq)$  et sodium  $Na^+(aq)$ .

- Schématiser le montage en précisant l'anode et la cathode et le sens de circulation des porteurs de charge.
- Écrire l'équation des réactions aux électrodes et le bilan de l'électrolyse.
- Écrire l'équation de la réaction de formation de l'eau de Javel sachant que les couples impliqués sont :  $Cl_2(aq) / Cl^-(aq)$  et  $ClO^-(aq) / Cl_2(aq)$ .

## Électrolyses industrielles

### 20 •• Nickelage de fils

Les fils d'aluminium utilisés comme conducteurs électriques sont recouverts de nickel afin d'éviter les problèmes de contact liés à la présence d'une couche d'alumine isolante. L'épaisseur de nickel déposé par électrolyse est de  $1,5 \mu\text{m}$ . Dans une usine, 300 m de fil d'aluminium de 2,0 mm de diamètre sont recouverts de nickel en une minute.

- Déterminer la masse de nickel à déposer en une minute.
- Sachant que le bain d'électrolyse contient l'ion nickel  $Ni^{2+}(aq)$ , déterminer l'intensité du courant nécessaire à un tel dépôt.

#### DONNÉE

• Masse volumique du nickel :  $\rho_{Ni} = 8,9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

### 21 •• Anodisation de l'aluminium

La couche protectrice naturelle de l'aluminium, l'alumine, est souvent trop fine pour être réellement efficace contre les attaques acides ou basiques. L'anodisation consiste à épaissir cette couche d'oxyde  $Al_2O_3$ , par électrolyse. La pièce à traiter constitue l'anode ; la cathode est en plomb ; l'électrolyte est une solution d'acide sulfurique.

- Écrire l'équation de la réaction anodique.
- À la cathode, il se forme un gaz. À partir de la liste des couples oxydant/réducteur susceptibles d'intervenir, écrire l'équation de la réaction cathodique.
- Écrire l'équation de la réaction globale de l'électrolyse.

## PROBLÈMES DE SYNTHÈSE

### 22 • Vrai-Faux

- Lorsqu'un accumulateur se décharge, sa masse diminue.
- Les masses de produits formés à l'anode et la cathode sont les mêmes.
- La quantité de produit formé avec deux électrolyseurs branchés en série est deux fois plus importante que celle obtenue avec un électrolyseur parcouru par le même courant.
- Au cours d'une électrolyse à anode soluble, la concentration en électrolyte augmente nettement.

### 23 • Électrolyse et masse molaire

Un électrolyseur contient une solution aqueuse inconnue dont les cations ont pour formule  $M^{p+}$ . Un courant d'intensité  $I = 1,50 \text{ A}$  circule pendant une durée de 20 minutes. Il se forme un métal gris à la cathode, de masse 0,61 g. Déterminer la nature du métal M.

#### CONSEILS

• Faire plusieurs hypothèses sur la charge du cation et confronter les résultats aux données de la classification périodique.

### 24 • Électrolyseurs en série

Deux cuves à électrolyse sont montées en série : l'une contient 300 mL de solution avec des ions argent  $\text{Ag}^+ (\text{aq})$ , l'autre contient 300 mL de solution avec des ions platine, dont la formule  $\text{Pt}^{p+}$  est à déterminer. Un courant électrique circule pendant un certain temps. Il se dépose 2,88 g d'argent et 1,30 g de platine.

- Faire un schéma du montage.
- Montrer que  $p = 4$ .
- Les concentrations initiales des ions  $\text{Ag}^+ (\text{aq})$  et  $\text{Pt}^{4+} (\text{aq})$  sont de  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Calculer les concentrations finales.

### 25 • Rendement d'un accumulateur

Une batterie de six accumulateurs au plomb en série est chargée pendant 10 heures sous une tension de 14,4 V. L'intensité du courant de charge vaut 12,0 A. La formation d'une mole de plomb s'accompagne de l'échange d'une charge de 2,0 faraday.

Dans un deuxième temps, la batterie débite un courant de 12,5 A sous une tension de 12,0 V. Au bout de 8 heures, la décharge est quasiment terminée.

- Déterminer la masse de plomb formé lors de la charge.
- Le rendement de l'accumulateur est le rapport entre l'énergie restituée lors de la décharge et l'énergie reçue pendant la charge. Calculer le rendement de cet accumulateur.

### 26 • Industrie chlore / soude

Le dichlore est principalement préparé par électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium. L'oxydation des ions chlorure à l'anode fournit du dichlore.

Une usine française utilise 68 cellules à membrane, montées en série sous une intensité de 170 000 A. Chaque cellule comprend 26 membranes séparant autant de compartiments anodiques et cathodiques. La tension aux bornes de chaque cellule est de 3,5 V.

- Faire un schéma électrique du principe de l'installation en représentant le sens de circulation du courant et les flèches des tensions.
- Calculer la durée de l'électrolyse nécessaire à la production de 1,0 tonne de dichlore dans cette usine.
- Estimer l'énergie électrique nécessaire au fonctionnement de l'unité d'électrolyse de chlorure de sodium de cette usine pendant un an.
  - Comparer à la consommation annuelle d'électricité d'un ménage : 4 000 kWh.

## POUR ALLER PLUS LOIN

### 27 • Nickelage

Le nickelage sert à la décoration de pièces fines de fer, acier, laiton, etc. Au laboratoire, une plaque fine de laiton, de 10 cm de longueur et 2,0 cm de largeur sert de cathode. L'électrolyte utilisé est une solution de sulfate de nickel (II) de concentration massique  $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , à laquelle on ajoute une solution d'ammoniac jusqu'à redissolution complète de l'hydroxyde.

La densité de courant est  $j = 3,0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  (intensité par unité de surface de plaque) ; l'électrolyse dure 15 minutes.

#### 1. Préparation de l'électrolyte

- Écrire l'équation de précipitation de l'hydroxyde de nickel.
- D'où proviennent les ions hydroxyde ? Justifier qualitativement et écrire l'équation de formation des ions hydroxyde.
- Écrire l'équation traduisant la transformation de l'hydroxyde de nickel en solution bleue, sachant que la coloration est due à l'ion  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} (\text{aq})$ .

#### 2. Électrolyse

- Écrire l'équation du nickelage et préciser à quelle électrode elle a lieu.
- En supposant le dépôt homogène, déterminer son épaisseur.

#### DONNÉE

• Masse volumique du nickel :  $\rho_{\text{Ni}} = 8,9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

**1** •• Étude d'une pile zinc-dichromate

On réalise la pile suivante :

- compartiment 1 : lame de zinc trempant dans une solution de sulfate de zinc  $Zn^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$
- compartiment 2 : tige de carbone trempant dans une solution de dichromate de sodium  $2 Na^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq)$  dans l'acide sulfurique.

Les deux compartiments sont reliés par un pont salin au chlorure de potassium  $K^+(aq) + Cl^-(aq)$ .

a. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples  $Zn^{2+}(aq) / Zn(s)$  et  $Cr_2O_7^{2-}(aq) / Cr^{3+}(aq)$ .

b. Écrire l'équation de la réaction d'oxydation du zinc métal par les ions dichromates  $Cr_2O_7^{2-}(aq)$  avec un nombre stœchiométrique 3 pour le zinc.

On donne la valeur numérique de la constante  $K$  de cette réaction :  $K = 10^{209}$ .

c. Des ions  $Cr^{3+}(aq)$  sont-ils présents initialement (c'est-à-dire avant de mettre la pile en fonctionnement en reliant les deux électrodes) ?

d. Calculer la valeur initiale  $Q_r$  du quotient de la réaction écrite en b.

e. En déduire que ce système constitue bien une pile électrochimique.

f. Indiquer la polarité de cette pile et le mouvement des différents porteurs de charge lorsqu'on relie le zinc et le carbone par un fil conducteur.

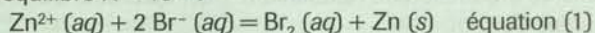
g. On peut réaliser la demi-pile du compartiment 1 en immergeant une lame de zinc dans une solution contenant des ions  $H^+(aq)$ . On observe alors un dégagement gazeux et la formation d'ions  $Zn^{2+}(aq)$ .

Quelle est la réaction qui se produit ? En écrire l'équation. Comment identifier le gaz formé ?

**2** •• Dans quel sens évolue le système chimique ?

Dans cet exercice, on s'intéresse aux évolutions d'un système chimique, faisant intervenir les espèces de deux couples oxydant/réducteur  $Zn^{2+}(aq) / Zn(s)$  et  $Br_2(aq) / Br^-(aq)$ .

La réaction suivante est caractérisée par une constante d'équilibre  $K = 10^{-62}$ .



1. 10 g de bromure de zinc solide sont dissous dans un volume  $V = 200$  mL d'eau distillée.

- a. Écrire l'équation de la dissolution.
- b. Les ions formés réagissent-ils entre eux ? Justifier à l'aide du critère d'évolution spontanée.

2. La solution de bromure de zinc est placée dans deux compartiments séparés par une paroi poreuse (100 mL dans chaque compartiment). Deux électrodes de carbone graphite assurent la connexion électrique avec un générateur de tension continue, imposant une tension de 6 V. La paroi poreuse joue le même rôle qu'un pont ionique.

- a. La transformation est-elle spontanée ou forcée ?
- b. Faire une figure en indiquant le sens de circulation des différents porteurs de charge.
- c. Préciser la réaction se produisant à chaque électrode.

d. Après cinq minutes, la quantité de dibrome formé est de  $1,0 \times 10^{-2}$  mol.

Établir le tableau de l'évolution du système.

En déduire la masse de zinc formé.

3. À cet instant, le générateur est remplacé par un petit moteur à courant continu, qui tourne pendant quelques instants.

a. Dans quel sens évolue le système chimique ? Justifier.

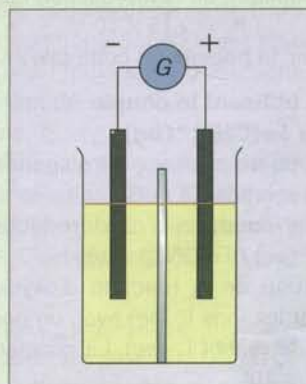
b. Pourquoi le moteur tourne-t-il ?

c. Compléter la figure en indiquant le sens de circulation des différents porteurs de charge.

d. Préciser la réaction se produisant à chaque électrode.

e. Que se passe-t-il si la paroi poreuse est retirée ?

4. Ce dispositif peut être qualifié d'accumulateur. Pourquoi ?



**DONNÉES**

• Masses molaires atomiques :  $M_{Zn} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_{Br} = 79,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**3** •• Piles fer-iode

**1. Les solutions utilisées**

A. Solution A : on prépare 100 mL d'une solution aqueuse contenant 254 mg de diiode  $I_2$  (nombre de moles  $n_1$ ) et 9,96 g d'iodure de potassium KI (nombre de moles  $n_2$ ).

a. Quelle pièce de verrerie utilise-t-on pour une telle préparation ?

b. Calculer  $n_1$  et  $n_2$ . En déduire  $c_1$  et  $c_2$ , les concentrations initiales en diiode  $I_2(aq)$  et en ions iodure  $I^-(aq)$  avant toute réaction.

c. Le diiode et les ions iodure réagissent ensemble pour donner l'ion triiodure  $I_3^-(aq)$ . Écrire l'équation de cette réaction avec un nombre stœchiométrique 1 pour le réactif  $I_2(aq)$ . La constante  $K$  de cette réaction vaut 790 à la température de l'étude.

d. Dresser un tableau de l'évolution des concentrations des différentes espèces, en notant  $c$  la concentration des ions  $I_3^-(aq)$  à l'équilibre.

e. En déduire que  $c$  est solution de l'équation :

$$790 x^2 - 475,79 x + 0,474 = 0$$

f. Les deux solutions à cette équation sont  $x_1 = 9,98 \times 10^{-4}$  et  $x_2 = 6,01 \times 10^{-1}$ .

Justifier le fait que  $c$  pourra être prise égale à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et qu'on pourra négliger la présence de l'espèce  $I_2(aq)$ .

B. Solution B : on prépare 250 mL d'une solution aqueuse contenant 411 mg d'hexacyanoferrate (III) de potassium  $K_3Fe(CN)_6$  et 264 mg d'hexacyanoferrate (II) de potassium  $K_4Fe(CN)_6$ .

Quelles sont les concentrations  $c_3$  et  $c_4$  des ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq})$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$  respectivement ?

**C.** Solution *C* : son volume est de 100 mL. Elle contient des ions  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  à la concentration  $c_3$  et des ions  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  à la concentration  $c_4$ .

**2. Pile fer-iodo utilisant le couple  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$**

**a.** Comment réaliser cette pile à l'aide des solutions *A* et *C* ? Quelles électrodes choisir ?

**b.** Écrire les demi-équations électroniques relatives aux couples  $\text{I}_3^-(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$  et  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ .

**c.** En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction mettant en jeu ces deux couples [nombre stœchiométrique 1 pour le réactif  $\text{I}_3^-(\text{aq})$ ].

La constante d'équilibre de cette réaction est :

$$K_1 = 2,15 \times 10^{-8}$$

**d.** Quelle est donc la polarité de cette pile ?

**3. Pile fer-iodo utilisant le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq}) / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$**

**a.** Faire un schéma du montage correspondant à cette pile réalisée avec les solutions *A* et *B*.

**b.** Écrire la demi-équation d'oxydoréduction relative au couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq}) / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$ .

**c.** Écrire l'équation de la réaction d'oxydation des ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$  par les ions  $\text{I}_3^-(\text{aq})$  avec un nombre stœchiométrique 1 pour le réactif  $\text{I}_3^-(\text{aq})$ . La constante  $K_2$  de cette réaction vaut  $2,1 \times 10^6$ .

**d.** En déduire la polarité de cette pile.

**4. Conclusion**

Que se passe-t-il si l'on mélange des ions  $\text{I}^-(\text{aq})$  et  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  (à des concentrations voisines de celles de l'énoncé) ?

Qu'en est-il du mélange  $\text{I}^-(\text{aq})$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq})$  (toujours dans les conditions de l'énoncé) ?

**DONNÉES**

• Masses molaires atomiques ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :

$$M_{\text{I}} = 127 ; M_{\text{K}} = 39 ; M_{\text{Fe}} = 56 ; M_{\text{C}} = 12 ; M_{\text{N}} = 14.$$

**4** •• Préparation des ions dichromate

Les ions dichromate peuvent être préparés par électrolyse d'une solution concentrée de sulfate de chrome (III) et d'acide sulfurique entre des électrodes inattaquables. La solution a pour volume  $V = 250 \text{ mL}$  ; la concentration en ions chrome (III) est initialement de  $3,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**a.** Indiquer le sens de circulation des porteurs de charge dans le bain d'électrolyse.

**b.** À quelle électrode sont obtenus les ions dichromate ? Écrire l'équation de la réaction se produisant à l'électrode.

**c.** Expliquer pourquoi le succès de l'électrolyse est lié à une valeur élevée de la concentration en ions chrome (III) et à une bonne agitation.

**d.** À l'autre électrode, il se forme un gaz. Écrire l'équation de la réaction correspondante.

**e.** Écrire l'équation de la réaction globale de l'électrolyse.

**f.** L'intensité du courant étant maintenue à  $I = 5,0 \text{ A}$ , déterminer la concentration des ions dichromate formés après 40 minutes.

**DONNÉES**

• Couples oxydant/réducteur :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) / \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$  ;  $\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) / \text{Cr}(\text{s})$  ;  $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$

•  $F = 96\,500 \text{ C}$  ;  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$  ;  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

**5** •• Aluminium (électrolyse ignée)



L'aluminium est préparé par électrolyse ignée de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le bain électrolytique contient aussi de la cryolithe qui permet d'abaisser la température de l'électrolyse de  $2\,040 \text{ }^\circ\text{C}$ , température de fusion de l'alumine, à  $960 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La cathode est constituée par le creuset, en graphite, de la cellule d'électrolyse. Les anodes, généralement précurées, sont en carbone et sont consommées, en moyenne, en 26 jours. Dans une usine, la tension imposée à chaque cellule d'électrolyse est de  $4,0 \text{ V}$ , l'intensité est de  $200\,000 \text{ A}$  pour 175 cuves montées en série.

Les ions  $\text{O}^{2-}$  sont oxydés en dioxygène. Les ions aluminium sont réduits en aluminium métal qui tombe au fond du creuset et qui est prélevé à l'état liquide (photo ci-dessus).

**1. Procédé**

**a.** Quel est l'intérêt de baisser la température d'électrolyse ?  
**b.** Expliquer pourquoi les anodes doivent être changées régulièrement.

**2. Production et énergie**

**a.** Calculer la masse d'aluminium produite par jour pour l'ensemble de l'usine.

**b.** Calculer l'énergie électrique nécessaire à cette électrolyse en 24 h (en kWh).

**c.** La facture énergétique représente plus de 30 % des coûts de production de l'aluminium. Citer au moins 4 autres sources de coût.

**DONNÉES**

• Couples oxydant/réducteur :  $\text{Al}^{3+} / \text{Al}(\text{s})$  ;  $\text{O}_2(\text{g}) / \text{O}^{2-}$  ;  
 •  $F = 96\,500 \text{ C}$  ;  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$  ;  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

• Masse molaire atomique :  $M_{\text{Al}} = 27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**6** •• Pile zinc-oxyde de mercure

Jusqu'en 2000, ces piles étaient très utilisées dans les prothèses auditives, avant que les piles zinc-air ne soient au point. Une pile bouton au format 312 possède les caractéristiques suivantes :

- fém :  $1,40 \text{ V}$
- capacité :  $45 \text{ mAh}$
- diamètre :  $7,75 \text{ mm}$
- épaisseur :  $3,56 \text{ mm}$

- a. Le zinc métal Zn est-il une espèce réductible ? Constitue-t-il donc le pôle positif ou négatif de la pile ?
- b. Il est transformé en oxyde de zinc ZnO (s). Écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.
- c. En conséquence, l'oxyde de mercure HgO (s) est-il réduit ou oxydé ? Écrire la demi-équation d'oxydoréduction, sachant que le métal Hg se dépose.
- d. En déduire l'équation de la réaction globale de fonctionnement de la pile.
- e. En considérant que la pile est complètement déchargée en deux jours, à raison de 16 heures de fonctionnement par jour, calculer la valeur de  $I$ , intensité supposée constante du courant délivré.
- f. Calculer les quantités de zinc et d'oxyde de mercure (en grammes) contenues dans une telle pile, sachant que la décharge complète n'en consomme que 95 %.
- g. Calculer la capacité en énergie de cette pile, en Wh, puis sa capacité énergétique volumique en Wh/cm<sup>3</sup>.

**DONNÉES**

- Valeur du Faraday :  $1 \mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}$
- Masses molaires atomiques :  $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $M_{\text{Hg}} = 200,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

**7** **La pile à combustible**

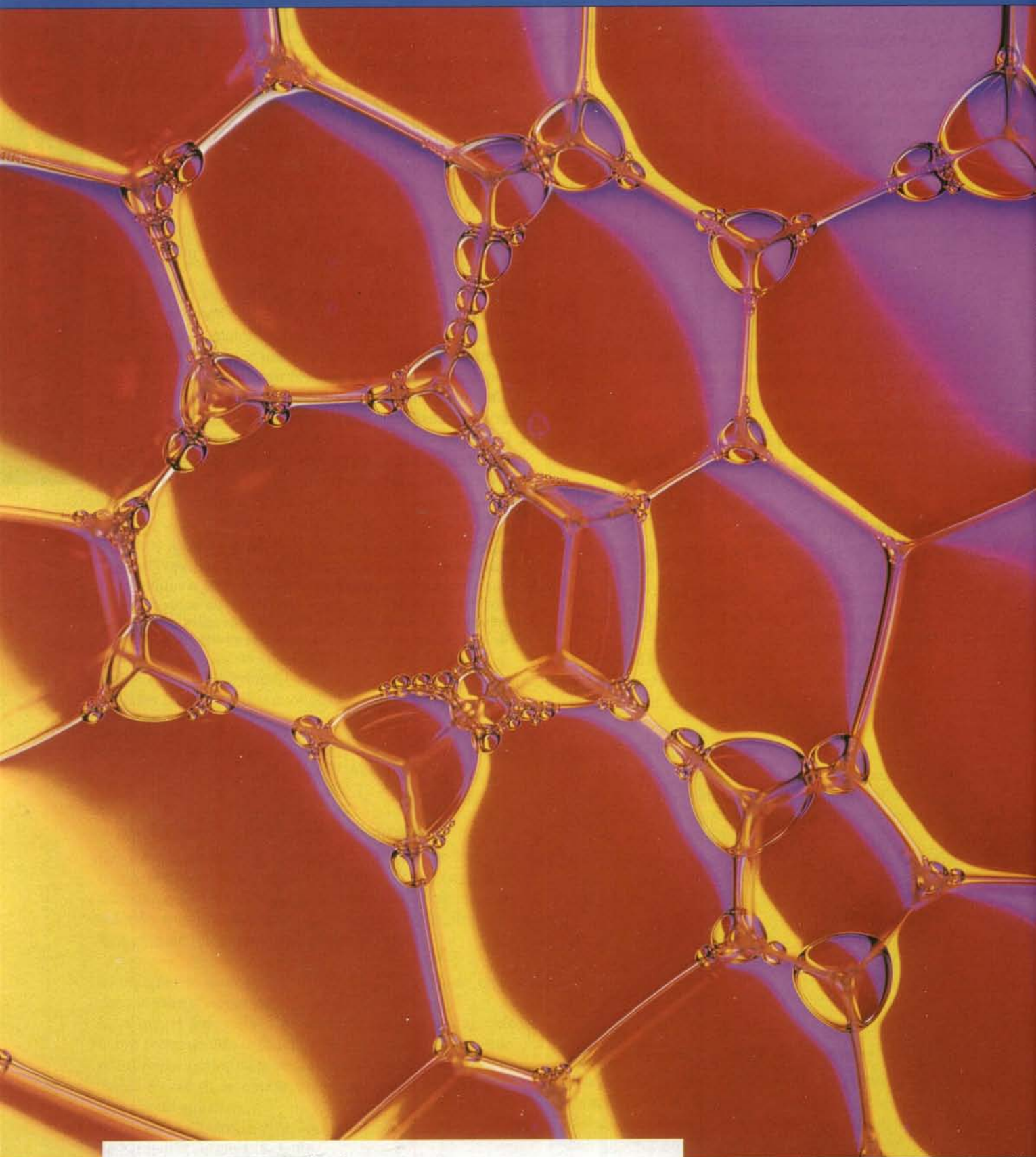
Une pile à combustible utilise les réactifs gazeux H<sub>2</sub> (dihydrogène) et O<sub>2</sub> (dioxygène).

- a. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction relatives à chacune de ces espèces. En déduire la réaction globale de fonctionnement de cette pile.

- b. Pourquoi n'est-il pas nécessaire dans une pile d'avoir initialement les quatre espèces intervenant dans les deux couples d'oxydoréduction mis en jeu ?
- c. Quel type d'électrode doit-on utiliser pour une telle pile ?
- d. Préciser la polarité de cette pile.
- e. Quelle quantité de chacun des gaz réactifs (en nombre de moles, masse et volume à 298 K et sous 1 bar) est nécessaire au fonctionnement de la pile pendant une durée  $\Delta t = 30 \text{ min}$  si elle délivre un courant d'intensité constante  $I = 1,7 \text{ A}$  ?
- f. La fém est dans ces conditions de 0,5 V. Combien de piles de ce type faut-il assembler en série pour atteindre une puissance de 5 W ?
- g. Le dihydrogène gazeux peut s'obtenir par reformage du méthanol. Écrire l'équation de cette transformation. Si l'on suppose que cette transformation est totale, quelles quantités (en moles) de méthanol et d'eau sont nécessaires pour le fonctionnement décrit en e ?
- h. Le dioxygène, quant à lui, provient de l'air. Quel volume d'air est nécessaire au fonctionnement décrit en e ?
- i. En réalité, la réaction entre O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> est très lente. Pour l'accélérer, on dépose par exemple du platine en surface des électrodes. Quel est son rôle ?

**DONNÉES**

- Valeur du Faraday :  $1 \mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}$
- Couples d'oxydoréduction : H<sup>+</sup> (aq) / H<sub>2</sub> (g) et O<sub>2</sub> (g) / H<sub>2</sub>O
- Le volume molaire d'un gaz à 298 K et sous 1 bar est de 24 L · mol<sup>-1</sup>
- Masses molaires atomiques :  $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Le reformage permet de transformer un composé par action de l'eau en dihydrogène et dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> (le tout en phase gaz)
- L'air est composé de 20 % de dioxygène pour 80 % de diazote.



Effet lumineux sur des bulles de savon.  
La préparation d'un savon, à partir d'une huile, est une transformation  
que vous devez connaître.

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

## **SOMMAIRE**

<b>Chapitre 14 : Les réactions d'estérification et d'hydrolyse.....</b>	<b>247</b>
<b>Chapitre 15 : L'état d'équilibre commun aux réactions d'estérification et d'hydrolyse .....</b>	<b>263</b>
<b>Chapitre 16 : Contrôle de l'évolution de systèmes chimiques par changement de réactif .....</b>	<b>283</b>
<b>Chapitre 17 : Contrôle de l'évolution de systèmes chimiques. La catalyse .....</b>	<b>305</b>

## SAVOIRS

- Un **alcool** est un composé organique dont la molécule comporte le groupe caractéristique **hydroxyle -OH** lié à un atome de carbone portant 4 liaisons simples.
- Un **acide carboxylique** est un composé organique dont la molécule comporte le groupe caractéristique **carboxyle -COOH**.
- La vitesse de réaction croît quand la **température** augmente.

- Une transformation non totale conduit à un **état d'équilibre** caractérisé par l'invariance de sa composition.
- Le **taux d'avancement final** d'une réaction est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal.
- Le **sens d'évolution spontanée** d'un système est celui au cours duquel la valeur du quotient de réaction  $Q_r$  tend vers celle de la constante d'équilibre  $K$ .

## SAVOIR-FAIRE

### EXPÉRIMENTAUX

- Le **titrage d'une solution acide** s'effectue par addition progressive d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium jusqu'à l'obtention de l'équivalence, déterminée par suivi pH-métrique ou par le virage d'un indicateur coloré.
- Le **chauffage à reflux** est le chauffage à ébullition d'un mélange réactionnel avec condensation des vapeurs émises à l'aide d'un réfrigérant ascendant.
- La séparation de deux liquides non miscibles s'effectue dans une **ampoule à décanter**.
- La filtration sur **büchner** est une filtration sous vide partiel permettant de séparer un solide d'un liquide.
- La **distillation fractionnée** permet de séparer des liquides en fonction de leur température d'ébullition.
- La **chromatographie sur couche mince (CCM)** permet de séparer les constituants d'un mélange et de les identifier.

### THÉORIQUES

- Connaître l'influence des **facteurs cinétiques** sur la vitesse de réaction.
- Savoir dresser le tableau décrivant **l'évolution d'un système chimique** au cours d'une transformation en fonction de l'**avancement**  $x$ .
- Savoir interpréter les courbes décrivant l'évolution de l'avancement au cours du temps.
- Connaître la définition de l'**équivalence** au cours d'un titrage.
- Reconnaître les différentes **familles** de composés organiques : alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques.
- Connaître les familles de composés obtenus par **oxydation ménagée d'un alcool** et savoir les caractériser.
- Connaître l'influence de la chaîne carbonée et du groupe caractéristique sur les **propriétés physiques**.
- Savoir que les transformations acido-basiques sont extrêmement **rapides**.

# Les réactions d'estérification et d'hydrolyse



Voilier de Florence Arthaud.

Les polyesters abondamment utilisés pour construire des bateaux de plaisance sont des macromolécules dans lesquelles le groupe caractéristique ester se répète un très grand nombre de fois.

► **Qu'est-ce qu'un ester ?**

## OBJECTIFS

- Reconnaître le groupe caractéristique d'un ester ou d'un anhydride d'acide.
- Retrouver l'acide carboxylique et l'alcool correspondant à un ester.
- Écrire l'équation des réactions d'estérification et d'hydrolyse d'un ester.

## PLAN DU COURS

- 1 Nouveaux groupes caractéristiques
- 2 Formation d'un ester à partir d'un acide et d'un alcool
- 3 Hydrolyse d'un ester
- 4 État d'équilibre résultant de l'estérification ou de l'hydrolyse d'un ester

## Les esters constituent une nouvelle famille de composés organiques. Comment les prépare-t-on ?

### ACTIVITÉ 1

#### Reconnaître un nouveau groupe caractéristique, le groupe ester

■ Un ester est le produit de la combinaison d'un acide carboxylique R-COOH et d'un alcool R'-OH avec élimination d'eau.

- ▶ **1.** Donner la formule semi-développée d'un ester sachant que la molécule d'eau se forme aux dépens des groupes caractéristiques de l'acide carboxylique et de l'alcool.
- ▶ **2.** En déduire la formule développée du groupe caractéristique d'un ester.
- ▶ **3.** À l'aide de modèles moléculaires ou d'un logiciel de simulation, construire les molécules d'esters répondant à la formule brute  $C_4H_8O_2$  (fig. 1).
- ▶ **4.** Reconnaître l'acide carboxylique et l'alcool dont dérive chacun des esters précédents.

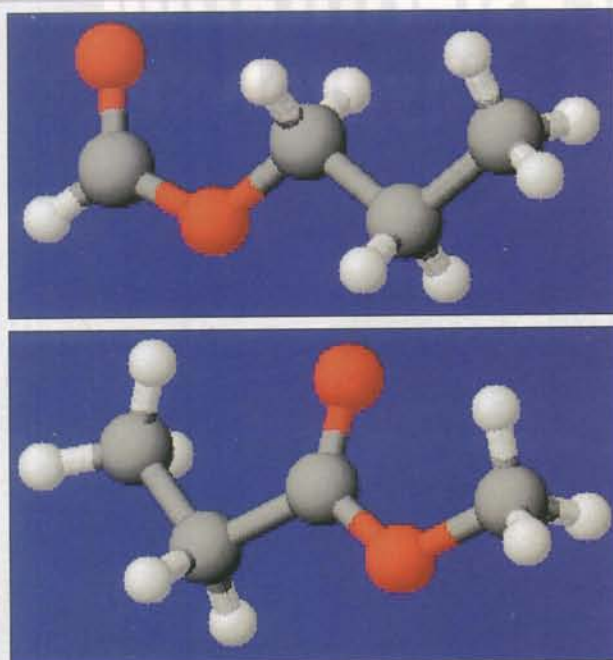


Fig. 1 Vues d'écran d'ordinateur avec modèle moléculaire de deux esters isomères ( $C_4H_8O_2$ ).

### ACTIVITÉ 2

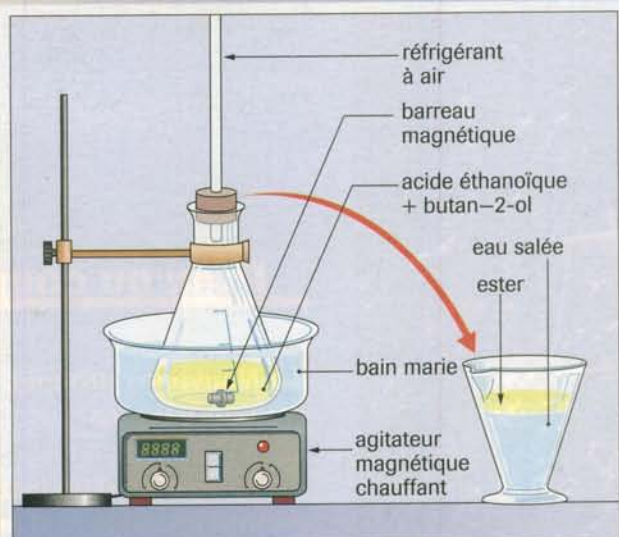


Fig. 2 Préparation rapide d'un ester.

#### Préparation rapide d'un ester

- Dans un erlenmeyer, placer quelques mL d'acide éthanoïque et quelques mL de butan-2-ol.
  - Ajouter avec précaution quelques gouttes d'acide sulfurique et, après avoir bouché à l'aide d'un bouchon muni d'un réfrigérant à air, porter au bain-marie vers  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (fig. 2).
  - Après une dizaine de minutes, verser dans un verre à pied contenant de l'eau salée.
- ▶ **Qu'observe-t-on ?**

#### CHIMIE ET VIE PRATIQUE

- **Conservation de l'aspirine :** l'aspirine est un ester de formule  $CH_3\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ . Elle doit être conservée à l'abri de l'humidité pour éviter son hydrolyse.

#### L'ÉNIGME DU CHAPITRE

**Alors que le butan-2-ol et l'acide éthanoïque sont tous les deux solubles dans l'eau, l'ester résultant de leur réaction est insoluble dans l'eau. Pourquoi ?**

## 1.1. Rappels sur les groupes caractéristiques

## A Définitions et exemples

## • Définitions

Une molécule organique comporte un squelette carboné et éventuellement un ou des groupes caractéristiques.

Un **groupe caractéristique** est un groupe d'atomes qui confère des propriétés spécifiques aux molécules qui le possèdent.

Les molécules possédant le même groupe caractéristique constituent une **famille** de composés organiques.

## ■ EXEMPLES

– En classe de Première ont été rencontrées, entre autres, la famille des **alcools**, qui possède le groupe caractéristique hydroxyle **OH**, et la famille des **acides carboxyliques**, possédant le groupe caractéristique carboxyle **COOH** (fig. 1).

– Le groupe caractéristique carbonyle **C=O** se rencontre dans deux familles de composés : les **aldéhydes** **R-CHO** et les **cétones** **R-CO-R'** (fig. 2 et 3).

## B Les classes d'alcool

On distingue trois classes d'alcools (fig. 4) selon la nature de leurs produits d'oxydation ménagée.

• Les alcools **primaires**, de formule **R-CH<sub>2</sub>OH**, sont oxydés en aldéhydes et en acides carboxyliques.

• Les alcools **secondaires**, de formule **R-CHOH-R'**, sont oxydés en cétones.

• Les alcools **tertiaires**, de formule **RR'R''-C-OH**, ne subissent pas d'oxydation ménagée.

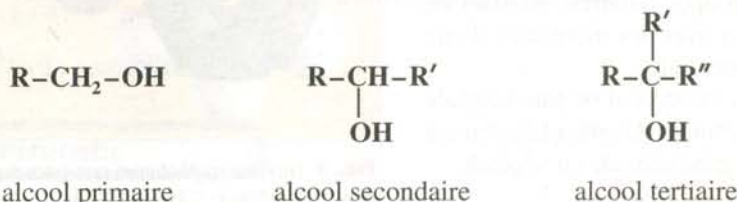
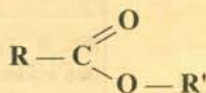


FIG. 4 Les trois classes d'alcools.

## 1.2. Le groupe caractéristique ester

## A Formule générale et groupe caractéristique

Un ester a pour formule générale **R-COO-R'** dont la structure est :



Dans cette formule, **R'** représente obligatoirement une chaîne carbonée tandis que **R** peut être une chaîne carbonée ou un atome d'hydrogène.

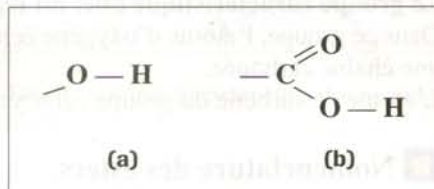


FIG. 1 Groupes caractéristiques :

- (a) groupe hydroxyle (famille des alcools),
- (b) groupe carboxyle (famille des acides carboxyliques).

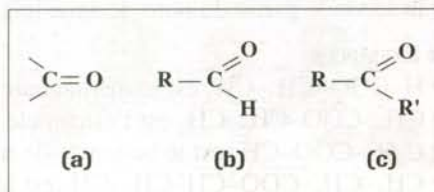


FIG. 2 Le groupe carbonyle (a) est commun :

- aux aldéhydes (b)
- et aux cétones (c).

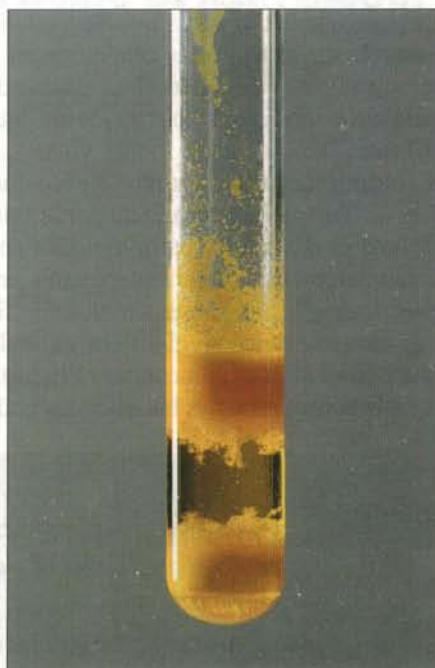


FIG. 3 Les dérivés carbonyles se caractérisent par le précipité jaune orangé qu'ils forment avec la 2,4-DNPH.

On passe de la formule d'un acide carboxylique  $R-COOH$  à celle d'un ester en remplaçant l'atome d'hydrogène du groupe carboxyle par une chaîne carbonée  $R'$ .

Le **groupe caractéristique** ester est représenté à la figure 5. Dans ce groupe, l'atome d'oxygène échangeant des liaisons simples est lié à une chaîne carbonée. L'atome de carbone du groupe caractéristique a une structure plane.

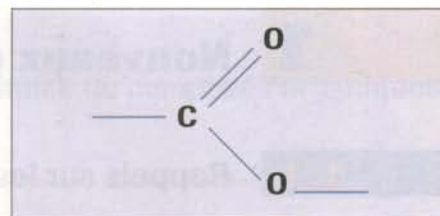


Fig. 5 Groupe caractéristique ester.

### B Nomenclature des esters

On peut aisément reconnaître, dans la formule d'un ester, un groupe qui provient d'un acide  $R-COOH$  et un groupe qui provient d'un alcool  $R'-OH$ . Le nom d'un ester comporte, de ce fait, deux parties :

- la première désigne le « reste » acide en remplaçant, dans le nom de l'acide, la terminaison *oïque* par le suffixe *oate*,
- la seconde partie du nom désigne le groupe alkyle issu de l'alcool.

#### EXEMPLES

- $H-COO-CH_2-CH_3$  est le méthanoate d'éthyle ou formiate d'éthyle.
- $CH_3-COO-CH_2-CH_3$  est l'éthanoate d'éthyle ou acétate d'éthyle (fig. 6).
- $C_6H_5-COO-CH_3$  est le benzoate de méthyle (fig. 7).
- $CH_3-CH_2-COO-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_2-CH_3$  est le propanoate de 1-méthylpropyle.

► Voir exercices nos 6 à 10, page 259

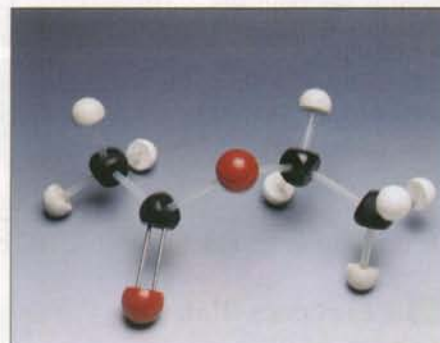


Fig. 6 Modèle moléculaire éclaté de l'éthanoate d'éthyle.

### C Propriétés des esters

Les esters sont des corps liquides, relativement volatils, possédant une odeur caractéristique fruitée et généralement insolubles dans l'eau. Ces propriétés les distinguent des alcools et des acides carboxyliques, dont ils dérivent, puisque ceux-ci sont (tout au moins pour les premiers termes) des composés solubles dans l'eau et moins volatils. Cela signifie que leur température d'ébullition normale est plus élevée que celle des esters (fig. 8).

Ces différences s'interprètent par le fait que les groupes caractéristiques des alcools et des acides carboxyliques sont des groupes polaires, donnant de fortes interactions intermoléculaires entre eux et avec les molécules d'eau avec lesquelles ils présentent des similitudes structurales.

Les esters se rencontrent à l'état naturel dans des essences d'origine végétale que l'on utilise notamment dans l'industrie des parfums ; ils entrent également dans la constitution des huiles et des graisses d'origine animale ou végétale.

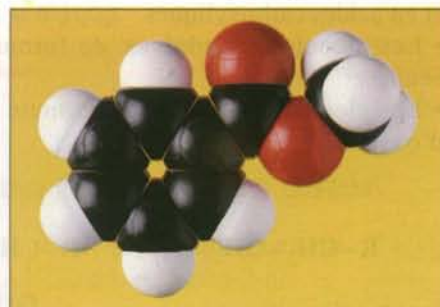
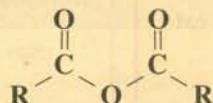


Fig. 7 Modèle moléculaire compact du benzoate de méthyle  $C_6H_5-COO-CH_3$ .

## 1.3. Le groupe caractéristique anhydride d'acide

### A Formule générale et groupe caractéristique

Un anhydride d'acide a pour formule générale  $R-CO-O-CO-R$ . Sa structure est :

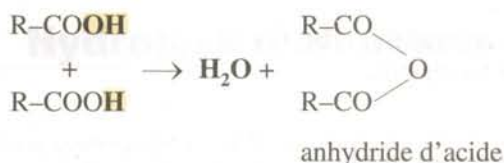


Le **groupe caractéristique** anhydride d'acide est représenté à la figure 9.

On passe de la formule d'un acide carboxylique  $R-COOH$  à celle d'un anhydride d'acide en éliminant une molécule d'eau  $H_2O$  entre deux molécules d'acide carboxylique.

$H-COOH$ $E = 100,5^\circ C$	$CH_3-OH$ $E = 64,7^\circ C$	$H-COOCH_3$ $E = 31,5^\circ C$
	$C_2H_5-OH$ $E = 78,5^\circ C$	$H-COOC_2H_5$ $E = 54,3^\circ C$
$CH_3-COOH$ $E = 118^\circ C$	$CH_3-OH$ $E = 64,7^\circ C$	$CH_3-COOCH_3$ $E = 57^\circ C$
	$C_2H_5-OH$ $E = 78,5^\circ C$	$CH_3-COOC_2H_5$ $E = 77,2^\circ C$

Fig. 8 Températures d'ébullition normale des acides carboxyliques, des alcools et des esters dérivés pour les premiers termes de ces familles. Ces esters ont des températures d'ébullition plus basses que les alcools et les acides bien que leur masse molaire soit plus grande.



## B Nomenclature des anhydrides d'acide

On nomme un anhydride d'acide en remplaçant, dans le nom de l'acide dont il dérive, le terme *acide* par *anhydride* ; ainsi  $\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3$  est l'anhydride éthanoïque (ou anhydride acétique) (fig. 10).

## C Propriétés des anhydrides d'acide

Les anhydrides d'acide sont des composés très réactifs ; ils sont en particulier très sensibles à l'action de l'eau avec laquelle ils réagissent, parfois violemment, pour régénérer l'acide carboxylique à partir duquel ils ont été obtenus par déshydratation :

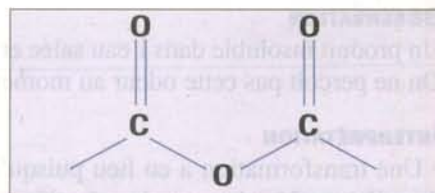
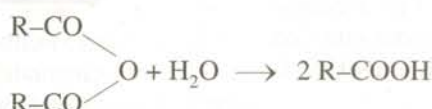


Fig. 9 Groupe caractéristique anhydride d'acide.

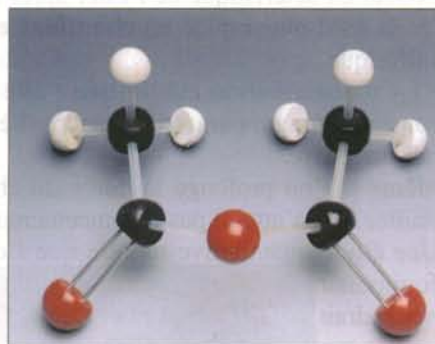


Fig. 10 Modèle moléculaire éclaté de l'anhydride éthanoïque.

# 2 Formation d'un ester à partir d'un acide et d'un alcool

La réaction entre un acide carboxylique et un alcool engendre un ester, on lui donne le nom de **réaction d'estérification**.

## 2.1. Mise en évidence de la réaction d'estérification

### A Étude expérimentale

#### EXPÉRIENCE

- Dans un erlenmeyer, introduire 10 mL d'acide éthanoïque et 10 mL de butan-2-ol.
- Ajouter, avec les précautions d'usage, quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.
- Fermer par un réfrigérant à air et porter au bain-marie à 80 °C pendant une dizaine de minutes (fig. 11a).
- Verser alors le contenu de l'erlenmeyer dans un verre à pied contenant de l'eau salée (fig. 11b).

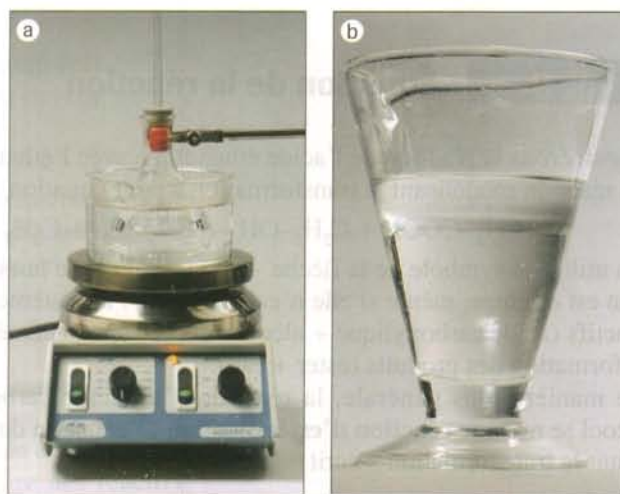
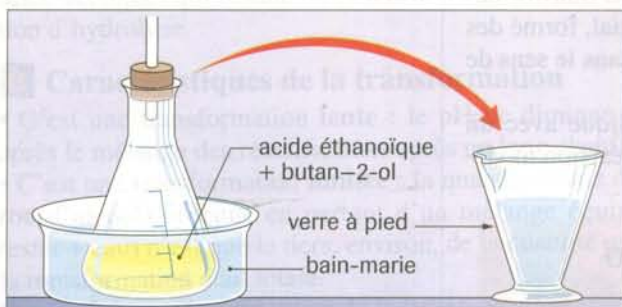


Fig. 11 a. Réaction d'estérification (acide éthanoïque + butan-2-ol). b. Apparition de l'ester au-dessus de l'eau.

**OBSERVATION**

Un produit insoluble dans l'eau salée et d'odeur fruitée est apparu (fig. 11b). On ne perçoit pas cette odeur au moment où l'on mélange les réactifs.

**INTERPRÉTATION**

• Une transformation a eu lieu puisqu'elle conduit à un **produit insoluble** dans l'eau salée alors que les réactifs y sont solubles. Cette propriété permet de séparer le produit obtenu par décantation ; il s'agit bien d'un **ester** comme le montre son odeur fruitée caractéristique.

• La transformation est **lente** : elle n'est pas immédiate car on ne perçoit pas l'odeur caractéristique de l'ester après avoir réalisé le mélange des réactifs. On la rend plus rapide en **chauffant** et en utilisant un **catalyseur**, l'acide sulfurique.

• La transformation est **limitée** : elle n'est pas totale comme on peut le constater en comparant la quantité d'ester formé à la quantité des réactifs mis en œuvre.

Même si l'on prolonge la durée du chauffage, la transformation demeure limitée. On n'atteint pas l'avancement maximal.

Une étude quantitative montre que l'on obtient, en partant d'un mélange équimolaire des deux réactifs, environ 60 % de la quantité d'ester que l'on obtiendrait si la réaction était totale. On dit alors que le **rendement** de la transformation est égal à 60 %.

**B Rendement de la transformation**

**Le rendement d'une transformation chimique est le rapport entre la quantité de produit effectivement obtenue et la quantité maximale attendue (c'est-à-dire la quantité que l'on obtiendrait si la transformation était totale).**

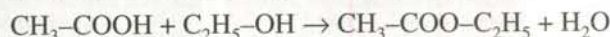
Comme la quantité maximale attendue correspond à la disparition totale du réactif limitant, le rendement est au plus égal au taux de transformation du réactif limitant. Dans l'expérience précédente, le rendement de la transformation est de 60 % : cela signifie qu'en partant d'un système initial formé par 1,0 mol d'acide éthanóique et 1,0 mol de butan-2-ol, on obtient un système final composé de 0,6 mol d'ester, 0,6 mol d'eau, 0,4 mol d'acide éthanóique et 0,4 mol de butan-2-ol (fig. 12).

Dans les mêmes conditions (mélange équimolaire des réactifs), le rendement atteint 67 % pour l'estérification d'un alcool primaire ; il n'est que d'environ 5,0 % pour celle d'un alcool tertiaire.

**2. 2. Équation de la réaction**

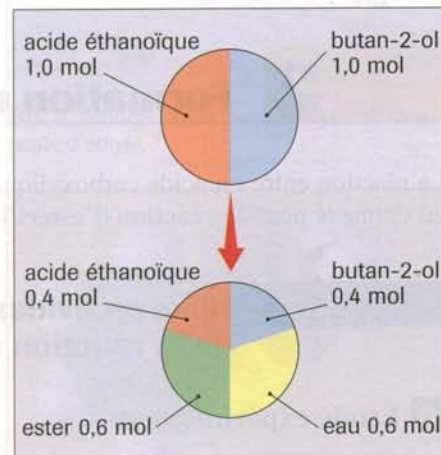
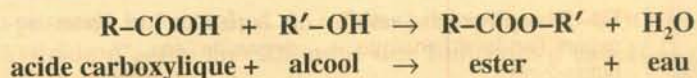
Considérons la réaction de l'acide éthanóique avec l'éthanol.

La réaction modélisant la transformation a pour équation :



On utilise le symbole de la flèche  $\rightarrow$  pour traduire le fait que la transformation est orientée, même si elle n'est pas totale : le système initial, formé des réactifs (acide carboxylique + alcool), évolue spontanément dans le sens de la formation des produits (ester + eau).

De manière plus générale, la réaction d'un acide carboxylique avec un alcool se nomme **réaction d'estérification** ; l'équation de la réaction modélisant la transformation s'écrit :



**FIG. 12** Représentation schématique de la transformation.

► Voir exercices nos 13, 16, 17, 19 à 22, 24, pages 260 à 262

### 3 Hydrolyse d'un ester

Si la transformation correspondant à la réaction d'estérification n'est pas totale, c'est parce qu'elle est limitée par la réaction inverse au cours de laquelle l'ester réagit avec l'eau. La réaction d'un ester avec l'eau est la réaction d'hydrolyse de l'ester.

#### 3. 1. Mise en évidence de la réaction d'hydrolyse

##### A Étude expérimentale

##### EXPÉRIENCE

- Dans un petit ballon contenant 10 mL d'eau distillée, verser 10 mL d'éthanoate d'éthyle.
- Après avoir agité fortement, déterminer le pH (au papier indicateur de pH).
- Après avoir adapté un réfrigérant vertical, porter une heure à reflux à l'aide d'un chauffe-ballon (fig. 13).
- Après refroidissement, déterminer à nouveau le pH.

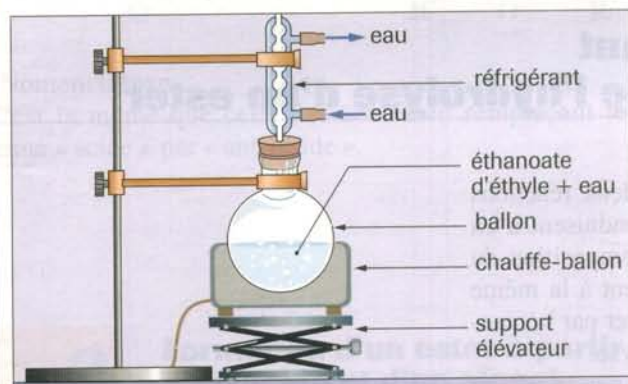


Fig. 13 Hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle. On chauffe à reflux pendant environ une heure.

##### OBSERVATION

Avant le chauffage, on observe un pH voisin de la neutralité ( $\text{pH} \approx 7$ ). Après chauffage, puis refroidissement, on constate qu'il est devenu nettement inférieur à sa valeur initiale ( $\text{pH} \approx 5$ ).

##### INTERPRÉTATION

La diminution du pH traduit l'apparition d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Une transformation a donc eu lieu qui a engendré un acide. Cet acide est l'acide éthanoïque (ou acide acétique) qui résulte de la réaction de l'ester avec l'eau selon la réaction d'hydrolyse.

##### B Caractéristiques de la transformation

- C'est une transformation **lente** : le pH ne diminue pas immédiatement après le mélange des réactifs, mais après un long chauffage.
  - C'est une transformation **limitée** : la quantité finale d'acide carboxylique (ou d'alcool) obtenue en partant d'un mélange équimolaire des réactifs (ester + eau) n'est que le tiers, environ, de la quantité que l'on obtiendrait si la transformation était totale.
- On dit alors que le rendement de la transformation est d'environ 33 %.

Le rendement atteint 40 % pour l'hydrolyse d'un ester d'alcool secondaire par une quantité stœchiométrique d'eau et 95 % dans le cas d'un ester d'alcool tertiaire.

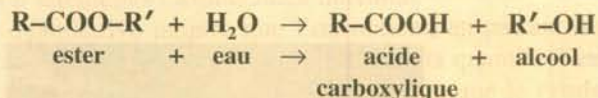
### 3.2. Équation de la réaction

La transformation effectuée lors de l'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle peut être modélisée par une réaction dont l'équation s'écrit :



On utilise le symbole de la flèche pour traduire le fait que la transformation est orientée, même si elle n'est pas totale : le système initial, formé des réactifs (ester + eau), évolue spontanément dans le sens de la formation des produits (acide carboxylique + alcool).

De manière plus générale, la réaction d'hydrolyse d'un ester a pour équation :



► Voir exercices nos 11, 12, 14, 18, 23  
pages 260 à 262

## 4 État d'équilibre résultant de l'estérification ou de l'hydrolyse d'un ester

Estérification et hydrolyse d'un ester apparaissent comme deux réactions inverses l'une de l'autre. Se limitant mutuellement, elles conduisent à un **état d'équilibre**. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, la composition du système n'évolue plus, mais les deux réactions se poursuivent à la même vitesse : durant une durée déterminée, il se forme autant d'ester par la réaction d'estérification qu'il s'en détruit par la réaction d'hydrolyse.

L'état d'équilibre qui en résulte peut donc être représenté par la **même équation**, que l'on écrira avec le **signe =** pour bien indiquer que la réaction peut avoir lieu dans les deux sens. On écrira donc :

soit **acide carboxylique + alcool = ester + eau**

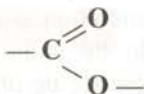
soit **ester + eau = acide carboxylique + alcool**

selon le choix des réactifs, puisqu'on les écrit conventionnellement à gauche.

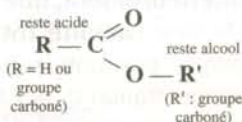
## 1 Nouveaux groupes caractéristiques

### ■ Famille des esters

#### • Groupe caractéristique



#### • Formule générale



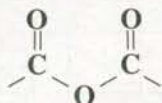
#### • Nomenclature

– La première partie du nom désigne le « reste » acide auquel on ajoute la terminaison *oate* après avoir supprimé le terme « acide ».

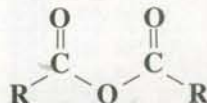
– La seconde partie désigne le nom de la chaîne carbonée correspondant au « reste » alcool.

### ■ Famille des anhydrides d'acide

#### • Groupe caractéristique



#### • Formule générale

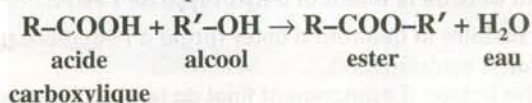


#### • Nomenclature

C'est la même que celle des acides en remplaçant le terme « acide » par « anhydride ».

## 2 Formation d'un ester à partir d'un acide et d'un alcool

■ La réaction d'estérification est associée à une transformation **lente et limitée** au cours de laquelle un acide réagit avec un alcool pour conduire à un ester et à de l'eau :



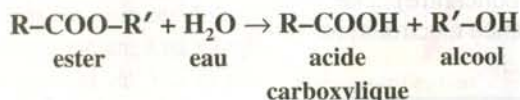
■ On réalise cette transformation par chauffage à reflux en présence d'un catalyseur (ions  $\text{H}^+$ ).

■ Pour un mélange équimolaire des réactifs, le rendement à l'équilibre est de :

- 67 % pour un alcool primaire
- 60 % pour un alcool secondaire
- 5,0 % pour un alcool tertiaire.

## 3 Hydrolyse d'un ester

■ La réaction d'hydrolyse d'un ester est associée à une transformation **lente et limitée** au cours de laquelle un ester réagit avec l'eau pour conduire à un acide carboxylique et à un alcool :

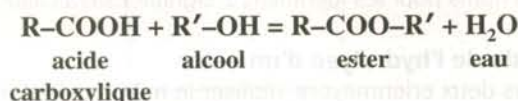


■ Pour un mélange équimolaire des réactifs, le rendement à l'équilibre est de :

- 33 % pour un ester d'alcool primaire
- 40 % pour un ester d'alcool secondaire
- 95 % pour un ester d'alcool tertiaire.

## 4 État d'équilibre résultant de l'estérification ou de l'hydrolyse d'un ester

■ Les réactions d'estérification et d'hydrolyse d'un ester sont **inverses** l'une de l'autre. Elles conduisent à un état d'équilibre représenté par l'équation :



### Mots-clés

- Ester
- Estérification
- Anhydride d'acide
- Hydrolyse d'un ester

► Voir lexique page 348

## État d'équilibre commun aux réactions d'estérification et d'hydrolyse

Un titrage acido-basique permet de déterminer la composition du système dans l'état d'équilibre atteint lors d'une estérification ou lors de l'hydrolyse d'un ester.

### MATÉRIEL

- Burette graduée.
- Pipettes graduées.
- Erlenmeyers.
- Solution titrée d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Phénolphaléine.
- Acide éthanoïque pur (glacial).
- Éthanoate d'isoamyle.
- Alcool isoamylique ou 3-méthylbutan-1-ol.
- Acide paratoluènesulfonique (ou, à défaut, acide sulfurique concentré).
- Balance électronique.

### Manipulation

**OBJECTIF :** Montrer que l'on obtient le même état d'équilibre en partant d'un mélange équimolaire soit d'acide et d'alcool, soit d'ester et d'eau.

#### 1. Étude de l'estérification

■ Dans deux erlenmeyers, réaliser le même mélange suivant :

- 3,15 mL d'acide éthanoïque pur ( $5,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$ )
- 6,00 mL de 3-méthylbutan-1-ol ( $5,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$ )
- 1,25 g d'acide paratoluènesulfonique (catalyseur).

■ Boucher hermétiquement, agiter pour obtenir l'homogénéité et abandonner une ou deux semaines dans un placard après avoir étiqueté les fioles  $E_1$  et  $E_2$  (avec un numéro ou des noms pour les identifier ;  $E$  signifie *estérification*).

#### 2. Étude de l'hydrolyse d'un ester

■ Dans deux erlenmeyers, réaliser le même mélange suivant :

- 8,2 mL d'acétate d'isoamyle (éthanoate de 3-méthylbutyle) ( $5,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$ )
- 1,0 mL d'eau ( $5,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$ )
- 1,25 g d'acide paratoluènesulfonique.

■ Boucher hermétiquement et agiter ; comme il se forme deux phases, on agitera de temps à autre au cours de la séance, puis on abandonnera une ou deux semaines dans un placard après avoir étiqueté les fioles  $H_1$  et  $H_2$  (avec un numéro ou des noms ;  $H$  signifie *hydrolyse*).

#### 3. Titrages

■ Les titrages relatifs à l'état final seront effectués ultérieurement, une puis deux semaines plus tard.

On titre l'**acidité totale** contenue dans chaque erlenmeyer par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_b = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en présence de phénolphaléine, après avoir dilué dans de l'eau glacée pour obtenir environ 100 mL de solution.

■ Pour déterminer l'acidité initiale, on réalise un mélange  $E_0$  (pour l'estérification) et  $H_0$  (pour l'hydrolyse) que l'on titre sur-le-champ selon la méthode exposée ci-dessus.

■ Noter les résultats de ces titrages et compléter le tableau suivant.

Mélange titré	$E_0$	$E_1$	$E_2$	$H_0$	$H_1$	$H_2$
Date	0			0		
Volume de soude versé (mL)						
Acidité totale $n_a$						
Quantité d'acide éthanoïque restant ou apparu	$n_0 = \dots$			0		

### QUESTIONS

1. Écrire l'équation de la réaction étudiée.
2. Pourquoi dilue-t-on à l'eau glacée avant de procéder au titrage ?
3. Observe-t-on la même acidité totale dans les mélanges  $E_1$  et  $H_1$  d'une part, et dans les mélanges  $E_2$  et  $H_2$  d'autre part ? Que peut-on en conclure ?
4. À partir des acidités totales initiale et finale, calculer l'avancement final de la réaction d'estérification et l'avancement final de la réaction d'hydrolyse de l'ester.
5. En déduire la quantité d'ester formé à l'équilibre par la réaction d'estérification. Calculer le taux d'avancement final de la réaction d'estérification.
6. Calculer de même le taux d'avancement final de la réaction d'hydrolyse de l'ester. Donner votre conclusion.

## Le Diester, un ester utilisé comme carburant

Le groupe caractéristique ester se rencontre aussi bien dans des parfums que dans des biocarburants comme le Diester.

DOC

### Un biocarburant : le Diester

Diester est un acronyme provenant de la contraction de Diesel et ester.



FIG. 1 Plant de colza.

Il est produit à partir de l'huile de colza, résultant de la trituration des graines de ce végétal (fig. 1). L'huile, qui est principalement un triester du glycérol et de l'acide oléique, subit une transestérification par action du méthanol; cette transformation peut être schématisée de la façon suivante :

90 % d'huile + 10 % de méthanol →

90 % de diester + 10 % de glycérol



FIG. 2 Véhicule fonctionnant au colza !

Les caractéristiques du Diester (qui est en fait un monoester méthylique) sont très proches de celles du gazole, de sorte qu'il peut être utilisé dans les voitures de tourisme mélangé au gazole à hauteur de 5 % et jusqu'à 50 % dans des moteurs plus puissants (fig. 2).

L'ester d'huile de colza est plus respectueux de l'environnement que le gazole seul, puisqu'il émet sensiblement moins de fumées et ne contient pratiquement pas de soufre. Ce biocarburant (fig. 3) peut contribuer à réduire la pollution urbaine. Mais le principal obstacle à sa généralisation est son coût qui ne peut le rendre compétitif sans subvention.

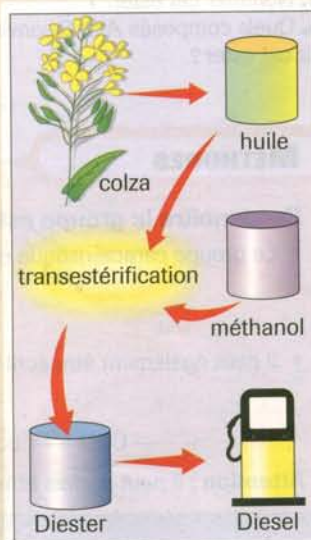


FIG. 3 Préparation industrielle du Diester.

### ► QUESTIONS

On admettra que l'huile de colza est constituée uniquement de trioléate de glycéryle. Ce dernier est le triester du glycérol ( $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ ) et de l'acide oléique de formule  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$ .

1. Donner la formule semi-développée du trioléate de glycéryle en matérialisant les chaînes carbonées issues des 3 « restes » acides par  $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{33}$ .
2. Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de ce triester.
3. Si, dans la réaction d'hydrolyse, on remplace les molécules d'eau par des molécules de méthanol, on réalise la réaction de transestérification conduisant au glycérol et au Diester. Donner l'équation de cette réaction.
4. Montrer que les pourcentages (en masse) donnés dans ce document correspondent à des réactifs en proportions stœchiométriques (à 0,2 % près).

#### DONNÉES

• Masses atomiques molaires (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  $M_{\text{H}} = 1,0$ ;  $M_{\text{C}} = 12$ ;  $M_{\text{O}} = 16$ .

## ÉNONCÉ

- Quel est, parmi les composés suivants, celui qui est un ester :  
 (a)  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}(\text{CH}_3)_2$  ;  
 (b)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-CO-CH}_3$  ;  
 (c)  $\text{HO-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  ?
- En donner une formule semi-développée mettant en évidence le groupe caractéristique.
- Nommer cet ester.
- Quels composés *A* et *B* convient-il de faire réagir pour obtenir cet ester ?

En donner la formule semi-développée et les nommer.

5. Écrire l'équation de la réaction correspondante et préciser ses caractéristiques.

6. Par chauffage d'un mélange de 2,0 mol de *A* avec 4,0 mol de *B*, on a obtenu 159 g d'ester.

Calculer le rendement de cette préparation.

## DONNÉES

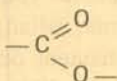
• Masses atomiques molaires (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :

$$M_{\text{H}} = 1,0; M_{\text{C}} = 12; M_{\text{O}} = 16.$$

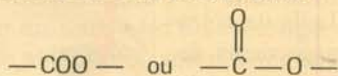
## MÉTHODES

## Reconnaître le groupe ester

- Le groupe caractéristique ester est :



- Il peut également être écrit sous la forme :



**Attention :** il peut parfois être écrit —OCO—

## Déterminer l'acide et l'alcool permettant de préparer un ester et le nommer

- La chaîne liée à l'atome de carbone du groupe ester provient de l'acide.

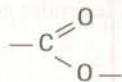
La chaîne liée à l'atome d'oxygène provient de l'alcool.

Cela permet d'écrire les formules de l'acide et de l'alcool correspondants.

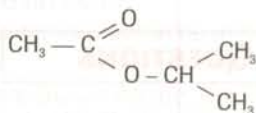
- Pour nommer l'ester, prendre le nom de l'acide, remplacer *oïque* par *oate* et ajouter le nom du groupe alkyle lié à l'oxygène.

## SOLUTION

- Le composé (b) est un ester ; il possède le groupe caractéristique :



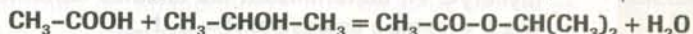
- Sa formule semi-développée s'écrit :



- Cet ester est l'éthanoate de méthyléthyle (ou acétate d'isopropyle).

- Pour préparer l'éthanoate de méthyléthyle, il faut faire réagir l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  avec le propan-2-ol  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ .

- La réaction correspondante est la réaction d'estérification ; son équation s'écrit :



L'estérification est une transformation **lente** et **limitée** qui conduit à un **état d'équilibre**.

- Si la transformation était totale, elle conduirait à une quantité de matière d'ester égale à la quantité de matière du réactif limitant ; soit  $n_{\text{max}} = 2,0$  mol.

La masse molaire de l'ester, de formule brute  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ , est :

$$M = 5 \times 12 + 10 \times 1,0 + 2 \times 16 = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La quantité d'ester effectivement obtenue est :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{159}{102} = 1,56 \text{ mol}$$

Le rendement de la préparation est donc :

$$\eta = \frac{n}{n_{\text{max}}} = \frac{1,56}{2} = 0,78, \text{ soit } \eta = 78 \%$$

## COMMENTAIRES

**Attention :** ici, la formule de l'ester n'est pas écrite dans le sens habituel.

Le groupe se nomme méthyléthyle car on l'obtient en remplaçant un atome H du groupe éthyle  $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  par un groupe méthyle ; il se nomme encore groupe isopropyle.

Appliquer la définition du rendement.

**1 Trouver les mots manquants**

- On passe de la formule d'un ... R-COOH à celle d'un ester en remplaçant l'atome d'hydrogène du ... par une ...
- On obtient le nom d'un ester en remplaçant, dans le nom de l'acide correspondant, la terminaison ... par le suffixe ... et en lui ajoutant le nom du ... provenant de l'...
- Les esters sont généralement ... dans l'eau.
- L'estérification est une transformation ... et ...
- L'hydrolyse d'un ... est une transformation ... et ...

**2 Vrai ou faux ?**

- Les esters sont généralement solubles dans l'eau.
- L'hydrolyse d'un ester est une transformation totale.
- Le rendement de la réaction d'estérification ne peut pas être supérieur à 67 %.
- Les alcools primaires sont oxydés en cétones.
- Les anhydrides d'acide résultent de la déshydratation des acides carboxyliques.

**3 QCM**

- Le groupe caractéristique d'un ester a une structure :
  - tétraédrique ;
  - pyramidale ;
  - plane.
- Le composé de formule  $\text{CH}_3\text{-O-CO-CH}_2\text{-CH}_3$  est :
  - l'éthanoate d'éthyle ;
  - le propanoate de méthyle.
- L'hydrolyse d'un ester est une transformation :
  - lente ;
  - rapide ;
  - totale ;
  - limitée.
- La température d'ébullition normale de l'éthanoate de méthyle est :
  - supérieure ;
  - inférieure
 à celle du méthanol.
- Le rendement de l'estérification du propan-1-ol par l'acide éthanoïque est :
  - 5,0 % ;
  - 60 % ;
  - 67 %.

**4 Apprendre à rédiger**

- Indiquer comment obtenir le nom d'un ester de formule donnée.
- Décrire l'état d'équilibre obtenu lors d'une réaction d'estérification.

**5 Savoir-faire expérimental**

Décrire succinctement la préparation d'un ester et justifier le mode opératoire utilisé.

**Formules des esters**

**6 • Ces composés sont-ils des esters ?**

Reconnaître les esters parmi les composés suivants :

- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-O-CO-CH}_2\text{-CH}_3$ .
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_3$ .
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$ .
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-O-CH}_3$ .
- $\text{H-CO-C}_6\text{H}_5$ .
- $\text{H-CO-O-CH(CH}_3)_2$ .
- $\text{CH}_3\text{-O-CO-CH(CH}_3)_2$ .

**7 • Nomenclature**

Nommer les esters suivants :

- $\text{H-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ .
- $$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{-CH-CO-O-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$$
- $$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-O-CH-CH}_3 \end{array}$$
- $\text{CH}_3\text{-O-CO-CH}_2\text{-CH}_3$ .
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-O-C(CH}_3)_3$ .

**8 • Reconnaître l'acide et l'alcool correspondant à un ester**

Pour chacun des esters des deux exercices précédents, indiquer quels sont l'acide et l'alcool nécessaires à leur préparation.

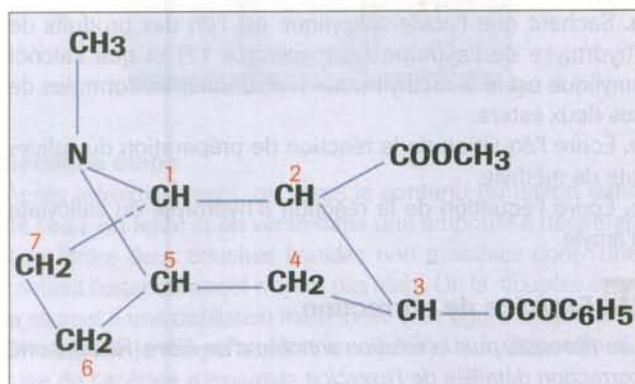
**9 • Rechercher des esters isomères**

- Donner la formule semi-développée et le nom des différents esters isomères de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .
- Faire de même pour les esters de formule brute  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

**10 •• Quel ester est-ce ?**

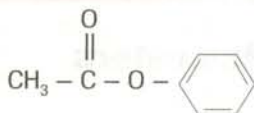
La molécule de cocaïne est représentée ci-dessous. La cocaïne est-elle un ester :

- de l'acide benzoïque ;
- de l'acide éthanoïque ;
- du méthanol ;
- de l'alcool benzylique ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH}$ ) ?



**11** •• **Un ester particulier**

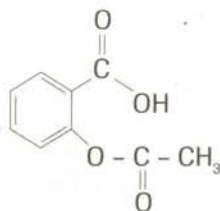
La formule suivante est celle de l'éthanoate de phényle :



- S'agit-il d'un ester ?
- Quels produits obtient-on par hydrolyse de ce composé ?
- Les produits de l'hydrolyse correspondent-ils à un acide carboxylique et à un alcool ? Justifier la réponse.

**12** •• **Un médicament**

L'aspirine, ou acide acétylsalicylique, a pour formule :



- Quels groupes caractéristiques rencontre-t-on dans cette molécule ?
- Quels produits obtient-on par hydrolyse de l'aspirine ?
- Quels produits résultent de l'estérification de l'acide acétylsalicylique par le méthanol ?

**Des esters odorants****13** • **Dérivés de l'alcool benzylique**

L'éthanoate de benzylole est un constituant de l'essence de jasmin.

- Sachant que l'alcool benzylole est le nom usuel du phénylméthanol, donner la formule semi-développée de ce composé odorant.
- Écrire l'équation de la réaction d'estérification conduisant à ce composé.

**14** •• **Dérivés de l'acide salicylique**

Certains dérivés de l'acide salicylique se rencontrent dans des parfums :

- le salicylate de méthyle, ou essence de Wintergreen.
- le salicylate d'amyle constituant de « Trèfle Incarnat » de Piver.

- Sachant que l'acide salicylique est l'un des produits de l'hydrolyse de l'aspirine (voir exercice 12) et que l'alcool amylique est le 3-méthylbutan-1-ol, donner les formules de ces deux esters.
- Écrire l'équation de la réaction de préparation du salicylate de méthyle.
- Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse du salicylate d'amyle.

**15** **Exercice de correction**

Lire l'énoncé, puis la solution annotée d'un élève. Rédiger une correction détaillée de l'exercice.

**Énoncé**

a. Indiquer les esters parmi les composés suivants :

- (A)  $\text{HO}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  ;  
 (B)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$  ;  
 (C)  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ .

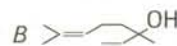
b. Justifier votre réponse.

**Solution annotée d'un élève**

a. Les composés (A), (B) et (C) sont des esters.  
 b. Leur formule comporte le groupe ester  $-\text{CO}-\text{O}$  qui, dans le composé (A), est écrit en sens inverse du sens habituel. **Faux.**  
 Quel groupe est-ce dans (A) ? et dans (C) ?

**PROBLÈMES DE SYNTHÈSE****16** •• **L'essence de lavande**

Par action de l'eau, en présence d'une trace d'acide, le principal constituant de l'essence de lavande, désigné par A, est converti en un mélange d'acide éthanoïque et du composé B représenté ci-dessous.



- À quelle famille de composés organiques appartient A ?
- En utilisant des représentations topologiques, écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation. Comment la nomme-t-on ?
- Donner la formule semi-développée de A.

**17** •• **Odeur de rose ou de jonquille**

Le 2-phényléthanol (A) est un alcool odorant connu sous le nom d'alcool de rose.

- Quel composé organique (B) obtient-on en traitant cet alcool par une solution acide de permanganate de potassium en excès ?
- Écrire l'équation de la réaction correspondante.
- En faisant réagir (A) avec (B), on obtient un composé odorant à odeur de jonquille. Donner l'équation de la réaction de (A) avec (B).
- Comment nomme-t-on cette réaction et quelles sont ses caractéristiques ?

**18** •• **Détermination de la structure d'un ester**

Pour déterminer la structure d'un composé organique A, de formule brute  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ , on le traite par l'eau en excès et en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique. Cette transformation conduit à un mélange de deux composés B et C.

Lorsque l'on traite ce mélange par une solution acide de permanganate de potassium en excès, on n'obtient plus qu'un seul produit organique *B*.

- Quelle est la nature des composés *A*, *B* et *C* ?
- En déduire la structure de chacun de ces trois composés.
- Écrire l'équation de la réaction effectuée à partir de *A*. Comment la nomme-t-on ?
- Donner l'équation de la réaction au cours de laquelle *C* est transformé en *B*.

### 19 Identification de composés organiques

1. Un monoalcool saturé *A* a pour masse molaire moléculaire  $M_A = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- Quelle est sa formule brute ?
- L'oxydation ménagée de *A* par une solution de permanganate de potassium en milieu acide conduit à un composé *B* qui réagit avec la DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine), mais est sans action sur la liqueur de Fehling et sur le nitrate d'argent ammoniacal.

En déduire la formule semi-développée et le nom de l'alcool *A*. Écrire l'équation de l'oxydation ménagée de *A* en *B* par la solution acidifiée de permanganate de potassium ( $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$  est le couple oxydant/réducteur mis en jeu).

Donner le nom de *B*.

2. L'action d'un monoacide carboxylique saturé  $\text{R}-\text{COOH}$  avec l'alcool *A* conduit à un corps *E* de formule brute  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

- De quel type de réaction s'agit-il ? Quelles sont les caractéristiques de cette transformation ?
- Écrire l'équation de cette réaction.

En déduire la formule développée et le nom de l'acide utilisé. Donner le nom et la formule semi-développée du corps *E* formé.

### 20 Identification d'un corps odorant

1. Un corps *A* a pour formule moléculaire  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . Il donne un précipité avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) et réduit la liqueur de Fehling.

Quels sont le nom et la formule développée de *A* ?

- On oxyde *A* à l'aide d'une solution acide de permanganate de potassium. Nommer le corps *B* obtenu.
- On fait réagir le corps *B* avec un monoalcool saturé primaire *C*.

On obtient un corps odorant *D* de masse molaire moléculaire  $M_D = 116 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- Écrire l'équation de la réaction entre *B* et *C*.
- Identifier le corps *D*.
- Donner le nom et la formule semi-développée de l'alcool *C*.

#### DONNÉES

• Masses molaires atomiques :  
 $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{C}} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 21 Une réaction parasite

1. On prépare un composé organique *A* par oxydation du 3-méthylbutan-1-ol par un excès de permanganate de potassium en milieu acide.

Quel est le groupe caractéristique de *A* ?

Quelle est la formule développée de *A* ?

2. L'opération d'oxydation dure environ 1 heure. Pendant ce temps, il se produit une réaction parasite entre l'alcool

n'ayant pas encore réagi et le produit *A* formé par la réaction d'oxydation de l'alcool. Cela donne le composé organique *B*.

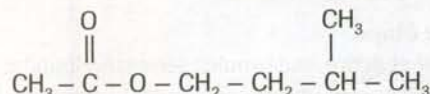
- Comment appelle-t-on cette réaction ?
- Écrire l'équation de cette réaction (la formule du composé *B* sera présentée sous forme semi-développée).
- Lorsque 8,8 g d'alcool ont réagi, 4,0 g de *B* se sont formés. Montrer que la masse du produit *A* préparé par ce procédé d'oxydation est  $m_A = 5,5 \text{ g}$ .

#### DONNÉES

• Masses molaires atomiques (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  
 $M_{\text{H}} = 1,0$  ;  $M_{\text{C}} = 12$  ;  $M_{\text{O}} = 16$

### 22 Préparation d'un ester à odeur de banane

On désire préparer un ester dont la saveur et l'odeur sont celles de la banane. Cet ester est l'acétate d'isoamyle ou éthanoate de 3-méthylbutyle de formule :



Il est utilisé pour aromatiser certains sirops.

#### PRINCIPE DE LA MANIPULATION

On le prépare par action d'un acide (*A*) avec un alcool (*B*). La réaction se fait à chaud.

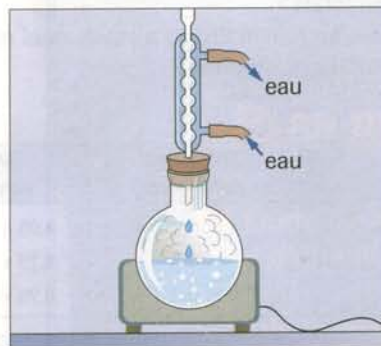
On extrait, par distillation fractionnée, l'ester formé.

Produits utilisés : acide (*A*) ; alcool (*B*) ; acide sulfurique concentré.

#### MANIPULATION

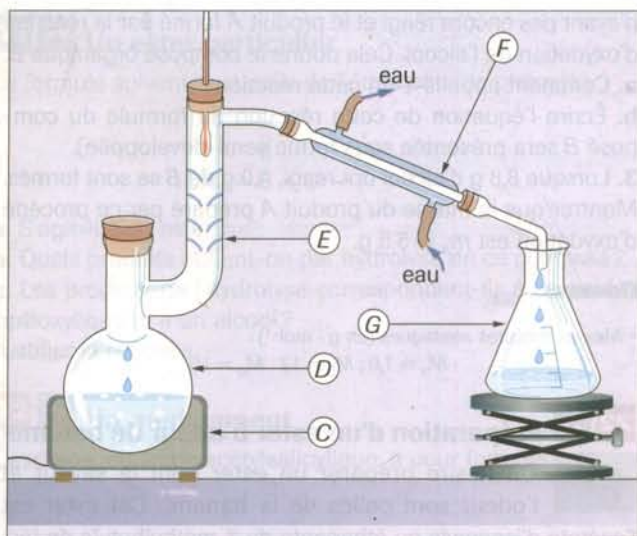
##### Première étape

Dans un ballon de 100 mL, on introduit un volume  $V_1 = 44,0 \text{ mL}$  d'alcool (*B*) et un volume  $V_2$  d'acide (*A*). On y ajoute avec précaution 1,0 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce (ou des billes de verre). On adapte un réfrigérant à boules et on réalise un chauffage à reflux (voir figure ci-dessous).



##### Seconde étape

Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans de l'eau, on agite et on verse dans une ampoule à décanter. Il se forme deux couches liquides non miscibles dont l'une contient l'ester et l'alcool n'ayant pas réagi. On la récupère et on la soumet à une distillation fractionnée (voir figure ci-après). On surveille la température et on recueille la fraction constituée de l'acétate d'isoamyle.

**QUESTIONS****Première étape**

1. Nommer et écrire les formules semi-développées de l'acide (A) et de l'alcool (B) utilisés. Quelle est la classe de l'alcool ?
2. Écrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'alcool et préciser les caractéristiques de cette réaction.
3. Calculer le volume  $V_2$  d'acide nécessaire pour que le mélange avec 44,0 mL d'alcool soit équimolaire.
4. Indiquer le rôle de la pierre ponce.
5. a. Pourquoi ajoute-t-on de l'acide sulfurique ?  
b. Pourquoi chauffe-t-on le mélange ?
6. Quel est le rôle du réfrigérant à boules ? (premier schéma)

**Seconde étape**

1. Faire un schéma de l'ampoule à décanter en précisant et en justifiant dans quelle phase se trouve l'acétate d'isoamyle lors de la décantation.
2. Nommer les matériels repérés sur le deuxième schéma par les lettres C, D, E, F, G.
3. Pourquoi faut-il, lors de la distillation, surveiller la température ?
4. a. Quelle serait la masse d'ester obtenue s'il s'agissait d'une réaction totale ?  
b. On récupère en réalité 26,3 g d'ester ; quel est le rendement de la réaction à ce stade ?

**DONNÉES**

	Solubilité dans l'eau	Masse volumique
Acide (A) .....	bonne	$1,05 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
Alcool (B) .....	très faible	$8,10 \times 10^2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
Ester .....	très faible	$8,70 \times 10^2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

	Température d'ébullition	Masse molaire
Acide (A) .....	118 °C	
Alcool (B) .....	128 °C	$88,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ester .....	143 °C	

• Masses molaires atomiques (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  
 $M_{\text{H}} = 1,0$  ;  $M_{\text{C}} = 12$  ;  $M_{\text{O}} = 16$

**POUR ALLER PLUS LOIN****23 •• Le triester du beurre**

La butyrine, composé de formule  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6$ , est un constituant du beurre que l'on peut obtenir par action d'un large excès d'un acide carboxylique à chaîne saturée et non ramifiée sur le glycérol (ou propan-1, 2, 3-triol).

- a. Indiquer la nature et le nombre de groupes caractéristiques présents dans la molécule de butyrine.
- b. Donner la formule semi-développée de la butyrine. En donner une représentation topologique.
- c. On traite la butyrine avec de l'eau en très grand excès, en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique. Quelle transformation observe-t-on ? Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- d. Donner l'équation de la réaction modélisant cette dernière transformation.

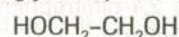
**24 •• Des Diesters aux polyester****1. Diester dérivé d'un diacide**

L'acide orthophtalique répond à la formule  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$  ; sa molécule comporte un cycle benzénique, portant deux groupes carboxyle, en position -1, 2. On l'utilise pour préparer des plastifiants qui, incorporés à des polymères, les rendent plus souples. L'un de ces plastifiants s'obtient par action du butan-1-ol en excès.

- a. Quel type de réaction est mis en jeu dans cette préparation ?
- b. Écrire l'équation de cette réaction.

**2. Diester dérivé d'un diol**

L'éthane -1, 2-diol ou glycol répond à la formule :



- a. Montrer que si l'on traite l'éthane -1, 2-diol par de l'acide éthanoïque, deux produits organiques différents peuvent se former. Donner la formule semi-développée de ces deux produits.
- b. Comment opérer pour favoriser l'obtention du Diester ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.

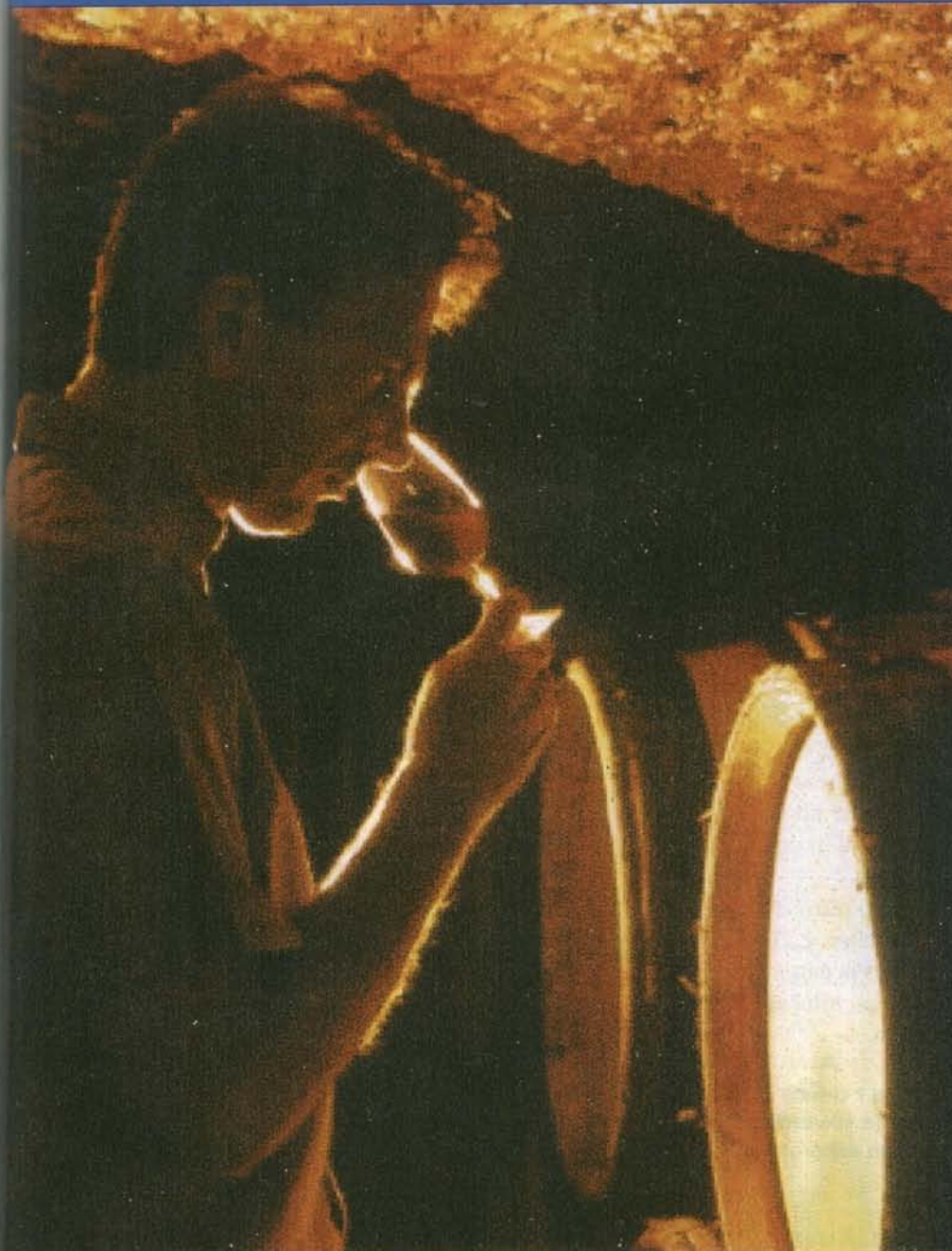
**3. Un polyester : le tergal**

L'acide téréphtalique répond à la formule  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$  ; sa molécule comporte un cycle benzénique portant deux groupes carboxyle en position -1, 4.

L'éthanediol possède deux groupes hydroxyle en position -1, 2.

- a. Montrer que, si l'on chauffe un mélange équimolaire de ces deux composés, on peut obtenir un composé macromoléculaire.
- b. Quelle est la réaction qui peut se répéter un très grand nombre de fois au cours de cette transformation ?
- c. Représenter le motif du polymère ainsi obtenu dont le nom commercial est « Tergal ».

# L'état d'équilibre commun aux réactions d'estérification et d'hydrolyse



Dégustation à Beaune d'un vin de Bourgogne. Des esters participent à la constitution d'un vin et lui confèrent son bouquet.

► Pourquoi faut-il plusieurs années de vieillissement pour que le bouquet d'un grand vin atteigne sa plénitude ?

## OBJECTIFS

- Savoir que l'estérification et l'hydrolyse d'un ester sont associées à des transformations lentes.
- Connaître la définition d'un catalyseur.
- Savoir que l'excès d'un réactif ou l'élimination d'un produit déplace l'état d'équilibre dans le sens direct.

## PLAN DU COURS

- 1 Étude expérimentale de l'état d'équilibre
- 2 Influence de divers facteurs
- 3 Contrôle des réactions d'estérification et d'hydrolyse

## Estérification et hydrolyse d'un ester conduisent à un état d'équilibre.

Peut-on déplacer un état d'équilibre ?

### UN PEU D'HISTOIRE

Marcellin Berthelot (1827-1907) fut un éminent savant et un remarquable expérimentateur. Il a effectué la synthèse de nombreuses substances organiques ruinant la théorie de la « force vitale ». Il s'est illustré également en thermochimie en développant les mesures d'énergie thermique grâce à son calorimètre.

Avec son élève Péan de Saint-Gilles, il étudia, à partir de 1862, la réaction d'estérification de divers acides et

alcools, en particulier celle de l'acide éthanóique et de l'éthanol. Il fut le premier à mettre en évidence la coexistence de deux réactions inverses l'une de l'autre et conduisant à un état d'équilibre.

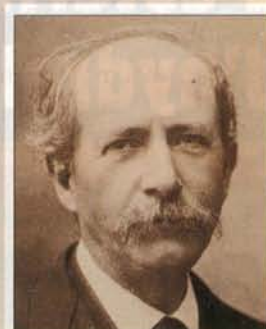


FIG. 1 Marcellin Berthelot.

### ACTIVITÉ

#### Analyse d'un protocole expérimental

La figure 2 représente la préparation d'un ester à l'aide d'un séparateur de Dean et Stark.

■ Dans un ballon, on place un mélange d'acide benzoïque et de propan-2-ol (en excès) que l'on souhaite estérifier, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique et du toluène.

■ La température d'ébullition du liquide se stabilise à 76 °C et produit une vapeur constituée d'alcool, de toluène et d'eau ; l'acide et l'ester restant dans la phase liquide. À l'état gazeux, ce mélange est homogène, mais une fois condensé dans le réfrigérant, il conduit à un mélange liquide hétérogène.

■ Dans le récipient situé à la verticale du réfrigérant, ce mélange liquide se sépare en deux couches. La couche inférieure, riche en eau, s'accumule dans la partie basse, tandis que la couche supérieure, riche en toluène et en alcool, retourne en partie dans le ballon.

► 1. Quel intérêt a-t-on à éliminer l'eau ? Quelle conséquence cette élimination a-t-elle sur le rendement en ester ? Quel rendement en ester peut-on espérer ?

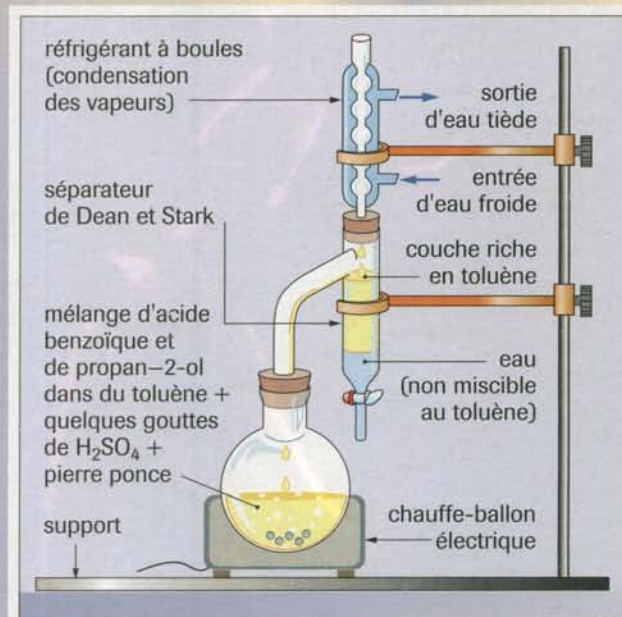


FIG. 2 Dispositif expérimental avec séparateur de Dean et Stark.

► 2. Relever dans ce protocole les différents facteurs qui contribuent à rendre l'estérification plus rapide.

### L'ÉNIGME DU CHAPITRE

Quel est l'ester de formule brute  $C_4H_6O_2$  qui ne conduit, par hydrolyse, qu'à un seul produit ?

#### CHIMIE ET VOCABULAIRE

■ **État d'équilibre** *n. m.* État d'un système dont la composition ne varie pas du fait de l'existence de deux réactions inverses de même vitesse.

■ **Estérifier** *v. t.* Transformer en ester.

# 1 Étude expérimentale de l'état d'équilibre

Nous avons vu qu'estérification et hydrolyse d'un ester sont des réactions inverses l'une de l'autre conduisant à un état d'équilibre. Au cours du présent chapitre, nous allons étudier cet état d'équilibre en analysant l'influence de différents facteurs sur sa composition et sur la cinétique des réactions qui y conduisent. L'étude sera principalement effectuée sur les réactions mettant en jeu un ester particulier, l'éthanoate d'éthyle, avant d'être généralisée.

## 1.1. Méthode d'étude

Décrivons le principe des expériences effectuées par Berthelot et Péan de Saint-Gilles.

On réalise d'une part, un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol et, d'autre part, un mélange équimolaire d'éthanoate d'éthyle et d'eau ; chaque mélange est ensuite réparti en quantité égale dans plusieurs ampoules de verre, qui sont scellées (fig. 1) et portées dans une enceinte à une température constante (à 100 °C par exemple) à la date  $t = 0$ , choisie comme date initiale.

À une date  $t$ , une ampoule est sortie de l'enceinte ; on lui fait subir une trempée par refroidissement brutal et son contenu est alors titré au moyen d'une solution d'hydroxyde de sodium, en présence de phénolphtaléine (fig. 2).

Le titrage permet alors de déterminer la quantité de matière  $n_a$  d'acide éthanoïque restant, au cours de l'estérification, ou apparu lors de l'hydrolyse. On peut alors en déduire la composition du système (en mol) correspondant au contenu de chaque ampoule à la date  $t$ , comme l'indique le tableau décrivant l'évolution du système pour chacune de ces deux transformations.

### Réaction d'estérification

Équation	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$	$=$	$\text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$
État initial	$n_i$		$n_i$		0		0
État quelconque	$n_i - x$		$n_i - x$		$x$		$x$
État final	$n_i - x_f$		$n_i - x_f$		$x_f$		$x_f$

### Réaction d'hydrolyse

Équation	$\text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$	$=$	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$
État initial	$n_i$		$n_i$		0		0
État quelconque	$n_i - y$		$n_i - y$		$y$		$y$
État final	$n_i - y_f$		$n_i - y_f$		$y_f$		$y_f$

Pour la réaction d'estérification, la détermination de  $n_a = n_i - x$  permet de calculer l'avancement  $x = n_i - n_a$ . On en déduit le taux d'avancement  $\tau_e = x/n_i$ . Pour la réaction d'hydrolyse de l'ester, cette quantité  $n_a$  représente l'avancement  $y$  de la réaction ; on en déduit le taux d'avancement  $\tau_h = y/n_i$ .

## 1.2. Résultats

### A Représentation graphique

Les courbes des figures 3 et 4 représentent les variations du taux d'avancement des deux réactions en fonction du temps à 100 °C.

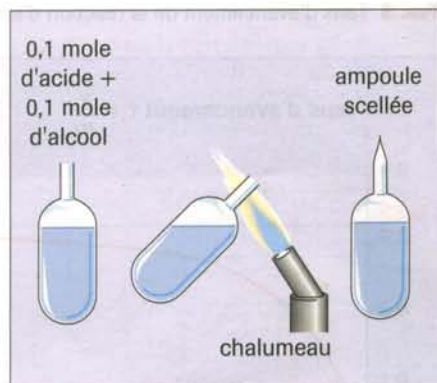


Fig. 1 Obtention d'une ampoule scellée.

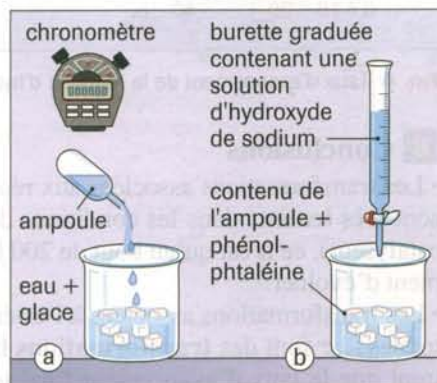


Fig. 2 Trempée et titrage du contenu d'une ampoule.

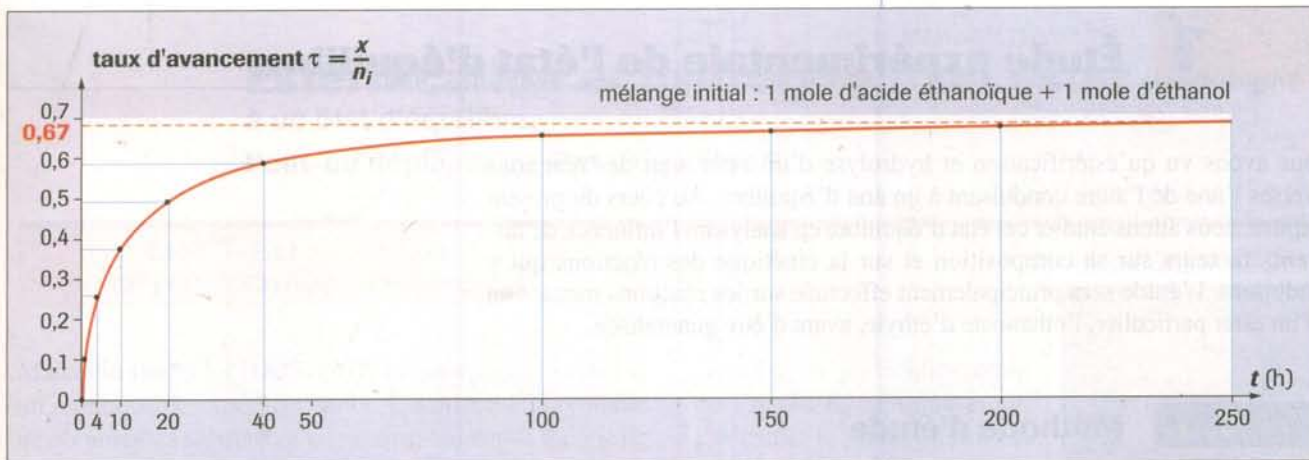


Fig. 3 Taux d'avancement de la réaction d'estérification en fonction du temps.

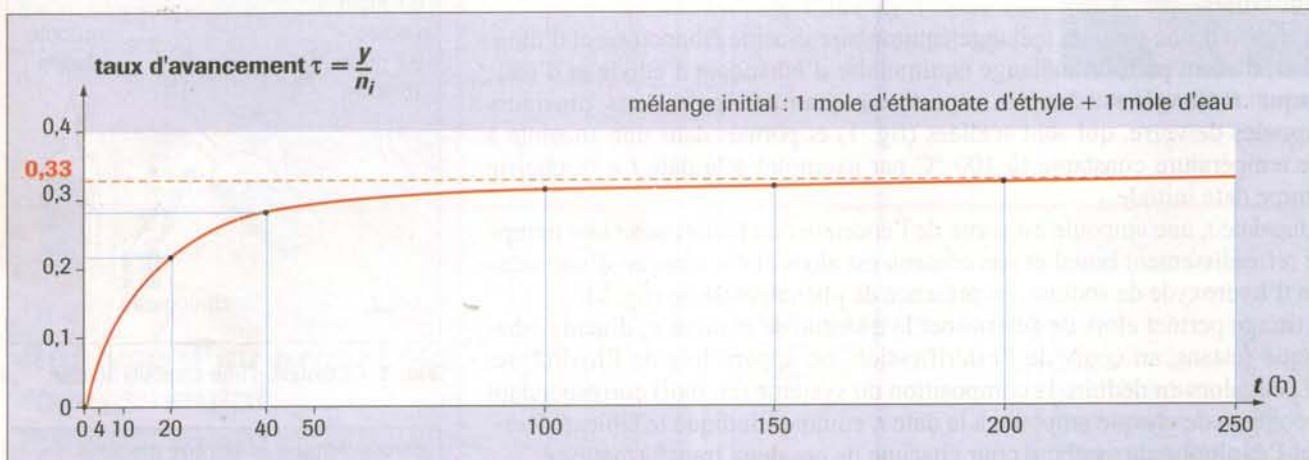


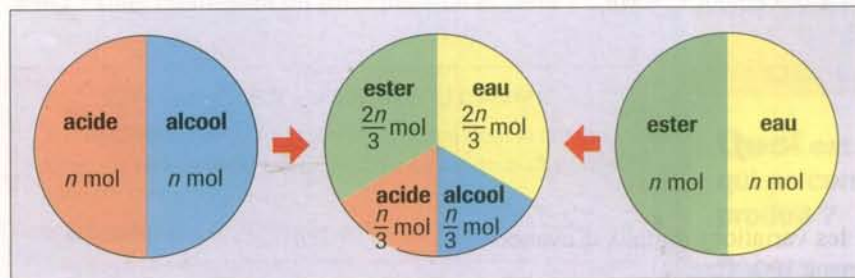
Fig. 4 Taux d'avancement de la réaction d'hydrolyse en fonction du temps.

### B Conclusions

- Les transformations associées aux réactions d'estérification et d'hydrolyse sont **très lentes** : dans les conditions de l'étude (100 °C et en l'absence de catalyseur), ce n'est qu'au bout de 200 heures que le système cesse pratiquement d'évoluer.
- Les transformations associées à l'estérification et à l'hydrolyse ne sont pas totales : ce sont des **transformations limitées**. Les courbes obtenues montrent que le taux d'avancement final tend vers une limite. Cette limite est égale à 67 % pour l'estérification et à 33 % pour la réaction d'hydrolyse, lorsque l'on part d'un mélange équimolaire de réactifs.

### C État d'équilibre obtenu

La composition du mélange obtenu est en effet la même que l'on parte du mélange initial de 1,0 mole d'acide + 1,0 mole d'alcool ou que l'on parte du mélange initial de 1,0 mole d'ester + 1,0 mole d'eau. Dans l'état final, qui est l'état d'équilibre, le système étudié est constitué de 0,67 mol d'ester, 0,67 mol d'eau, 0,33 mol d'acide et 0,33 mol d'alcool (fig. 5).



► Voir exercices n<sup>os</sup> 19 à 21, pages 280 et 281

Fig. 5 On obtient le même état d'équilibre que l'on parte d'un mélange équimolaire d'acide et d'alcool ou d'ester et d'eau.

### 1.3. Interprétation

#### A Coexistence des réactions d'estérification et d'hydrolyse dans l'état d'équilibre

L'état d'équilibre résulte de la limitation réciproque des deux réactions inverses l'une de l'autre : estérification et hydrolyse de l'ester.

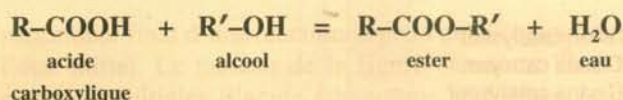
Avant que l'équilibre soit atteint, l'une des deux réactions l'emporte sur l'autre. Considérons par exemple l'estérification : au début de la transformation, la vitesse de réaction est grande car les concentrations des réactifs sont grandes ; comme ces concentrations diminuent du fait de la consommation des réactifs, la vitesse devient plus petite. Corrélativement, il est apparu de l'ester et de l'eau qui réagissent selon la réaction d'hydrolyse avec une vitesse qui augmente puisque la concentration de ses réactifs (qui sont les produits de l'estérification) croît.

Il arrive un moment où vitesse d'estérification et vitesse d'hydrolyse deviennent égales. Les deux réactions se compensent exactement ; dès lors la composition du mélange ne varie plus : l'état d'équilibre est atteint.

#### B Constante d'équilibre

##### • Équation de la réaction

L'état d'équilibre commun aux réactions d'estérification et d'hydrolyse peut être représenté par l'équation générale :



##### • Quotient de réaction

Comment exprimer le quotient de réaction pour un tel système sachant qu'il ne s'agit plus d'une solution aqueuse ? L'eau n'étant plus le solvant mais une espèce participant à l'équilibre doit figurer dans l'expression de  $Q_r$ , au même titre que les autres constituants. On admettra que tout se passe comme si le quotient de réaction s'écrivait :

$$Q_r = \frac{[\text{R-COO-R'}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{R-COOH}] [\text{R'-OH}]} \text{ soit } Q_r = \frac{[\text{ester}] [\text{eau}]}{[\text{acide}] [\text{alcool}]} \text{ avec } [X] = \frac{n_x}{V}$$

( $V$  étant le volume total du mélange liquide supposé homogène).

L'expression du quotient de réaction  $Q_r$  devient alors :

$$Q_r = \frac{\frac{n_{\text{ester}}}{V} \frac{n_{\text{eau}}}{V}}{\frac{n_{\text{acide}}}{V} \frac{n_{\text{alcool}}}{V}} = \frac{n_{\text{ester}} n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}} n_{\text{alcool}}}$$

##### • Constante d'équilibre

Pour l'estérification, la constante d'équilibre, qui est la valeur de  $Q_r$  dans l'état d'équilibre, s'écrit :

$$K = Q_{r \text{ éq}} = \frac{(n_{\text{ester}})_{\text{éq}} (n_{\text{eau}})_{\text{éq}}}{(n_{\text{acide}})_{\text{éq}} (n_{\text{alcool}})_{\text{éq}}}$$

C'est sous cette forme que nous utiliserons l'expression de la constante d'équilibre associée à la réaction d'estérification. On obtient de la même manière l'expression de la constante d'équilibre de la réaction d'hydrolyse.

► Voir exercices nos 6 à 8 et 10, pages 277 et 278

## 2 Influence de divers facteurs

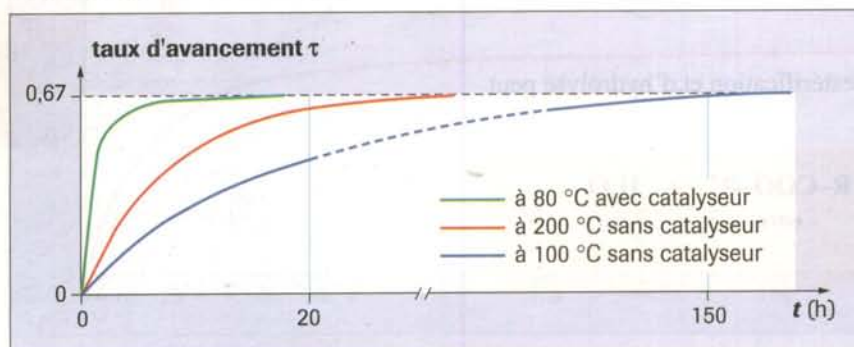
### 2.1. Influence de la température

#### A Sur le taux d'avancement final

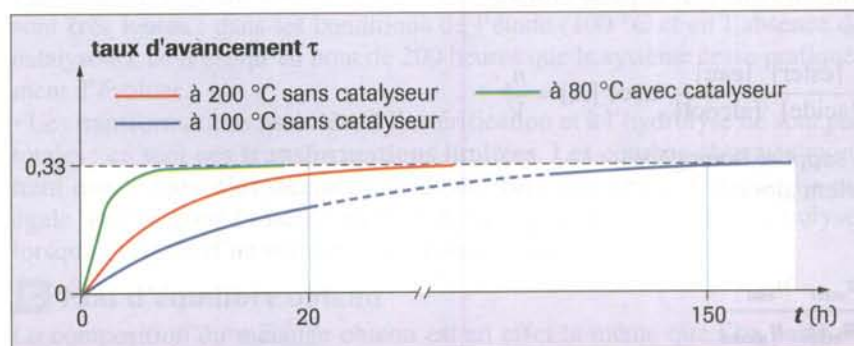
Si l'on effectue une étude semblable à l'étude précédente à différentes températures, on constate que le **taux d'avancement à l'équilibre demeure le même**. Ceci est une particularité des réactions d'estérification et d'hydrolyse qui est liée à leur caractère athermique (elles s'effectuent sans fournir, ni absorber d'énergie thermique). Pour de telles réactions, la constante d'équilibre  $K$  ne dépend pas de la température.

#### B Sur la cinétique des transformations

En opérant à différentes températures, on constate que **l'état d'équilibre est atteint d'autant plus rapidement que la température est plus élevée** (fig. 6 et 7).



**Fig. 6** Influence de la température et d'un catalyseur sur le taux d'avancement de la réaction d'estérification (réalisée sur un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol).



**Fig. 7** Influence de la température et d'un catalyseur sur le taux d'avancement de la réaction d'hydrolyse d'un ester (réalisée sur un mélange équimolaire d'éthanoate d'éthyle et d'eau).

C'est ainsi que, pour le système constitué d'une mole d'acide éthanoïque et d'une mole d'éthanol (fig. 6), le taux d'avancement de 67 % est atteint après :

- 24 heures à 200 °C
- 150 heures à 100 °C
- plus d'un an à 20 °C.

On obtient des résultats semblables pour l'hydrolyse portant sur un mélange équimolaire d'éthanoate d'éthyle et d'eau (fig. 7).

Ces résultats sont en accord avec l'effet général d'une augmentation de la température sur la vitesse de réaction vu au chapitre 3.

## 2.2. Influence d'un catalyseur

### A Définition

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans figurer dans l'équation de la réaction.

### B Catalyse des réactions d'estérification et d'hydrolyse par les ions $H^+$

L'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique au système initial se traduit par une augmentation importante de la vitesse de réaction, puisque l'état d'équilibre est alors atteint en quelques heures à 80 °C (fig. 6 et 7).

On constate en outre que le taux d'avancement final à l'équilibre n'est pas modifié. Le catalyseur ne modifie pas l'état d'équilibre car il catalyse, de la même façon, les deux réactions inverses conduisant à cet équilibre.

Un catalyseur permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre sans le modifier.

## 2.3. Influence de la composition initiale

### A Sur le taux d'avancement final

Le taux d'avancement final d'une réaction dépend de la composition du système dans l'état initial. Le tableau de la figure 8 montre l'influence des quantités de matière initiales d'acide éthanóique et d'éthanol sur le taux d'avancement à l'équilibre.

### B Conséquences sur le rendement

Le rendement de l'estérification est le rapport entre la quantité de matière d'ester effectivement obtenue  $n_{ef}$  et la quantité de matière d'ester  $n_t$  que l'on obtiendrait si la transformation était totale :

$$\eta = \frac{n_{ef}}{n_t}$$

Or la quantité d'ester que l'on obtiendrait si la transformation était totale est  $n_t = x_{max}$  ( $x_{max}$  étant égal à la quantité de matière du réactif limitant).

On a donc :  $\eta = \frac{n_{ef}}{x_{max}}$ .

Dans l'hypothèse où la quantité d'ester effectivement obtenue  $n_{ef}$  est égale à l'avancement final  $x_f$ , on a :

$$\eta = \frac{x_f}{x_{max}} = \tau \text{ (taux d'avancement final)}$$

Comme la quantité d'ester effectivement obtenue  $n_{ef}$  est au plus égale à  $x_f$ , on a  $\eta \leq \tau$ .

### CONCLUSION

Le rendement par rapport au réactif limitant est donc d'autant plus élevé que l'excès de l'autre réactif est plus grand (voir le tableau de la figure 8). En conséquence :

- pour améliorer le rendement de l'estérification, on prend un excès de l'un des deux réactifs (on choisit celui qui est le moins coûteux).
- pour améliorer le rendement de l'hydrolyse d'un ester, on opère avec un large excès d'eau.

Composition du mélange initial (mol)	acide	5	2	1	1	1
	alcool	1	1	1	2	5
Taux d'avancement à l'équilibre		95	85	67	85	95

Fig. 8 Influence de la composition initiale sur le taux d'avancement à l'équilibre.

► Voir exercices n°s 9, 11 et 13, pages 277 et 278

## EXERCICE RÉSOLU

## Détermination du taux d'avancement final

## Énoncé

Déterminer le rendement maximal de la préparation de l'éthanoate d'éthyle au moyen d'une réaction d'estérification, effectuée à partir d'un mélange de 1,0 mol d'acide éthanoïque et de 4,0 mol d'éthanol.

**Donnée :** la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction correspondante est  $K = 4,0$ .

## Solution

Dressons le tableau décrivant l'évolution du système :

Équation	$\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} = \text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$			
État initial	1,0	4,0	0	0
État final	$1,0 - x_f$	$4,0 - x_f$	$x_f$	$x_f$

La constante d'équilibre  $K$  s'écrit :

$$K = \frac{(n_{\text{ester}})_{\text{éq}} (n_{\text{eau}})_{\text{éq}}}{(n_{\text{acide}})_{\text{éq}} (n_{\text{alcool}})_{\text{éq}}}$$

En considérant que l'état final est l'état d'équilibre, on a :

$$K = \frac{x_f \times x_f}{(1 - x_f)(4 - x_f)} = 4,0 \text{ d'où l'on tire :}$$

$$x_f^2 = 4(x_f^2 - 5x_f + 4), \text{ soit : } 3x_f^2 - 20x_f + 16 = 0.$$

Le réactif limitant est l'acide éthanoïque, dont la quantité initiale impose un avancement maximum  $x_{\text{max}} = 1,0$  mol.

On a donc :  $0 \leq x_f \leq 1$ . Compte tenu de cette condition, la résolution de l'équation conduit à  $x_f = 0,93$  mol.

On en déduit le taux d'avancement à l'équilibre :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{0,93}{1,0} = 0,93 = 93\%$$

En supposant que l'on parvienne effectivement à isoler la totalité de l'ester présent dans le mélange à l'équilibre, le rendement de la préparation est égal à ce taux d'avancement. On a donc  $\eta \leq \tau$ , soit  $\eta \leq 93\%$ .

## 2. 4. Influence de la nature des réactifs

Le taux d'avancement à l'équilibre ne dépend pratiquement pas de la nature de l'acide carboxylique. En revanche, il dépend de la **classe de l'alcool**.

Pour des mélanges équimolaires d'acide carboxylique et d'alcool, le taux d'avancement à l'équilibre de la réaction d'estérification est :

- $\tau \approx 67\%$  pour un alcool primaire  $\text{R-CH}_2\text{OH}$
- $\tau \approx 60\%$  pour un alcool secondaire  $\text{R-CHOH-R}'$
- $\tau \approx 5,0\%$  pour un alcool tertiaire  $\text{RR}'\text{R}''\text{C-OH}$ .

► Voir exercices n°s 7 et 19, pages 277 et 280

## 3 Contrôle des réactions d'estérification et d'hydrolyse

## 3. 1. Contrôle de la vitesse de réaction

L'augmentation de la température et l'emploi d'un catalyseur permettent d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre sans modifier sa composition.

## 3. 2. Contrôle de l'état final du système

Comment accroître le rendement de la réaction lors de la préparation d'un ester ?

## A En utilisant un excès de l'un des réactifs

L'étude conduite au paragraphe 2.3 montre que le taux d'avancement à l'équilibre est fonction de la composition initiale : il augmente lorsqu'on utilise un excès de l'un des réactifs (fig. 8).

**Le rendement par rapport au réactif limitant est d'autant plus grand que l'excès de l'autre réactif est plus élevé.**

On peut retrouver ce résultat qualitativement en examinant comment évolue le système, supposé être dans l'état d'équilibre, lorsque l'on ajoute un réactif. Dans l'état d'équilibre, le quotient de réaction  $Q_r$  est égal à la constante d'équilibre  $K$ . On a :

$$Q_r = K = \frac{(n_{\text{ester}})_{\text{éq}} (n_{\text{eau}})_{\text{éq}}}{(n_{\text{acide}})_{\text{éq}} (n_{\text{alcool}})_{\text{éq}}}$$

Ajoutons une quantité supplémentaire d'acide carboxylique ; cet ajout fait diminuer le quotient de réaction  $Q_r$  puisque  $n_{\text{acide}}$  figurant au dénominateur a augmenté. Le rapport  $Q_r / K$  devient inférieur à 1, le système évolue dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens de la consommation du réactif ajouté.

### B En éliminant l'un des produits de la réaction

L'état d'équilibre étant atteint, éliminons l'un des produits de la réaction, par exemple par distillation, dans l'hypothèse où ce produit a une température d'ébullition inférieure à celle des autres constituants du système.

Supposons que ce soit l'ester : la valeur de  $Q_r$  diminue puisque  $n_{\text{ester}}$  figure au numérateur. Le rapport  $Q_r / K$  devient inférieur à 1, le système évolue dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens de la formation du produit éliminé.

**Un système homogène dans l'état d'équilibre évolue dans le sens direct si l'on ajoute un réactif ou si l'on élimine l'un des produits.**

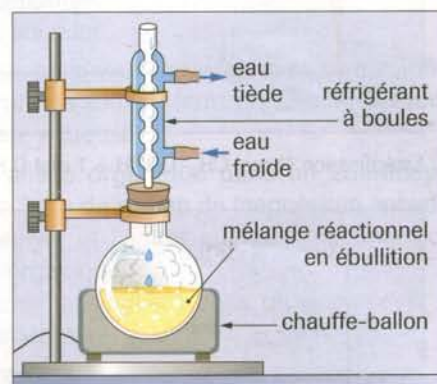
## 3.3. Application à la préparation d'un ester

- Pour rendre la transformation plus rapide, on effectue l'estérification **en chauffant à reflux** les réactifs (fig. 9) et en opérant en présence d'un **catalyseur** (quelques gouttes d'acide sulfurique concentré ou quelques cristaux d'acide paratoluènesulfonique plus commode à manipuler).

- Pour obtenir un ester avec le meilleur rendement possible, on peut :

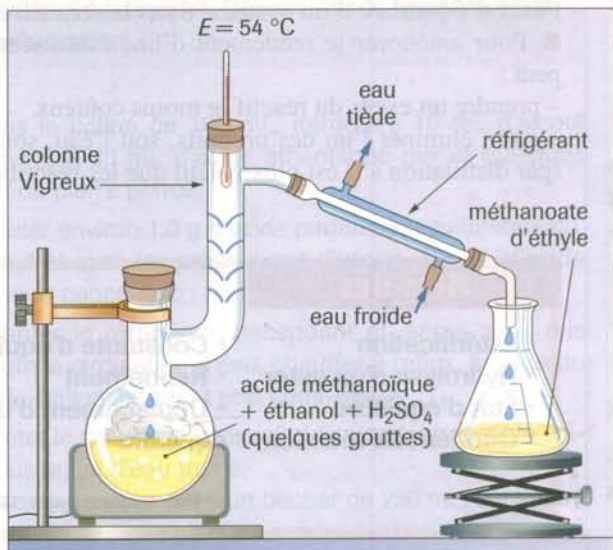
- utiliser **un excès du réactif** le moins coûteux
- effectuer la **distillation de l'ester** (fig. 10), dans le cas des premiers termes ayant une température d'ébullition normale  $E$  inférieure à celle de l'acide et de l'alcool correspondant (fig. 11)

- utiliser un dispositif permettant d'éliminer l'eau du milieu réactionnel en phase vapeur à l'aide d'un solvant organique comme le toluène. L'eau n'étant pas soluble, à l'état liquide dans le toluène, pourra être séparée par décantation après condensation des vapeurs (séparateur de Dean et Stark).



**Fig. 9** Préparation d'un ester par chauffage à reflux d'un mélange d'acide et d'alcool en présence d'un catalyseur.

► Voir exercices n°s 14 à 18, pages 278 à 280



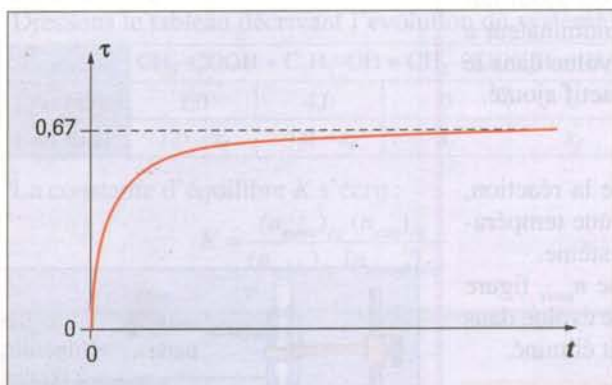
**Fig. 10** L'estérification devient totale si l'on distille l'ester au fur et à mesure de sa formation.

H — COOH $E = 100,5\text{ °C}$	CH <sub>3</sub> — OH $E = 64,7\text{ °C}$	H — COOCH <sub>3</sub> $E = 31,5\text{ °C}$
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> — OH $E = 78,5\text{ °C}$	H — COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> $E = 54,3\text{ °C}$
CH <sub>3</sub> — COOH $E = 118\text{ °C}$	CH <sub>3</sub> — OH $E = 64,7\text{ °C}$	CH <sub>3</sub> — COOCH <sub>3</sub> $E = 57\text{ °C}$
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> — OH $E = 78,5\text{ °C}$	CH <sub>3</sub> — COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> $E = 77,2\text{ °C}$

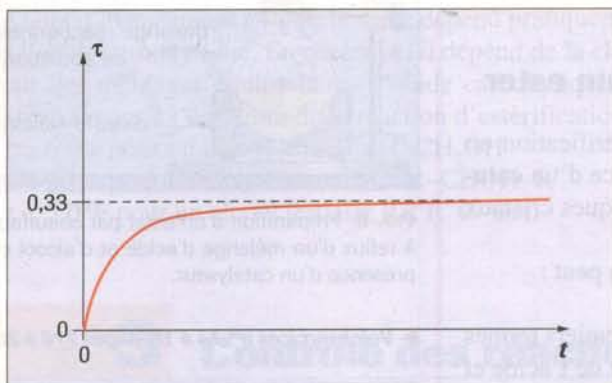
**Fig. 11** Températures d'ébullition normale  $E$  des alcools, des acides carboxyliques et des esters dérivés pour les premiers termes de ces séries. Ces esters ont des températures d'ébullition plus basses que les alcools et les acides bien que leur masse molaire soit plus grande.

## 1 Étude expérimentale de l'état d'équilibre

■ La réaction d'estérification ou la réaction d'hydrolyse d'un ester peuvent être suivies expérimentalement en titrant au cours du temps l'acide carboxylique présent dans le système en évolution.

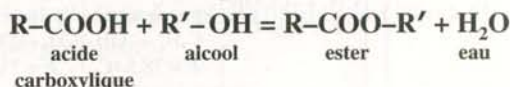


Estérification (1 mol  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  + 1 mol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ ).



Hydrolyse d'un ester (1 mol  $\text{CH}_3\text{-COO-C}_2\text{H}_5$  + 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$ ).

■ Réaction d'estérification et réaction d'hydrolyse d'un ester sont deux réactions **inverses l'une de l'autre** qui conduisent à un état d'équilibre où coexistent les quatre constituants ; on écrit l'équation de la réaction :



■ Les transformations associées à ces réactions sont **très lentes et limitées** ; elles conduisent à un **même état d'équilibre** à partir d'un mélange équimolaire des réactifs soit acide + alcool, soit ester + eau.

## 2 Influence de divers facteurs

■ Une **augmentation de la température** permet d'atteindre l'état d'équilibre plus rapidement mais est sans effet sur la composition de cet état.

■ L'emploi d'un **catalyseur**, ici l'ion  $\text{H}^+$ , permet d'atteindre l'état d'équilibre plus rapidement mais est sans effet sur sa composition, car le catalyseur agit de la même façon sur la réaction directe et sur la réaction inverse.

■ L'utilisation d'un **excès de l'un des réactifs** permet d'accroître le taux d'avancement de la réaction et donc le rendement par rapport au réactif limitant.

■ Le **rendement** d'une transformation est le rapport entre la quantité de matière de produit effectivement obtenue et la quantité de matière que l'on obtiendrait si la transformation était totale.

■ La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'estérification a pour expression :

$$K = \frac{(n_{\text{ester}})_{\text{éq}} (n_{\text{eau}})_{\text{éq}}}{(n_{\text{acide}})_{\text{éq}} (n_{\text{alcool}})_{\text{éq}}}$$

■ Exceptionnellement,  $K$  ne dépend pas de la température (du fait du caractère athermique de la réaction).

$K$  dépend de la **classe de l'alcool**.

À partir d'un mélange équimolaire des réactifs, les taux d'avancement à l'équilibre pour la réaction d'estérification sont de l'ordre de :

- 67 % pour un alcool primaire
- 60 % pour un alcool secondaire
- 5,0 % pour un alcool tertiaire.

## 3 Contrôle des réactions d'estérification et d'hydrolyse

■ On accroît la vitesse de l'estérification ou de l'hydrolyse en augmentant la température ou en opérant en présence d'ions  $\text{H}^+$  qui catalysent ces deux réactions.

■ Un **catalyseur** est une espèce chimique qui augmente la vitesse de la réaction sans figurer dans l'équation de la réaction et sans modifier l'état d'équilibre.

■ L'utilisation d'un **excès de l'un des réactifs** ou l'**élimination de l'un des produits de la réaction** déplace l'**état d'équilibre** d'un système **dans le sens direct**.

■ Pour améliorer le rendement d'une estérification, on peut :

- prendre un excès du réactif le moins coûteux
- et/ou éliminer l'un des produits, soit l'eau, soit l'ester (par distillation s'il est plus volatil que les réactifs).

### Mots-clés

- Estérification
- Constante d'équilibre
- Hydrolyse d'un ester
- Rendement
- État d'équilibre
- Déplacement d'un équilibre
- Quotient de réaction

► Voir lexique page 348

## Préparation d'un arôme alimentaire

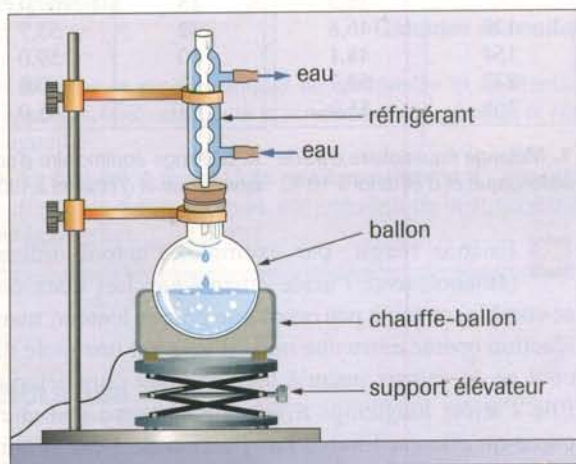
La préparation de l'acétate d'isoamyle, ou éthanoate de 3-méthylbutyle, utilisé comme arôme alimentaire, ou en parfumerie, permet d'illustrer les techniques de laboratoire en chimie organique.

### MATÉRIEL

- Ballon de 100 mL et chauffe-ballon, réfrigérant à boules.
- Ampoule à décantier, entonnoir.
- Bécher de 250 mL, deux erlenmeyers de 50 mL.
- Acide éthanoïque pur (glacial).
- Alcool isoamylique ou 3-méthylbutan-1-ol.
- Acide paratoluènesulfonique (ou à défaut acide sulfurique concentré).
- Solution de carbonate de sodium à 20 %.
- Papier-pH.
- Solution saturée de chlorure de sodium.
- Sulfate de magnésium anhydre.

### SCHEMA DU MONTAGE

- Réaliser le montage de la figure ci-dessous.



### Manipulation

**OBJECTIFS :** Préparer un ester et l'extraire du mélange réactionnel. Déterminer le rendement de la préparation.

- Dans le ballon de 100 mL, introduire 10 mL d'alcool isoamylique, 30 mL d'acide éthanoïque pur et quelques grains de pierre ponce.
- Ajouter environ 1,0 g d'acide paratoluènesulfonique ou, à défaut et avec les précautions d'usage, 1,0 mL d'acide sulfurique concentré.
- Adapter le réfrigérant ascendant et, après avoir mis en route la circulation d'eau, chauffer à reflux, à l'aide du chauffe-ballon, pendant une demi-heure.
- Arrêter le chauffage, puis refroidir extérieurement le ballon sous un jet d'eau froide. Verser son contenu dans un bécher de 250 mL, contenant environ 80 mL d'eau glacée.

- Rincer le ballon avec un peu d'eau ; ajouter au contenu du bécher et agiter un instant.
- Transvaser dans une ampoule à décantier à l'aide d'un entonnoir. Écartier la phase aqueuse après décantation.
- Recueillir la phase organique dans un bécher de 250 mL et, tout en agitant vivement, y ajouter, par petites portions, une solution de carbonate de sodium à 20 % (attention aux mousses) jusqu'à obtenir un pH voisin de 7,0 (vérifier par une touche au papier-pH).
- Après cessation du dégagement gazeux, décantier à nouveau dans l'ampoule. Écartier la phase aqueuse.
- Laver la phase organique restante avec une solution saturée de chlorure de sodium (environ 25 mL). Décantier et écartier la phase aqueuse.
- Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer. Y ajouter environ 3,0 g de sulfate de magnésium anhydre. Boucher l'erlenmeyer et l'agiter quelques instants pour sécher la phase organique. Recueillir le liquide surnageant dans un erlenmeyer de 50 mL préalablement taré.
- Peser l'ester recueilli. Noter son odeur.

### QUESTIONS

Écrire l'équation de la réaction et, à l'aide des données du tableau ci-dessous, répondre aux questions suivantes.

	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	Alcool isoamylique	Ester
Densité	1,05	0,81	0,87
Température d'ébullition ( $^{\circ}\text{C}$ )	118	130	142
$M$ ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	60	88	130

1. A-t-on fait réagir l'acide et l'alcool dans des proportions équimolaires ? Pourquoi ?
2. Quel réactif a-t-on choisi de prendre en excès ? Pour quelles raisons ?
3. Calculer le rendement de la préparation de l'ester.
4. Quel est le rôle de la solution de carbonate de sodium lors de l'extraction ? Quel est le gaz qui se dégage ? Écrire les équations des réactions correspondantes.
5. Comment pourrait-on purifier l'ester obtenu ?



## « Recherche sur les affinités. »

Quelques extraits du mémoire publié en 1862 par Berthelot et Péan de Saint-Gilles. (Texte modifié pour utiliser le langage actuel de la chimie).

DOC

**1** Les expériences consistent à introduire les substances que l'on fait réagir dans des vases scellés, à les chauffer à une température déterminée pendant un temps plus ou moins long, à analyser les produits, enfin à calculer les résultats de l'analyse...

Les vases clos sont des tubes de verre scellés à la lampe ; les substances que nous y introduisons étaient pesées

avec le plus grand soin dans le tube même ; leur masse s'élevait à 1 ou plusieurs grammes. En général, nous avons composé nos divers mélanges en observant des rapports simples entre les nombres de moles des substances qui les formaient.

Dans les expériences que nous avons réalisées à 100 °C, nous avons fait usage d'un bain-marie.

- 2** En général les expériences consistent :
- soit à faire agir un acide pur avec un alcool,
  - soit à ajouter une masse connue d'eau au système précédent,
  - soit à faire agir de l'eau en proportion également pesée avec un ester,
  - soit à ajouter des masses connues d'acide ou d'alcool aux systèmes formés d'ester et d'eau.

Dans tous les cas de ce genre, le produit final se compose de quatre corps, à savoir : l'ester, l'alcool libre, l'acide libre, l'eau.

**3** Mais ces quatre corps sont dans des proportions telles qu'il suffit de déterminer exactement la masse d'un seul d'entre eux, à un moment quelconque des expériences, pour en déduire toutes les autres, pourvu que l'on connaisse les masses des matières primitivement mélangées. C'est évidemment l'acide qu'il faut déterminer... On le titre (tableaux 1 et 2) par une liqueur de baryte en présence de tournesol.

**4** On voit par ces nombres combien l'estérification s'accélère, à mesure que la température s'élève. Cinq heures à 180 °C suffisent pour arriver au même terme que 150 heures à 100 °C, et pour aller plus loin, qu'une année à la température ordinaire.



Marcellin Berthelot.

Dans ces conditions, un petit nombre d'heures suffisent pour approcher de la limite d'équilibre stable, d'assez près pour que les variations ultérieures ne soient plus sensibles à l'expérience.

Durée de l'expérience (en jours)	Pourcentage d'acide initial estérifié	Durée de l'expérience (en heures)	Pourcentage d'acide initial estérifié
15	10,0	4	25,8
22	14,0	5	31,0
70	37,3	9	41,2
72	38,3	15	47,4
128	46,8	32	55,7
154	48,1	60	59,0
277	53,7	83	60,6
368	55,0	150	65,0

**1.** Mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol à 18 °C. **2.** Mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol à 100 °C.

**5** Faisons réagir, par exemple, l'alcool ordinaire (éthanol) avec l'acide éthanoïque. Les deux corps se combinent peu à peu, avec une grande lenteur, mais la réaction opérée entre une mole d'acide et une mole d'alcool ne va jamais jusqu'à les combiner complètement. Elle s'arrête longtemps avant que ce terme soit atteint, parce qu'elle est limitée par l'action de l'eau produite dans la combinaison, laquelle tend à décomposer l'ester déjà formé.

Si l'on élimine l'eau, la réaction d'un acide avec un alcool, à nombres de moles égaux peut aller jusqu'au bout, de même que la réaction d'un acide avec une base. Mais dans les conditions ordinaires, l'eau intervenant, l'estérification s'arrête à une certaine limite.

### ▶ QUESTIONS

- 1.** À l'aide du tableau 2, tracer la courbe donnant le taux d'avancement de la réaction en fonction du temps.
- 2.** Relever dans ce document les passages concernant la réaction d'hydrolyse d'un ester.
- 3.** Quel passage décrit ce qu'est un état d'équilibre ?
- 4.** Quel passage fait état du déplacement de l'état d'équilibre ? Comment est-il obtenu ?

## ÉNONCÉ

### Étude d'une réaction d'estérification

Par chauffage d'un mélange constitué de 1,0 mol de propan-2-ol *A* et de 1,0 mol d'acide méthanoïque *B*, on a obtenu, après traitement approprié, 53 g d'un composé organique *C*.

1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation effectuée.
2. Donner le nom et la formule semi-développée du composé *C*.
3. Calculer le rendement de la transformation réalisée.
4. En supposant que l'on a isolé l'intégralité du composé *C* présent à l'équilibre, calculer la constante d'équilibre *K* associée à l'équation donnée en 1.
5. Quel rendement pourrait-on obtenir en effectuant la même transformation à partir d'un mélange de 1,0 mol de *A* et de 2,0 mol de *B* ?

6. Au mélange à l'équilibre obtenu initialement par chauffage de 1,0 mol de *A* et de 1,0 mol de *B*, on ajoute 1,0 mol de *B*.

- a. Dans quel sens évolue le système ?
- b. Déterminer sa composition lorsque le nouvel état d'équilibre est atteint ?
- c. Quel est alors le rendement en ester ?
- d. Comparer ce résultat à celui de la question 5.

#### DONNÉES

- Masses molaires atomiques (g · mol<sup>-1</sup>) :  
 $M_{\text{H}} = 1,0$ ;  $M_{\text{C}} = 12$ ;  $M_{\text{O}} = 16$ .

## MÉTHODE

### Calculer le rendement d'une transformation

- Préciser le produit auquel on s'intéresse et le réactif par rapport auquel on calcule le rendement (en général, le réactif limitant).
- En déduire la quantité de matière maximale  $n_{\text{max}}$  de produit susceptible d'être obtenue, compte tenu de la stœchiométrie de la réaction.

- Déterminer la quantité de matière  $n_{\text{ef}}$  de produit effectivement obtenue.
- Appliquer la formule de définition du rendement :

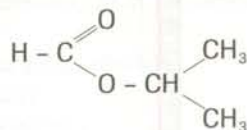
$$\eta = \frac{n_{\text{ef}}}{n_{\text{max}}}$$

## SOLUTION

1. L'équation de la réaction s'écrit :



2. Le composé *C* est le **méthanoate de méthyléthyle**, ou méthanoate d'isopropyle, dont la formule semi-développée est :



3. Compte tenu des quantités de matière initiales et de la stœchiométrie de la réaction, la quantité de matière maximale d'ester que l'on obtiendrait lors d'une transformation totale est :  $n_{\text{max}} = 1,0$  mol.

La quantité de matière d'ester effectivement obtenue est  $n_{\text{ef}} = \frac{m_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}}$ .

On calcule, pour la formule brute  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , une masse molaire :

$$M_{\text{ester}} = 4 \times 12 + 8 \times 1,0 + 2 \times 16 = 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{D'où } n_{\text{ef}} = \frac{53}{88} = 0,60 \text{ mol.}$$

Le rendement de la préparation est :

$$\eta = \frac{n_{\text{ef}}}{n_{\text{max}}} = \frac{0,60}{1,0} = 0,60$$

$$\eta = 60 \%$$

## COMMENTAIRES

◀ C'est une réaction d'estérification.

◀ Bien mettre en évidence le groupe caractéristique.

◀ Appliquer la méthode.

◀ Appliquer la relation de définition du rendement.

## SOLUTION

4. On peut dresser le tableau d'évolution du système suivant, en considérant que l'état final est l'état d'équilibre et en tenant compte du fait que l'avancement à l'équilibre est  $x_f = n_{ef} = 0,60$  mol.

Équation	$\text{H-COOH} + \text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3 = \text{H-COOCH(CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$			
État initial (mol)	1,0	1,0	0	0
État d'équilibre (mol)	$1,0 - x_f = 0,40$	$1,0 - x_f = 0,40$	$x_f = 0,60$	$x_f = 0,60$

La constante d'équilibre  $K$  a pour expression :

$$K = \frac{(n_{\text{ester}})_{\text{éq}} (n_{\text{eau}})_{\text{éq}}}{(n_{\text{acide}})_{\text{éq}} (n_{\text{alcool}})_{\text{éq}}}$$

$$K = \frac{0,60 \times 0,60}{0,40 \times 0,40} = 2,25$$

5. Avec les quantités initiales indiquées, le tableau d'évolution devient :

Équation	$\text{H-COOH} + \text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3 = \text{H-COOCH(CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$			
État initial (mol)	2,0	1,0	0	0
État d'équilibre (mol)	$2,0 - x_f$	$1,0 - x_f$	$x_f$	$x_f$

On calcule alors l'avancement à l'équilibre, à l'aide de la constante  $K$  :

$$K = \frac{x_f x_f}{(2 - x_f)(1 - x_f)} = 2,25 \text{ qui conduit à l'équation } 1,25 x_f^2 - 6,75 x_f + 4,5 = 0$$

dont la seule solution inférieure à 1 est :  $x_f = 0,78$  mol.

Le réactif limitant est l'alcool, c'est par rapport à lui que l'on détermine le rendement. La quantité de matière d'ester que l'on obtiendrait lors d'une transformation totale est  $n_{\text{max}} = 1,0$  mol, alors que la quantité effectivement obtenue est  $n_{ef} = x_f$ .

Le rendement en ester est donc  $\eta = \frac{x_f}{n_{\text{max}}} = 0,78$ , soit **78 %**.

6. a. Le système évolue dans le sens de la disparition du réactif ajouté, donc dans le **sens direct**.

b. Dressons le tableau décrivant l'évolution du système lorsqu'au mélange à l'équilibre, on ajoute 1,0 mol de B.

Équation	$\text{H-COOH} + \text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3 = \text{H-COOCH(CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$			
État initial (mol)	1,40	0,40	0,60	0,60
État d'équilibre (mol)	$1,40 - x'_f$	$0,40 - x'_f$	$0,60 + x'_f$	$0,60 + x'_f$

On détermine l'avancement final  $x'_f$  dans le nouvel état d'équilibre à l'aide de la constante  $K$  :

$$K = \frac{(0,60 + x'_f)^2}{(1,40 - x'_f)(0,40 - x'_f)} = 2,25$$

qui conduit à l'équation  $1,25 x'^2_f - 5,25 x'_f + 0,90 = 0$

dont la solution comprise entre 0 et 0,40 est  $x'_f = 0,18$  mol.

D'où la composition du mélange dans le nouvel état d'équilibre :

**A : 0,22 mol ; B : 1,22 mol ; C : 0,78 mol ; H<sub>2</sub>O : 0,78 mol.**

c. Le rendement se calcule par rapport au réactif limitant A dont 1,0 mol a été mise en jeu :

$$\eta = \frac{n_c}{n_{A \text{ total}}} = \frac{0,78}{1,0} = 78 \%$$

d. Le rendement est le même que celui obtenu à partir d'un mélange initial de 1,0 mol de A et de 2,0 mol de B. Que l'excès de réactif soit apporté dans l'état initial ou dans l'état d'équilibre ne modifie pas le rendement dans l'état d'équilibre final.

## COMMENTAIRES

Exprimer  $K$  avec les valeurs des quantités de matière.

La valeur de  $K$  est la même car elle ne dépend pas des conditions initiales.

Appliquer à nouveau la méthode.

Pour obtenir l'état initial, on ajoute 1,0 mol de B à l'état d'équilibre précédent (question 4.).

Il faut prendre en compte la quantité totale de réactif limitant.

**1 Trouver les mots manquants**

- a. Le suivi expérimental de l'estérification se fait en titrant l'... au cours du temps. Pour suivre une hydrolyse, on titre l'... au cours du temps.  
 b. On obtient le même état d'équilibre lors d'une estérification ou d'une hydrolyse à partir d'un mélange ... des réactifs.  
 c. Un mélange de 1,0 mol d'acide éthanoïque et de 1,0 mol d'éthanol conduit à un état d'équilibre constitué par ... mol d'ester, ... mol d'eau, ... mol d'acide éthanoïque et ... mol d'éthanol.  
 d. Une augmentation de la ... ou l'emploi d'un ... permet de rendre plus rapide la réaction d'estérification.

**2 Vrai ou faux ?**

- a. Un alcool tertiaire s'estérifie plus complètement qu'un alcool primaire, dans les mêmes conditions.  
 b. La température est sans effet sur le taux d'avancement à l'équilibre d'une réaction d'estérification.  
 c. On peut déplacer l'état d'équilibre de la réaction d'hydrolyse d'un ester en faisant varier la température.  
 d. L'emploi d'un catalyseur permet d'obtenir un taux d'avancement à l'équilibre plus élevé.  
 e. L'eau n'intervient pas dans l'expression de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'estérification.

**3 QCM**

- a. Un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'un alcool tertiaire conduit à l'état d'équilibre avec un taux d'avancement voisin de :  
 5,0 % ;  60 % ;  67 %.
- b. L'hydrolyse d'un ester par une quantité équimolaire d'eau conduit à l'état d'équilibre avec un taux d'avancement de 33 %. L'alcool formé est un alcool :  
 primaire ;  secondaire ;  tertiaire.
- c. Pour accroître le rendement de la préparation d'un ester, on peut :  
 opérer à température plus élevée ;  
 utiliser un catalyseur ;  
 éliminer l'un des produits ;  
 utiliser un excès de l'un des réactifs.

**4 Apprendre à rédiger**

Expliquer succinctement la méthode utilisée par Berthelot pour effectuer l'étude expérimentale de la réaction d'estérification.

**5 Savoir-faire expérimental**

Décrire le protocole expérimental de la préparation d'un ester en soulignant les différents facteurs permettant d'accroître la vitesse de réaction et d'améliorer le rendement de la préparation.

**Réactions d'estérification**

**6 \*\* Quel est l'état final ?**

- À partir d'un mélange de 1,0 mol d'acide éthanoïque et de 1,0 mol d'éthanol, on obtient, dans l'état d'équilibre, 2/3 de mol d'eau.  
 a. Écrire l'équation de la réaction qui s'est produite.  
 b. Calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K$  associée à cette équation.  
 c. On mélange 1,0 mol d'acide éthanoïque, 2,0 mol d'éthanol et 4,0 mol d'eau. Quelle sera la composition de l'état final lorsque l'équilibre sera atteint ?

**7 \*\* Ester d'alcool secondaire**

- a. Écrire l'équation de la réaction d'estérification mettant en jeu l'acide propanoïque et le propan-2-ol.  
 b. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre associée à cette équation sachant que si l'on part d'un mélange équimolaire des deux réactifs, on obtient un taux d'avancement à l'équilibre de 60 %.  
 c. On part d'un mélange contenant 1,0 mol de chacun des réactifs et des produits. Dans quel sens la réaction évolue-t-elle ?  
 d. Quelle est la composition du système dans son état d'équilibre ?

**8 \*\* Équilibre ou évolution ?**

- On considère la réaction mettant en jeu les réactifs acide méthanoïque et propan-1-ol.  
 a. Écrire l'équation de la réaction.  
 b. On réalise les deux mélanges ayant les compositions suivantes.

Mélange	Acide	Alcool	Ester	Eau
A (en mol)	0,4	0,4	0,5	0,5
B (en mol)	0,3	0,6	0,8	0,9

- Sachant que la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction a pour valeur  $K = 4,0$ , indiquer pour quel mélange l'état d'équilibre est déjà établi.  
 c. Dans quel sens évolue l'autre mélange ?  
 d. Quelle est sa composition finale ?

**9 \*\* Quel est le rendement ?**

- En faisant réagir 30 g d'acide éthanoïque avec 74 g de butan-1-ol, on a obtenu 49 g d'ester.  
 a. Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation et nommer l'ester obtenu.  
 b. Déterminer le rendement de cette transformation.  
 c. Calculer le quotient de réaction dans l'état final du système.  
 d. Cet état final était-il l'état d'équilibre, sachant que la constante d'équilibre associée à la réaction étudiée a pour valeur  $K = 4,0$  ?

**DONNÉES**

\* Masses molaires atomiques ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  
 $M_{\text{H}} = 1,0$  ;  $M_{\text{C}} = 12$  ;  $M_{\text{O}} = 16$ .

## Réactions d'hydrolyse

## 10 •• Étude d'une hydrolyse

L'hydrolyse du méthanoate de méthyle, réalisée en solution homogène avec un mélange de 1,0 mol d'ester et de 1,0 mol d'eau, conduit, dans l'état d'équilibre, à 0,31 mol d'acide méthanoïque.

- Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation.
- Calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K$  associée à cette équation.
- Quelle sera la composition dans l'état d'équilibre d'un mélange qui, dans l'état initial, est constitué de 1,0 mol d'ester et de 3,0 mol d'eau en solution homogène ?

## 11 •• Rendement d'une hydrolyse

On effectue l'hydrolyse du propanoate de méthyléthyle :



- Écrire l'équation de la réaction correspondante et nommer les composés obtenus.
- Dans quelles conditions doit-on se placer pour rendre la réaction plus rapide ?
- Comment améliorer le rendement de cette transformation ?
- Une transformation réalisée sur 58,0 g d'ester a conduit à 33,3 g d'acide propanoïque. Calculer le rendement de cette transformation (rechercher les masses molaires nécessaires).
- Indiquer un mode opératoire permettant de séparer l'acide carboxylique obtenu des autres constituants du système.

## 12 Exercice de correction

Lire l'énoncé, puis la solution annotée d'un élève. Rédiger une correction détaillée de l'exercice.

## Énoncé

La réaction de 1,0 mol d'acide éthanóique avec 1,0 mol d'éthanol conduit, dans l'état d'équilibre, à 0,67 mol d'ester ; le traitement du mélange conduit, après distillation, à 0,60 mol d'éthanoate d'éthyle.

- Exprimer la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction.
- Déterminer le rendement de la préparation effectuée.

## Solution annotée d'un élève

a. La constante d'équilibre associée à la réaction :

$$\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} = \text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

a pour expression  $K = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}] \times [\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}]}$

*Faux. Qu'oubliez-vous ?*

b. Le rendement est le rapport entre la quantité effectivement obtenue et la quantité maximale présente à l'équilibre, *Non. Revoyez la définition du rendement.*

On a  $\eta = \frac{0,60}{0,67} = 0,90$  soit 90%

PROBLÈMES  
DE SYNTHÈSE

## 13 •• Estérification d'un alcool secondaire

- Un alcool saturé A a pour formule brute  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . Quels sont les différents isomères de constitution possibles ? Donner pour chacun la formule semi-développée correspondante, en précisant sa classe. Soit  $\text{A}_1$  l'alcool secondaire.
- Dans un tube placé à température constante, et en présence de traces d'acide sulfurique, on introduit 5,0 millimoles d'acide éthanóique et 5,0 millimoles de  $\text{A}_1$ .
  - Écrire l'équation de la réaction qui se produit.
  - On attend suffisamment longtemps pour considérer que la transformation est terminée. On titre alors l'acide éthanóique restant à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_b = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'équivalence est obtenue après addition d'un volume  $v_b = 20 \text{ mL}$  de cette solution d'hydroxyde de sodium. Déterminer le pourcentage d'acide éthanóique qui a réagi avec l'alcool  $\text{A}_1$  dans l'état final. On admet que la quantité d'acide sulfurique est négligeable.
  - Le rendement de la transformation étudiée serait-il amélioré si on augmentait la quantité d'acide sulfurique utilisée ?

## 14 •• Déplacement d'équilibre

- On étudie la réaction entre l'acide méthanoïque et le méthanol. Dans plusieurs ampoules, on mélange 2,3 g d'acide et 1,6 g d'alcool. On scelle ensuite les ampoules et on les place dans une étuve à  $50^\circ\text{C}$ . Au bout de 24 heures, on constate que la masse d'acide que l'on peut titrer reste constante et vaut 0,76 g.
  - Écrire l'équation de la réaction en utilisant les formules semi-développées.
  - Quelles sont ses caractéristiques ?
  - Quel est le pourcentage d'alcool estérifié ?
- On veut maintenant préparer du méthanoate de méthyle. Proposer un montage qui permettra, avec les mêmes réactifs que précédemment, d'obtenir un rendement plus important et de séparer l'ester formé (faire un schéma détaillé, expliquer son principe et préciser pour quelle raison le rendement est amélioré).

## DONNÉES

- Masses molaires atomiques :  $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{C}} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Températures d'ébullition normale : acide méthanoïque :  $100^\circ\text{C}$  ; méthanol :  $65^\circ\text{C}$  ; méthanoate de méthyle :  $31^\circ\text{C}$  ; eau :  $100^\circ\text{C}$ .

## 15 •• Utilisation d'un excès d'un réactif

- On se propose de préparer de l'acétate de 3-méthylbutyle par estérification.
  - Donner la formule semi-développée et le nom de l'acide, puis de l'alcool nécessaire à la réaction.
  - Écrire l'équation de la réaction ; en donner les caractéristiques.
- On réalise un mélange stœchiométrique contenant 0,2 mole de chaque réactif ; calculer le volume d'acide ainsi que celui d'alcool qu'il faut utiliser.

3. La réaction étant terminée, on titre l'acide restant. Il faut verser un volume  $v_b = 33,5$  mL de soude, de concentration  $c_b = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour atteindre l'équivalence.

a. Quelle quantité d'acide restait-il dans le milieu réactionnel ?  
b. Calculer le rendement de cette transformation (rapport du nombre de moles d'ester formé au nombre de moles d'alcool initial).

c. Quelle masse d'ester peut-on espérer obtenir par cette méthode ?

4. On effectue une seconde préparation en partant d'un mélange initial formé de 0,2 mol d'alcool et de 1,0 mol d'acide.

a. Justifier qualitativement l'obtention d'un rendement en ester, par rapport à l'alcool, supérieur au rendement précédent.

b. À l'aide des résultats de la question 3., calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de la réaction.

c. Déterminer le rendement de cette seconde préparation.

#### DONNÉES

Réactifs	Masse molaire moléculaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Masse volumique ( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )
acide	60	1,05
alcool	88	0,80

### 16 •• Un ester au parfum exotique

Le méthanoate d'éthyle (ou formiate d'éthyle) est un ester à odeur de rhum ; il peut être légalement utilisé comme additif alimentaire.

L'exercice a pour but d'étudier la synthèse de ce composé par une estérification entre l'acide méthanoïque et l'éthanol. L'ester est distillé et recueilli au fur et à mesure de sa formation.

#### Protocole

##### Préparation

Dans un ballon, on mélange :

- 37,7 mL d'acide méthanoïque
- 29,1 mL d'éthanol pur
- 5,0 mL d'acide sulfurique concentré.

##### Expérience

Le ballon, surmonté d'un ensemble à distiller, est placé dans un chauffe-ballon ; la température en tête de colonne augmente tout d'abord, puis se stabilise aux alentours de  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  ; on cesse la récupération du distillat dès que la température amorce une remontée.

##### Mesures

- Masse de distillat recueilli : 29 g.
- Volume du distillat : 32 mL.

#### I - Questions concernant le protocole

1. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?  
2. Outre la distillation de l'ester formé, le chauffage remplit une autre fonction : laquelle ?

#### 3. Analyse du distillat

a. Après avoir calculé sa masse volumique, montrer que le distillat est constitué de méthanoate d'éthyle.  
b. Quelle autre indication confirme ce résultat ?

#### II - Exploitation de l'équation

1. Écrire l'équation de la réaction d'estérification.  
2. Calculer les quantités de matière (en moles) d'acide

méthanoïque et d'éthanol initialement introduites ; quel est le réactif limitant de cette réaction ?

3. Définir, puis calculer le rendement de la transformation.

#### DONNÉES

	Masse volumique ( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	Température d'ébullition en $^\circ\text{C}$ à pression normale	Masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
Acide méthanoïque	1,22	100,7	46
Éthanol	0,79	78,5	46
Méthanoate d'éthyle	0,91	54,3	74

### 17 •• Une odeur de jasmin

L'acétate de benzyle est un des constituants de l'essence de jasmin. On le prépare ici par réaction de l'acide éthanoïque avec l'alcool benzylique de formule brute :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH}$ .

Écrire l'équation de la réaction.

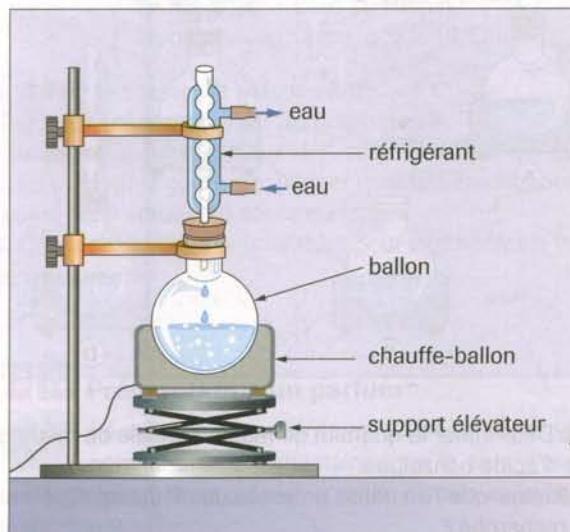
Quel nom la réaction considérée porte-t-elle ?

Indiquer des caractères généraux des réactions de ce type. Pour réaliser cette transformation, on chauffe à reflux, pendant 20 minutes, 10 mL d'acide éthanoïque, 18 mL d'alcool benzylique, des traces d'acide sulfurique concentré (qui peuvent avantageusement être remplacées par quelques cristaux d'acide paratoluènesulfonique) et quelques grains de pierre ponce.

Après refroidissement, on ajoute au contenu du ballon une solution saturée de carbonate de sodium jusqu'à obtenir la basicité de la phase aqueuse du mélange. On extrait alors au dichlorométhane et on sèche la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre. Après élimination du solvant, on recueille par distillation 16 mL d'acétate de benzyle.

a. Quelles étaient, en moles, les quantités de matière initiales d'acide éthanoïque et d'alcool benzylique introduites ? Quelle est, de même, la quantité de matière d'éthanoate de benzyle effectivement obtenue ? En déduire le rendement de la transformation.

b. On a utilisé un chauffage à reflux du mélange réactionnel, conformément au schéma ci-dessous.



Quel en est l'intérêt?

**c.** Quel a été le rôle de l'acide sulfurique (ou de l'acide paratoluènesulfonique)?

**d.** Dans le traitement par la solution de carbonate de sodium, quels composés se trouvent ainsi transformés? Quel est l'intérêt de cette opération?

**e.** Décrivez comment vous procéderiez pour effectuer l'extraction par le solvant dichlorométhane, sachant que la masse volumique de ce solvant est  $\rho = 1,33 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**DONNÉES**

• *Masses molaires atomiques :*

$M_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

• *Masses volumiques :*

- acide éthanoïque : 1,05 g/mL

- alcool benzylique : 1,04 g/mL

- éthanoate de benzyle : 1,06 g/mL.

**18** **Préparation d'un ester odorant**

**BAC** Le benzoate de méthyle, utilisé en parfumerie, existe dans diverses huiles essentielles naturelles (ilang-ilang, œillet...), c'est un liquide à odeur forte et aromatique.

**I.** Le benzoate de méthyle est obtenu par une réaction d'estérification entre l'acide benzoïque de formule  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$  et le méthanol de formule  $\text{CH}_3\text{-OH}$  en présence d'acide sulfurique.

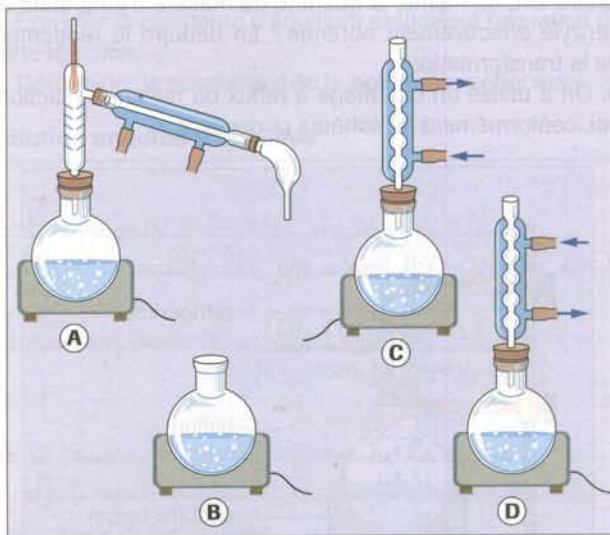
**1.** Écrire l'équation de la réaction et donner ses caractéristiques.

**2.** Quel est le rôle de l'acide sulfurique?

**II.** Dans un ballon, on introduit 12,2 g d'acide benzoïque, 40 mL de méthanol, 3,0 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. On réalise un montage à reflux sous la hotte et on chauffe doucement pendant 1 heure.

**1. a.** Parmi les montages représentés ci-après, quel est celui qui convient pour réaliser un montage à reflux? Justifier votre choix.

**b.** Pourquoi chauffe-t-on? Quelle est l'utilité du montage à reflux?



**2. a.** Déterminer la quantité de matière initiale de méthanol, puis d'acide benzoïque.

**b.** Montrer que l'on utilise un excès de méthanol. Quel est le but recherché?

**III.** Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter, contenant 50 mL d'eau distillée froide. On obtient deux phases différentes.

Après traitement de la phase contenant l'ester, on récupère une masse  $m = 10,2 \text{ g}$  de benzoate de méthyle.

**1.** Dessiner l'ampoule à décanter; indiquer la place respective des deux phases et préciser leur contenu.

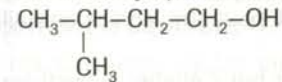
**2. a.** Quelle serait la masse d'ester  $m_0$  obtenue si la transformation était totale?

**b.** Calculer le rendement de la transformation réalisée.

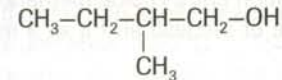
**DONNÉES**

Composés	Masse molaire (g · mol <sup>-1</sup> )	Masse volumique à 20 °C (g · mL <sup>-1</sup> )	Solubilité dans l'eau
acide benzoïque	122	1,3	peu soluble
méthanol ( vapeurs toxiques)	32	0,8	soluble
benzoate de méthyle	136	1,1	insoluble

**19** **1.** Un alcool commercial est un mélange de deux isomères de formule brute  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ , essentiellement l'alcool isoamylique *A* de formule :



et, en faible quantité, l'alcool *B* de formule :



Donner le nom systématique de la molécule de ces deux alcools.

En quoi ces deux isomères se distinguent-ils?

**2.** Écrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  et l'alcool isoamylique  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  (molécule *A*). On utilisera les formules semi-développées.

L'ester produit dégage une odeur de banane.

Donner quelques propriétés de cette réaction d'estérification.

**3.** On mélange 16 g d'acide éthanoïque pur, 8,0 g d'alcool isoamylique et 0,5 mL d'acide sulfurique concentré. On chauffe à reflux environ 1 heure.

**a.** Pourquoi chauffe-t-on?

**b.** Pourquoi utilise-t-on de l'acide sulfurique?

**c.** Les réactifs sont-ils mis en œuvre dans les conditions stœchiométriques?

**d.** Pourquoi utilise-t-on un réactif en excès?

**e.** On obtient 7,0 g d'ester.

Calculer le rendement de la transformation.

**4. a.** Écrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'alcool *B*. On utilisera les formules semi-développées.

**b.** Quel est le nom de l'ester formé?

**c.** Les propriétés de cette réaction d'estérification sont-elles différentes de celles de la réaction d'estérification étudiée à la question 2. Justifier la réponse.

**DONNÉES :** *Masses molaires :*

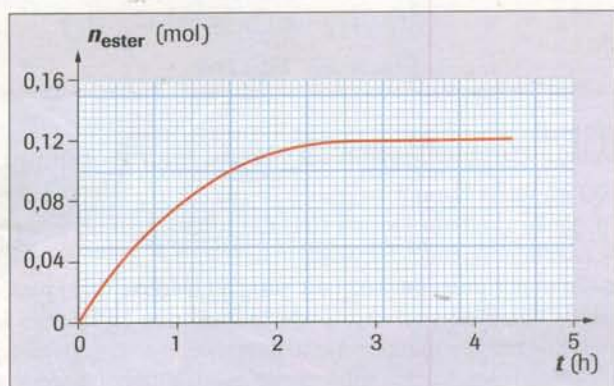
$M$  (acide éthanoïque) = 60 g · mol<sup>-1</sup> ;  $M$  (alcool isoamylique) = 88 g · mol<sup>-1</sup> ;  $M$  (ester) = 130 g · mol<sup>-1</sup>.

## Cinétique de l'estérification

### 20 •• Utilisation d'une courbe $n = f(t)$

Pour étudier la cinétique d'une réaction d'estérification, 0,20 mol d'acide éthanóique sont mélangés à 0,20 mol de butan-2-ol, le volume du mélange est  $V = 30$  mL.

- Indiquer comment mesurer ces quantités.
- Écrire l'équation de la réaction.
- Le mélange, en présence de catalyseur, est légèrement chauffé. À intervalles de temps réguliers, un petit volume du mélange réactionnel est prélevé et refroidi; le titrage de l'acide restant permet de faire une étude cinétique. Le document ci-après représente la quantité totale d'ester dans le mélange  $n_{\text{ester}}$  en fonction du temps.



- Calculer, aux dates  $t_1 = 1$  h et  $t_2 = 3$  h, la vitesse de réaction.
- A-t-on atteint l'état d'équilibre après 4 h de chauffage? Justifier la réponse et calculer l'avancement final obtenu à cette date.

### 21 •• Utilisation d'un tableau de données

On effectue la réaction d'estérification de l'acide méthanoïque  $\text{H-COOH}$  par l'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$  à une température constante de  $50^\circ\text{C}$  en mélangeant, à la date  $t = 0$ , une mole d'acide méthanoïque et une mole d'éthanol dans un solvant; le volume de la solution est de 200 mL.

On réalise, au cours du temps, des prélèvements de volume négligeable grâce auxquels on détermine la quantité de matière  $n$  d'acide restant dans le mélange. Les résultats sont portés dans le tableau suivant.

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120
$n$	1	0,81	0,69	0,60	0,54	0,49	0,44	0,39	0,37	0,36

- Tracer la courbe représentant les variations de la concentration de l'ester formé en fonction du temps.
- En déduire la vitesse de réaction à la date  $t = 15$  min.
- Déterminer le taux d'avancement final de la transformation.
- Comment pourrait-on augmenter la vitesse de réaction sans modifier la valeur de l'avancement final?

### 22 •• Étude cinétique d'une hydrolyse

Au cours d'une séance de travaux pratiques, les élèves réalisent l'étude cinétique de la réaction d'hydrolyse d'un ester.

Pour cela, le préparateur dissout  $n = 0,50$  mole d'éthanoate d'éthyle dans de l'eau et un solvant de façon à obtenir 1,0 L de solution.

1. a. En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction entre l'éthanoate d'éthyle et l'eau.

b. Comment nomme-t-on cette réaction? Préciser le nom des produits obtenus.

2. Chaque groupe d'élèves prélève 100 mL de cette solution qu'il répartit dans 10 tubes maintenus à température constante dans une enceinte thermostatée, à la date  $t = 0$ .

À chaque date  $t$  précisée dans le tableau ci-dessous, on prélève un tube que l'on met dans la glace, puis on titre l'acide formé à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_b = 0,50$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$ , en présence d'un indicateur coloré.

Pour obtenir le virage de cet indicateur coloré, il faut verser un volume  $v_b$  de solution d'hydroxyde de sodium.

Un groupe d'élèves obtient les résultats suivants.

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	80	100
$v_b$ (mL)	0	2,1	3,7	5,0	6,1	6,9	7,5	8,6	9,4

a. Faire le schéma du montage permettant de réaliser le titrage de l'acide formé et nommer le matériel utilisé.

b. Quel indicateur coloré choisiriez-vous pour ce titrage? Justifier votre réponse.

Indicateurs colorés proposés avec leur zone de virage.

Hélianthine	$3,1 \leq \text{pH} \leq 4,4$
Rouge de méthyle	$4,2 \leq \text{pH} \leq 6,2$
Phénolphthaléine	$8,0 \leq \text{pH} \leq 9,5$

c. Pourquoi place-t-on le tube dans la glace avant chaque titrage?

d. Calculer la quantité de matière  $n_0$  (en moles) d'ester présent dans chaque tube, à la date  $t = 0$ .

e. Exprimer, en fonction de  $v_b$  la quantité de matière  $n_E$  (en moles) d'ester restant dans un tube, à la date  $t$ ,  $v_b$  étant exprimé en mL.

Calculer  $n_E$  à chaque date  $t$  et donner les résultats sous forme de tableau.

3. a. Tracer la courbe représentant  $n_E = f(t)$ .

Échelles  $\left\{ \begin{array}{l} \text{en abscisses : } 1 \text{ cm} \cong 10 \text{ min} \\ \text{en ordonnées : } 1 \text{ cm} \cong 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{array} \right.$

b. Définir la vitesse de réaction à la date  $t$ .

Comment l'obtenir à partir du graphique?

Calculer sa valeur  $V_{50}$  en mol  $\cdot$  L $^{-1} \cdot$  min $^{-1}$ , à la date  $t_1 = 50$  min.

c. En utilisant la courbe, expliquer qualitativement comment évolue cette vitesse au cours du temps.

d. Citer deux méthodes utilisables pour augmenter la vitesse de cette réaction.

### 23 •• Préparation d'un parfum

Le salicylate de méthyle est utilisé en parfumerie et comme arôme alimentaire sous le nom d'essence de Wintergreen. Il se prépare à partir d'acide salicylique et de méthanol.

**1. L'acide salicylique**

Écrire, avec les formules semi-développées, l'équation de la réaction d'estérification de l'acide salicylique par le méthanol.

**2. Préparation du mélange réactionnel**

On introduit dans un ballon 0,2 mol d'acide salicylique, 60 mL de méthanol et 7,0 mL d'acide sulfurique concentré.

- Quelle masse d'acide salicylique doit-on peser ?
- Montrer que le méthanol est en large excès. Quel est l'intérêt de procéder ainsi ?
- Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- Quels instruments peut-on utiliser pour mesurer les deux volumes liquides (60 mL et 7,0 mL) ? Justifier la réponse.

**3. Déroulement de la réaction**

On ajoute quelques grains de pierre ponce au mélange réactionnel et on adapte un réfrigérant à eau vertical sur le ballon.

On chauffe à reflux pendant une heure et demie.

- Faire un schéma annoté du montage en indiquant le sens de circulation de l'eau froide.
- Quel est le rôle de la pierre ponce ?
- Quel est le rôle du réfrigérant ?

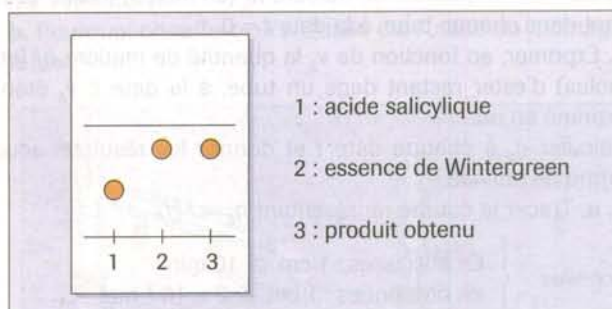
**4. Résultats**

Après traitement du contenu du ballon, extraction et lavage de l'ester, on obtient une masse de 21 g d'essence de Wintergreen.

- Quelle masse maximale d'ester pouvait-on espérer recueillir ?

En déduire le rendement de cette préparation.

Afin de contrôler la pureté du produit obtenu, on réalise une chromatographie sur couche mince en utilisant un éluant approprié. Après révélation, on obtient le chromatogramme suivant.



- Quel est le rôle de l'éluant ?
- Quelle conclusion peut-on tirer de ce chromatogramme ?

**DONNÉES**

Nom	Formule	Masse volumique (g · mL <sup>-1</sup> ) pour les liquides	Masse molaire (g · mol <sup>-1</sup> )
acide salicylique		-	138
méthanol	CH <sub>3</sub> - OH	0,79	32
salicylate de méthyle		1,18	152

**POUR ALLER PLUS LOIN****24 .. L'estérification au niveau microscopique****1. D'où vient l'eau ?**

On désire préparer l'alcool CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-<sup>18</sup>O<sup>18</sup>H marqué à l'aide de l'isotope <sup>18</sup>O, de l'oxygène.

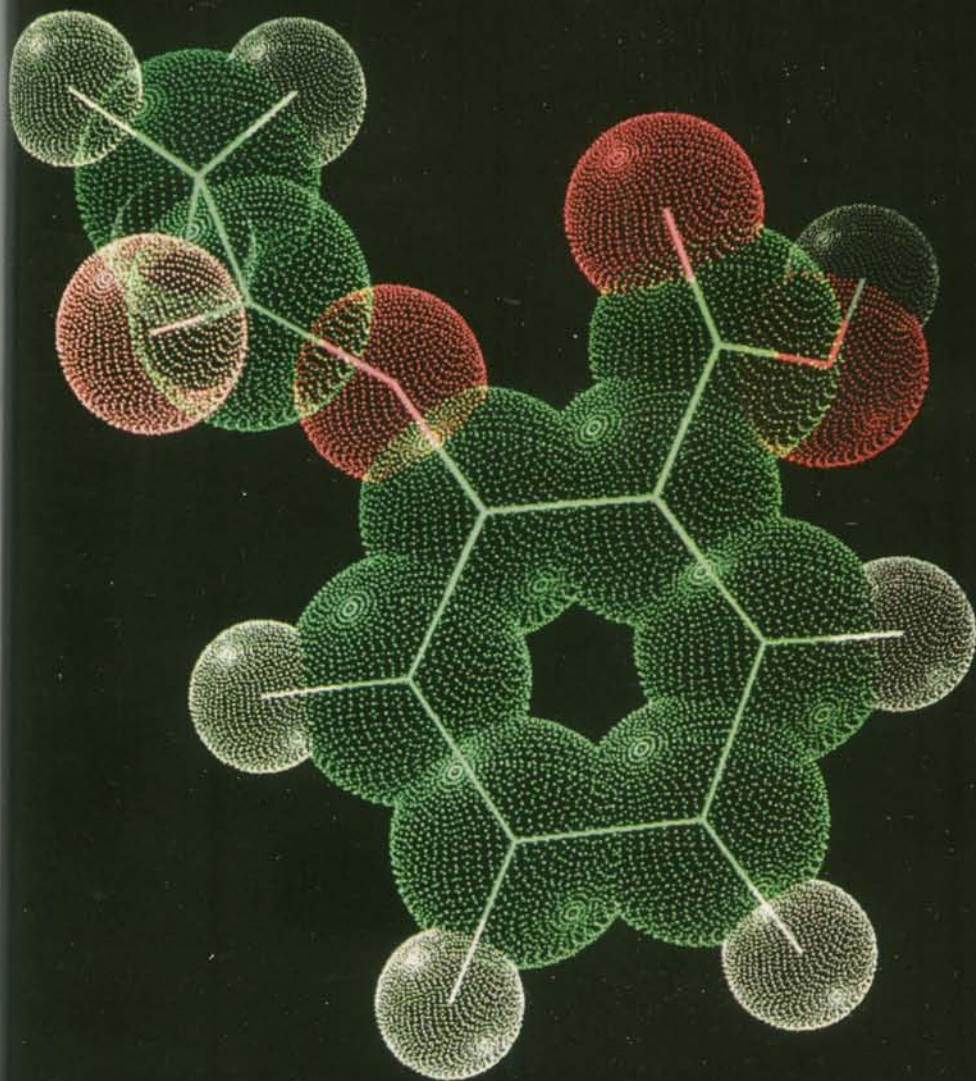
- Comment procéder sachant que l'on dispose de la molécule H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, d'éthanol et d'acide iodhydrique HI ? Écrire la suite des transformations à effectuer.
- On fait réagir l'acide éthanoïque avec l'éthanol marqué à l'oxygène 18. Après avoir séparé l'ester et l'eau formés, une analyse au spectromètre de masse montre que l'eau ne contient pas l'isotope 18 de l'oxygène. Dans quel produit se trouve cet isotope ?
- En déduire quel est des deux réactifs celui dont la liaison C-OH s'est rompue lors de la formation de l'ester. Écrire l'équation de la réaction en matérialisant les liaisons rompues (par des pointillés) et les liaisons créées (par un trait gras).

**2. Pourquoi la réaction est-elle athermique ?**

On considère la réaction en phase gazeuse entre l'éthanol et l'acide éthanoïque.

- Estimer, en fonction des énergies moyennes de liaison, l'énergie transférée au cours de la formation d'une mole d'ester, dans l'hypothèse où toutes les espèces mises en jeu sont à l'état gazeux.
- Sachant que la réaction, réalisée en phase liquide, est athermique et que l'énergie transférée sous forme de travail est négligeable, quelle relation lie les énergies de cohésion des liquides mis en jeu ?

# Contrôle de l'évolution de systèmes chimiques par changement de réactif



## OBJECTIFS

- Calculer le rendement d'une transformation.
- Écrire l'équation de la réaction :
  - d'un anhydride d'acide avec un alcool
  - de l'hydrolyse basique d'un esteret connaître les propriétés des transformations associées.
- Identifier la partie hydrophile et la partie hydrophobe d'un ion carboxylate à longue chaîne.
- Mettre en œuvre, au laboratoire, les techniques de la chimie organique.

## PLAN DU COURS

- 1** Pourquoi changer de réactif ?
- 2** Synthèse d'un ester à partir d'un anhydride d'acide et d'un alcool
- 3** Hydrolyse basique des esters

L'aspirine est le médicament le plus consommé dans le monde depuis plus de cent ans ! Il s'agit d'un ester (ici modèle moléculaire obtenu grâce à l'informatique CAO) dont la synthèse utilise l'anhydride éthanóique et non l'acide éthanóique.

► Pour quelles raisons change-t-on de réactif ?

## Les corps gras ont non seulement un rôle alimentaire, mais ce sont également des matières premières dans l'industrie des savons.

### ACTIVITÉ 1

#### Qu'est-ce qu'un corps gras ?

##### Exemple 1

■ L'**oléine**, constituant principal de l'huile d'olive, conduit, par hydrolyse acido-catalysée, à un mélange de glycérol (1,0 mol) et d'acide oléique (3,0 mol). L'acide oléique est l'acide (Z)-octadéc-9-énoïque, c'est-à-dire un acide carboxylique à 18 atomes de carbone ayant une double liaison de configuration Z entre les atomes de carbone d'indice 9 et 10.

##### Exemple 2

■ La **butyrine** est un des constituants du beurre ; son hydrolyse conduit de même, à un mélange de glycérol et d'acide butanoïque dans les proportions de 3,0 mol d'acide butanoïque pour 1,0 mol de glycérol.

► **1.** Dédurre des résultats précédents la formule semi-développée de la butyrine et de l'oléine.

► **2.** À quelle famille de composés appartiennent les corps gras ?

### ACTIVITÉ 2

#### Préparation d'un anhydride d'acide

■ Placer 1,0 à 2,0 g d'acide orthophtalique (fig. 1) dans un bécher. Recouvrir d'un verre de montre et chauffer à l'aide d'une plaque chauffante (fig. 2).

■ De la vapeur d'eau s'échappe par le bec verseur du bécher, tandis que de fines paillettes d'un solide blanc se déposent sous le verre de montre (fig. 3).

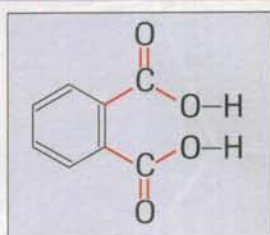


Fig. 1 Formule de l'acide orthophtalique.



Fig. 3 Paillettes d'anhydride phtalique.



Fig. 2 Obtention de l'anhydride phtalique.

► **1.** Quelle observation montre que les paillettes ne sont pas le condensat de vapeurs d'acide orthophtalique ?

► **2.** Donner la formule de l'anhydride phtalique ainsi obtenu.

► **3.** Quelle particularité structurale facilite la formation de cet anhydride d'acide ?

► **4.** Comment qualifier cette déshydratation par comparaison à celle de l'acide éthanoïque ?

#### CHIMIE ET VOCABULAIRE

■ **Acide gras** : acide carboxylique à chaîne linéaire et à nombre pair d'atomes de carbone qui entre dans la composition des corps gras naturels.

#### L'ÉNIGME DU CHAPITRE

**Pourquoi** les savons perdent-ils leur efficacité dans une eau où la concentration des ions  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  ou  $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$  est grande (eaux dures ou calcaires) ?

# 1 Pourquoi changer de réactif ?

Les transformations mettant en jeu la réaction d'estérification entre un acide carboxylique et un alcool, ou la réaction d'hydrolyse d'un ester, ont le défaut d'être **lentes et limitées**. Certes, on peut les rendre plus rapides en élevant la **température** et en utilisant un **catalyseur** ; on peut en améliorer le rendement, en utilisant un **excès d'un des réactifs** ou en **éliminant l'un des produits**. Mais ces méthodes ont le défaut de consommer soit un surplus de matière, soit un surplus d'énergie.

Afin de réduire les coûts de production d'esters ou des produits de leur hydrolyse, les chimistes ont cherché à les obtenir par d'autres procédés.

Ces procédés sont basés sur l'utilisation de réactifs différents. Ces nouveaux réactifs sont choisis de façon à **rendre impossible**, dans les conditions opératoires utilisées, **la réaction inverse** qui limitait le rendement de la transformation ; ainsi **la transformation devient totale**.

Les problèmes à résoudre sont donc les suivants :

- comment préparer un ester sans qu'il se forme d'eau, pour éviter son hydrolyse ?
- dans quelles conditions doit-on effectuer l'hydrolyse d'un ester pour que l'alcool résultant ne soit pas en présence d'un acide carboxylique ?

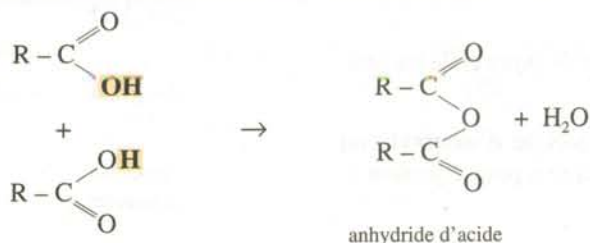
## 2 Synthèse d'un ester à partir d'un anhydride d'acide et d'un alcool

### 2.1. Les anhydrides d'acide

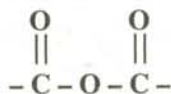
#### A Définition et nomenclature

Un anhydride d'acide résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acide carboxylique.

Il suffit « d'enlever » une molécule d'eau entre deux molécules d'acide pour obtenir la formule d'un anhydride d'acide :



Le **groupe caractéristique** d'un anhydride d'acide peut s'écrire :



Le nom d'un anhydride d'acide s'obtient en remplaçant le mot « acide » par *anhydride* dans le nom de l'acide carboxylique correspondant.

► Voir exercice n° 6, page 298

■ EXEMPLE

$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3$  dérive de l'acide éthanoïque (ou acétique); on le nomme **anhydride éthanoïque** ou **anhydride acétique**.

■ B Réactivité

Les anhydrides d'acide sont des liquides ou des solides **corrosifs** et **irritants** pour la peau et les yeux (fig. 1) car ils réagissent avec l'eau pour conduire à l'acide carboxylique dont ils dérivent. On les manipule sous hotte. Plus réactifs que les acides, les anhydrides d'acide donnent lieu à des transformations totales, généralement rapides et exothermiques.



**Fig. 1** Corrosif et inflammable, l'anhydride éthanoïque est irritant du fait de sa réaction avec l'eau qui se produit à température ambiante.

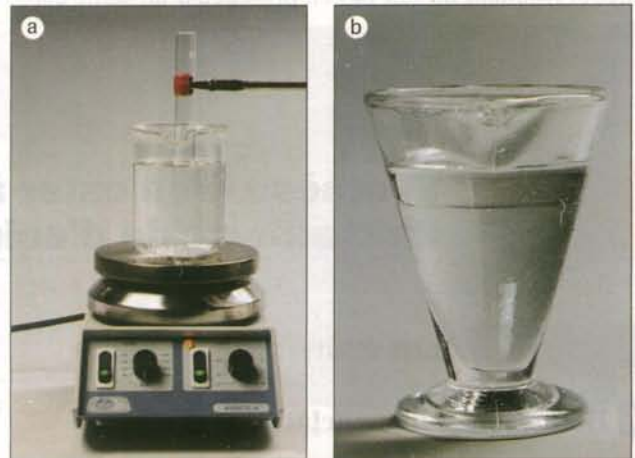
**2. 2. Réaction d'un anhydride d'acide avec un alcool**

■ A Préparation de l'éthanoate de 3-méthylbutyle (ou acétate d'isoamyle)

EXPÉRIENCE

Expérience à réaliser sous hotte.

- Dans un tube à essais, verser 8,0 mL d'alcool isoamylique puis 7,0 mL d'anhydride éthanoïque.
- Agiter, puis placer quelques minutes dans un bain-marie à 50 °C (fig. 2a).
- Verser dans un verre contenant de l'eau salée, agiter et laisser décanter (fig. 2b).
- Tremper une bande de papier-filtre dans la phase surnageante et sentir l'odeur qui s'en dégage.



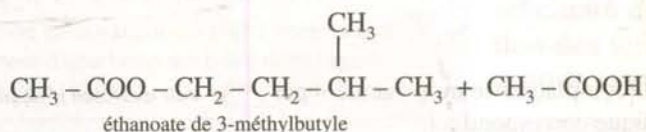
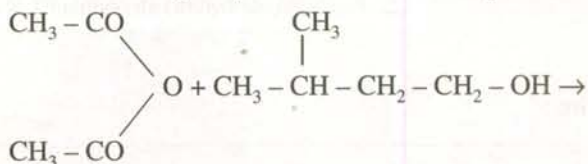
**Fig. 2** Préparation de l'acétate d'isoamyle.  
a. Les deux réactifs au bain-marie.  
b. On verse dans un verre d'eau salée.

OBSERVATION

Le produit formé, insoluble dans l'eau, dégage une odeur de poire et de banane.

INTERPRÉTATION

La transformation conduit rapidement à un ester, l'acétate d'isoamyle ou éthanoate de 3-méthylbutyle. La réaction correspondante a pour équation :

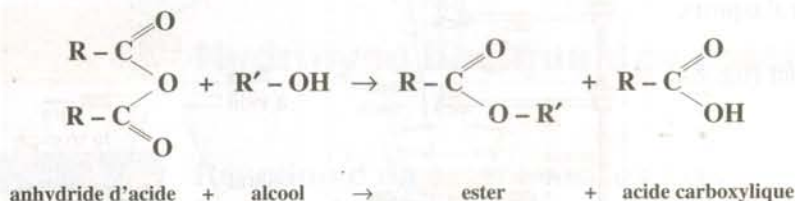


On notera que l'estér se forme en **milieu anhydre**. L'hydrolyse de l'estér n'est alors pas possible ; la transformation est donc totale.

## B Généralisation

La réaction d'un anhydride d'acide avec un alcool conduit à un ester selon une transformation rapide, au cours de laquelle l'avancement maximal est atteint.

L'équation de la réaction s'écrit :



La transformation d'un alcool en ester s'effectue donc plus rapidement et avec un meilleur rendement, en remplaçant l'acide carboxylique par l'anhydride d'acide correspondant.

## 2.3. Application à la synthèse de l'aspirine

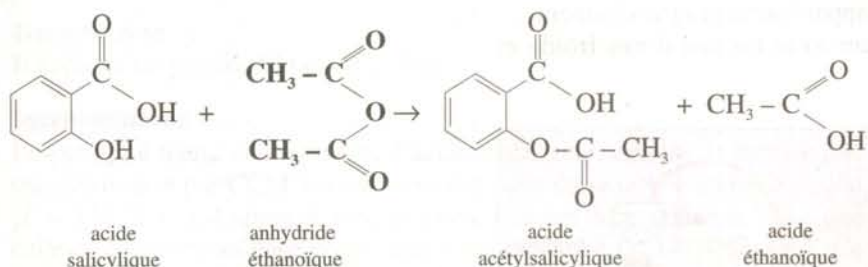
### A De l'acide salicylique à l'aspirine

L'aspirine est l'acide acétylsalicylique (fig. 3 et 6). On l'obtient à partir de l'acide salicylique ou acide 2-hydroxybenzoïque (fig. 4 et 5), en remplaçant l'atome d'hydrogène du groupe -OH, porté par le cycle benzénique, par le groupe acétyle -CO-CH<sub>3</sub>. On passe ainsi du groupe caractéristique d'un phénol (famille de composés dont le groupe -OH est porté par un cycle benzénique) au groupe caractéristique ester (ici ester de l'acide éthanoïque).

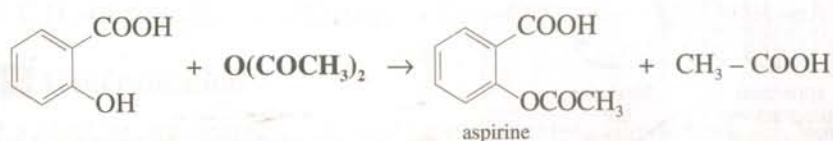
On ne pratique pas l'estérification par l'acide éthanoïque car la transformation, très lente, présente un taux d'avancement trop faible (inférieur à 8 % pour un mélange équimolaire).

Pour que l'avancement maximal soit atteint, on utilise donc l'anhydride éthanoïque (ou anhydride acétique).

La transformation, nommée **acétylation**, est modélisée par la réaction suivante :



ou



Pour que la transformation soit rapide, on la réalise entre 60 °C et 90 °C en présence d'un catalyseur, l'acide sulfurique.

► Voir exercices n° 7 à 9, page 298

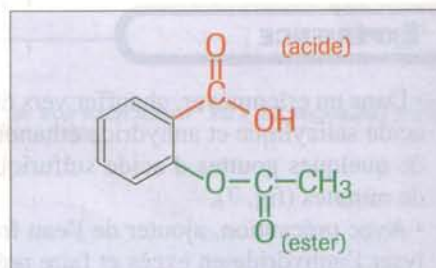


Fig. 3 Acide acétylsalicylique. Noter la présence de deux groupes caractéristiques.

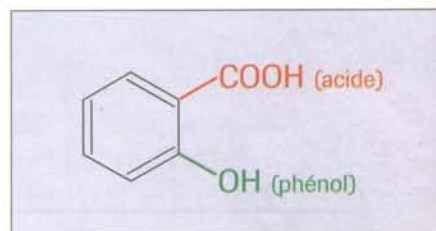


Fig. 4 Acide salicylique. Le groupe -OH n'est pas porté par un atome de carbone tétraédrique : ce composé n'est pas un alcool mais un phénol.



Fig. 5 Modèle moléculaire de l'acide salicylique.

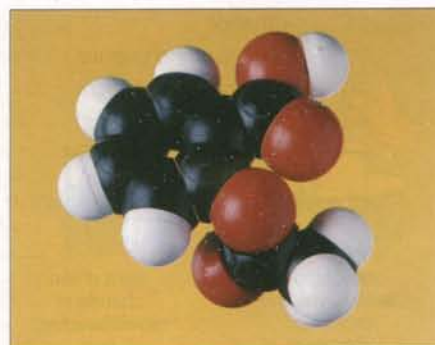
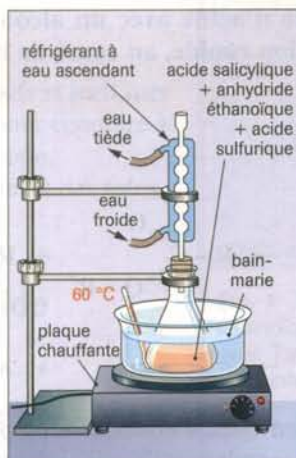


Fig. 6 Modèle moléculaire de l'acide acétylsalicylique ou aspirine.

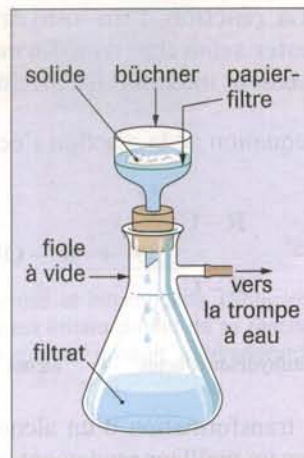
## B Préparation de l'aspirine au laboratoire

### EXPÉRIENCE

- Dans un erlenmeyer, chauffer vers  $60^{\circ}\text{C}$  les réactifs : acide salicylique et anhydride éthanoïque, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique, une vingtaine de minutes (fig. 7).
- Avec précaution, ajouter de l'eau froide pour hydrolyser l'anhydride en excès et faire précipiter l'aspirine sous forme de cristaux blancs.
- Séparer les cristaux par filtration sur büchner (fig. 8), les laver à l'eau froide.



**FIG. 7** Dispositif expérimental avec réfrigérant à eau ascendant pour la préparation de l'aspirine.



**FIG. 8** Filtration sur büchner : le liquide traverse le filtre tandis que les cristaux restent sur le filtre.

### OBSERVATION

Des cristaux blancs apparaissent après l'ajout d'eau froide. On les isole par filtration sur büchner (fig. 8).

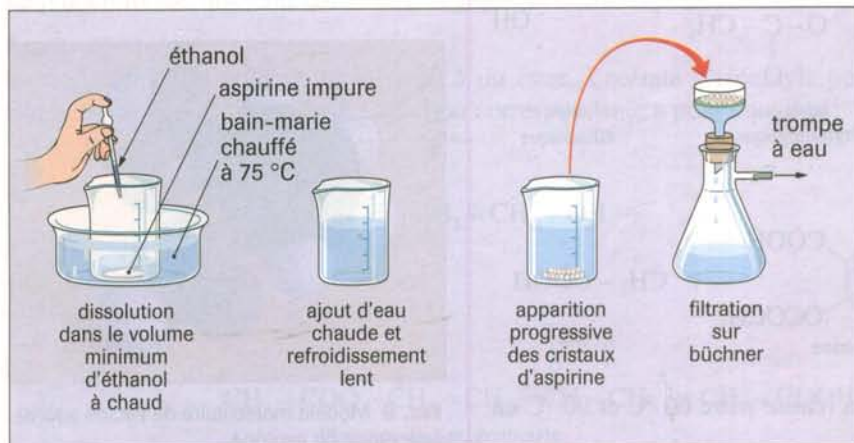
### INTERPRÉTATION

Ces cristaux blancs sont formés d'acide acétylsalicylique (ou aspirine) résultant de la réaction de l'acide salicylique avec l'anhydride éthanoïque (paragraphe 2.3 A).

On peut effectuer une purification de ces cristaux par recristallisation.

## C Purification par recristallisation

- Dissoudre le solide obtenu dans le volume minimum d'éthanol chauffé au bain-marie (fig. 9).
- Ajouter un volume triple d'eau chaude.
- Laisser refroidir sans agiter ; les cristaux apparaissent progressivement.
- Séparer par filtration sur büchner ; rincer avec un peu d'eau froide et sécher à l'étuve.



**FIG. 9** Recristallisation de l'aspirine. Les impuretés sont plus solubles que l'aspirine dans le mélange eau-éthanol ; elles s'éliminent dans la phase liquide.

La recristallisation est un procédé de purification d'un produit solide ; elle utilise la différence de solubilité, dans un solvant, d'un produit et des impuretés.

Le contrôle de la pureté du produit recristallisé se fait par **chromatographie sur couche mince (CCM)** ou par détermination du **point de fusion**.

► Voir exercices n° 20 à 22, pages 301 à 303

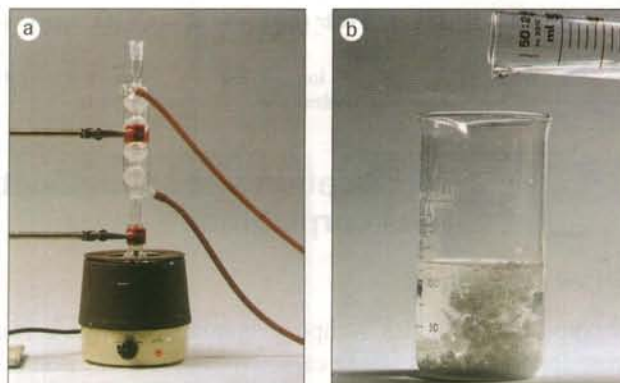
## 3 Hydrolyse basique des esters

### 3.1. Réaction d'un ester avec les ions hydroxyde $\text{HO}^-$ (aq)

#### A Réalisation expérimentale

#### EXPÉRIENCE

- Dans un ballon de 100 mL, introduire 10 mL de benzoate d'éthyle, 20 mL d'éthanol à 90 ° et quelques grains de pierre ponce.
- Ajouter avec précaution (gants et lunettes) 25 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Adapter un réfrigérant à eau ascendant et chauffer environ 10 min à reflux (fig. 10a).
- Refroidir la solution, verser dans un bécher contenant de la glace pilée et, tout en agitant, ajouter progressivement, et avec les précautions d'usage, de l'acide chlorhydrique de concentration molaire  $5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  jusqu'à obtenir un pH nettement acide (fig. 10b).



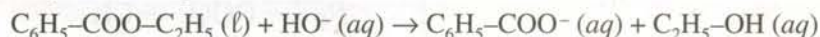
**Fig. 10** Hydrolyse basique du benzoate d'éthyle.  
a. Dispositif de chauffage à reflux.  
b. Précipitation d'acide benzoïque par acidification.

#### OBSERVATION

Il apparaît un précipité blanc (fig. 10b).

#### INTERPRÉTATION

Le précipité blanc obtenu est de l'acide benzoïque, comme le montre une caractérisation par CCM, ou une détermination de sa température de fusion ( $F = 122 \text{ °C}$ ). S'il apparaît lors de l'acidification de la solution, c'est que celle-ci contenait sa base conjuguée, l'ion benzoate  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$  (aq). Ce dernier résulte de la réaction des ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  (aq) avec le benzoate d'éthyle dont l'équation s'écrit :



#### B Généralisation

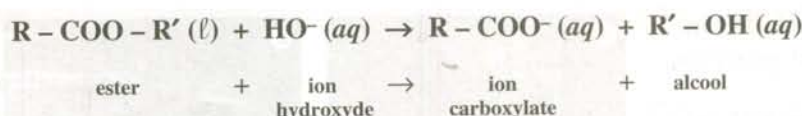
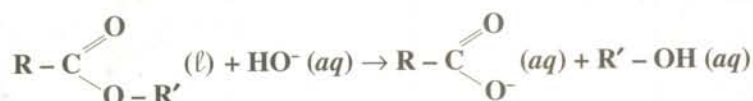
La réaction précédente se généralise à tout ester : **par action des ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  (aq), un ester est transformé en ion carboxylate et en alcool**. Cette réaction se nomme **réaction de saponification**, car appliquée aux corps gras, elle conduit aux savons (voir paragraphe 3.2).

► Voir exercices n° 10 à 13, page 299

On peut formellement considérer qu'il s'agit d'une réaction d'hydrolyse, mais compte tenu du fait que l'on est en milieu basique, l'acide carboxylique formé est converti en sa base conjuguée, l'ion carboxylate (puisque celui-ci est alors l'espèce majoritaire du couple). Mais contrairement à un acide carboxylique, l'ion carboxylate ne réagit pas avec un alcool, de sorte que la réaction inverse de reformation de l'ester n'est pas possible. De ce fait, l'hydrolyse basique d'un ester peut se poursuivre jusqu'à disparition du réactif limitant : **l'avancement maximal est atteint**. Il s'agit donc d'une **transformation totale** qui, en outre, se déroule **rapidement** à des températures modérées. Pour rendre la réaction encore plus rapide, on a intérêt à opérer en milieu homogène. Or les esters ne sont généralement pas solubles dans l'eau. C'est la raison pour laquelle on réalise cette transformation dans un mélange eau-alcool que l'on chauffe une dizaine de minutes à reflux.

**L'hydrolyse basique d'un ester conduit à un ion carboxylate et à un alcool selon une transformation rapide à chaud au cours de laquelle l'avancement maximal est atteint.**

De manière générale, l'équation de la réaction s'écrit :



### 3.2. Application à la saponification des corps gras

#### A Les corps gras

Les corps gras sont des composés naturels, d'origine végétale ou animale, encore appelés **lipides** ; ils se caractérisent par leur insolubilité dans l'eau, une densité inférieure à l'unité et un toucher onctueux. On distingue les **huiles** qui sont liquides à température ordinaire et les **graisses** qui sont des solides plus ou moins pâteux. Les corps gras sont constitués à 98 % par des **triglycérides**.

#### • Définition

**Les corps gras sont essentiellement constitués de triglycérides : triesters du glycérol (ou propan-1,2,3-triol) et d'acides gras.**

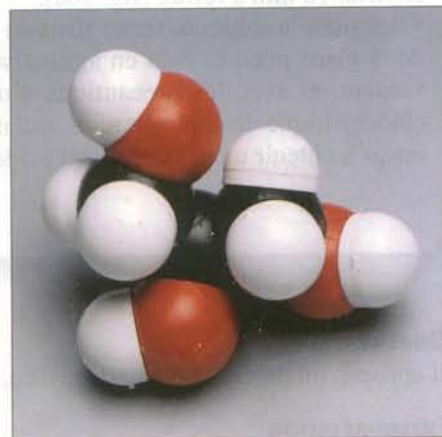
Les acides gras sont des acides carboxyliques à chaîne non ramifiée, à nombre pair d'atomes de carbone (de 4 à 22) comportant éventuellement une ou plusieurs doubles liaisons de configuration Z.

#### • Formules

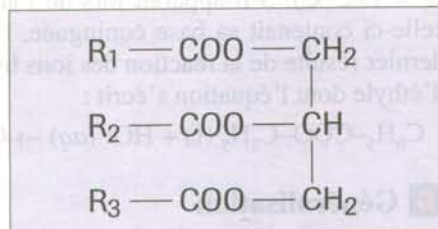
La formule du propan-1,2,3-triol ou **glycérol** est :  $\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$ .

On y distingue deux groupes caractéristiques d'alcool primaire et un groupe caractéristique d'alcool secondaire (fig. 11). La formule d'un triglycéride est celle d'un triester dérivé de ce triol ; dans le cas le plus général où chaque groupe caractéristique d'alcool est estérifié par un acide carboxylique différent, cette formule est donnée à la figure 12.

Mais les groupes alkyle  $-\text{R}_1$ ,  $-\text{R}_2$ ,  $-\text{R}_3$  peuvent être identiques, comme dans la stéarine ou tristéarate de glycéryle ( $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ).



**Fig. 11** Modèle moléculaire compact du glycérol.



**Fig. 12** Formule semi-développée d'un triglycéride.

► Voir exercices n° 16 à 18, page 300

## B Saponification des corps gras ; préparation des savons

### • Définition

Les savons sont des mélanges de carboxylates, dérivés d'acide gras à longue chaîne (de 10 à 20 atomes de carbone).

Les carboxylates de sodium constituent les savons durs ; les carboxylates de potassium, les savons mous.

### ■ EXEMPLE

Le palmitate de sodium  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COONa}$ , ou  $\text{C}_{15}\text{H}_{31} - \text{COONa}$  (fig. 13), qui, en solution aqueuse, est totalement converti en ions  $\text{C}_{15}\text{H}_{31} - \text{COO}^- (\text{aq})$  et  $\text{Na}^+ (\text{aq})$ .

### • Préparation des savons

Un savon s'obtient par la **réaction de saponification** qui consiste à faire réagir l'hydroxyde de sodium (ou de potassium) avec un corps gras.

### • Équation de la réaction

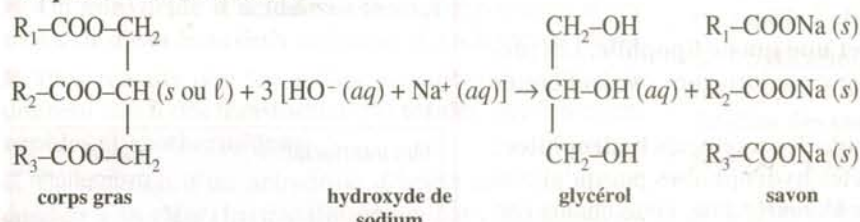


Fig. 13 Modèle moléculaire compact du palmitate de sodium.

## EXPÉRIENCE

- Dans un erlenmeyer de 200 mL, verser avec précaution (gants et lunettes) 20 mL de soude concentrée ( $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), puis 10 g d'huile (soit environ 11 mL) et 20 mL d'éthanol à  $90^\circ$ .
- Adapter le réfrigérant, agiter et chauffer à reflux pendant 30 min (fig. 14).
- Verser le mélange visqueux encore chaud dans un béccher ou un verre à pied, contenant 100 mL d'eau froide et 20 g de chlorure de sodium, tout en agitant vivement avec une baguette de verre.

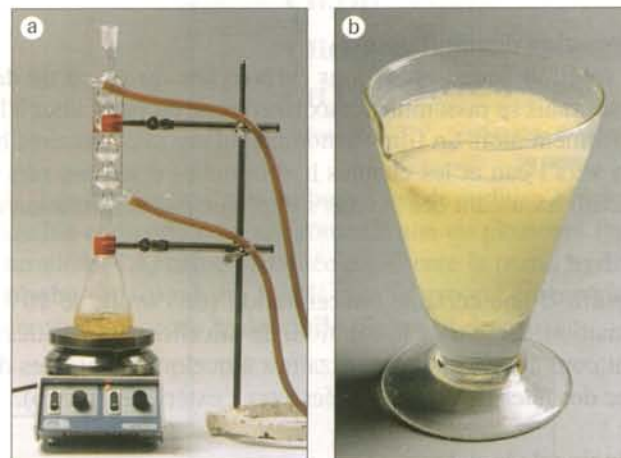
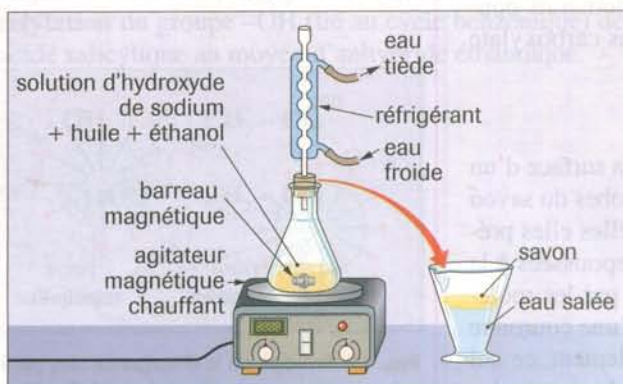


Fig. 14 Préparation d'un savon par réaction entre une huile et l'hydroxyde de sodium.

a. Chauffage à reflux pendant 30 min environ.

b. Relargage du savon quand on verse le produit de la réaction dans l'eau salée.



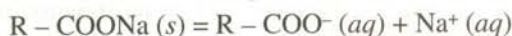
### OBSERVATION

Il apparaît un solide blanc jaunâtre d'aspect grumeleux qui se rassemble à la surface du liquide. Cette opération constitue le **relargage** (fig. 14b).

### INTERPRÉTATION

Le solide apparu est le savon qui est très peu soluble dans l'eau salée.

En effet, l'addition d'ions  $\text{Na}^+$  (*aq*) entraîne un déplacement de l'état d'équilibre correspondant à la réaction d'équation :



Ce déplacement s'effectue dans le sens inverse du fait de l'accroissement de  $[\text{Na}^+ (aq)]$  et du quotient de réaction.

### C Propriétés des savons

#### • Solubilité d'un savon

**Les savons sont solubles dans l'eau distillée.**

La solubilité des savons dans l'eau est due à la présence d'un groupe polaire dans leur anion, le groupe carboxylate, qui se prête bien à l'établissement de liaisons intermoléculaires avec les molécules d'eau, elles-mêmes polaires.

La solution obtenue est **basique** comme on peut le vérifier en y ajoutant quelques gouttes de bleu de bromothymol (la solution vire au bleu) ou de phénolphthaléine si la solution est suffisamment concentrée. En effet, les anions carboxylate sont des bases faibles.

#### • Mode d'action d'un savon

**Un savon comporte une tête hydrophile et une queue lipophile.** Les propriétés détergentes d'un savon résultent de cette structure particulière de l'anion  $\text{R}-\text{COO}^-$  qui comprend :

- le **groupe carboxylate** –  $\text{COO}^-$  responsable des propriétés **hydrophiles** ;
- une **longue chaîne carbonée** aux propriétés **hydrophobes** puisqu'elle ne présente aucune affinité pour l'eau. Mais, en contrepartie, cette chaîne carbonée présente des analogies structurales avec celles des corps gras ; de ce fait, elle présente une bonne affinité pour les lipides, c'est-à-dire pour les particules de graisse : elle est dite **lipophile** (fig. 15).

#### Formation de micelles

En solution aqueuse, les ions carboxylate du savon ne demeurent pas dispersés mais se rassemblent aux interfaces, en particulier à l'interface air-eau. Ils forment alors un film monomoléculaire avec les têtes hydrophiles orientées vers l'eau et les chaînes hydrophobes orientées vers l'air (fig. 16). Le pouvoir moussant des savons s'explique par la formation de ce film interfacial.

À partir d'une certaine concentration (de l'ordre de  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), il y a formation, au sein de la solution, de **micelles**. Ce sont des agglomérats pouvant compter de quelques dizaines à quelques centaines d'ions carboxylate avec des têtes polaires tournées vers l'extérieur (fig. 16).

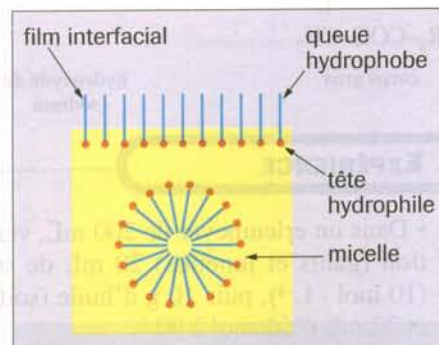
#### Principe de la détergence

Considérons une gouttelette huileuse ou une salissure grasse à la surface d'un textile plongé dans une solution de savon. Les chaînes hydrophobes du savon pénètrent entre les molécules de graisse ou d'huile avec lesquelles elles présentent des similitudes, tandis que les têtes hydrophiles sont repoussées à la périphérie de la gouttelette grasseuse où elles sont solvatées par les molécules d'eau. Il se forme des micelles (fig. 17) qui s'entourent d'une couronne d'ions  $\text{Na}^+$  (*aq*). Ces couronnes chargées se repoussent mutuellement, ce qui assure la dispersion des micelles dans la phase aqueuse. Ainsi les particules grasseuses se trouvent « solubilisées » dans l'eau et un rinçage permet ensuite de les éliminer.

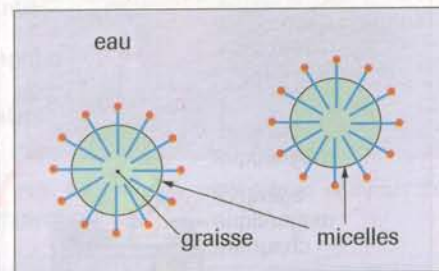


**Fig. 15** Représentation schématique de l'ion carboxylate d'un savon :

- le groupe carboxylate –  $\text{COO}^-$  constitue le groupe hydrophile (en rouge)
- la longue chaîne carbonée forme la partie lipophile (en bleu).



**Fig. 16** Les ions carboxylate du savon forment d'abord un film interfacial à la surface du liquide avant de former des micelles.



**Fig. 17** Principe de la détergence : les particules grasseuses sont enrobées à l'intérieur des micelles qui se repoussent mutuellement, assurant la dispersion des salissures.

► Voir exercice n° 19, page 301

## 1 Pourquoi changer de réactif ?

■ Un **changement de réactif** peut améliorer le rendement et accroître la vitesse de réaction d'une transformation conduisant à un état d'équilibre. Le nouveau réactif est choisi de manière à rendre impossible la réaction inverse de la réaction associée à la transformation souhaitée.

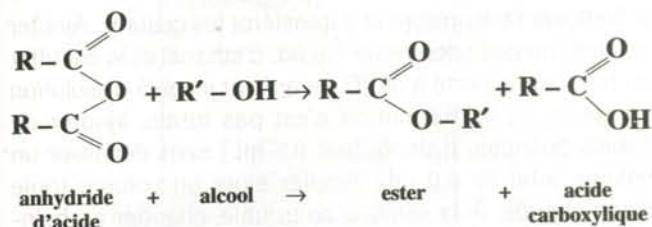
## 2 Synthèse d'un ester à partir d'un anhydride d'acide et d'un alcool

■ Un **anhydride d'acide** résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acide carboxylique.

■ Plus réactifs que les acides, les anhydrides d'acide donnent lieu à des transformations **totales**, généralement **rapides et exothermiques**.

■ La réaction d'un anhydride d'acide avec un alcool conduit à un **ester**. La transformation correspondante est **rapide et l'avancement maximal est atteint**.

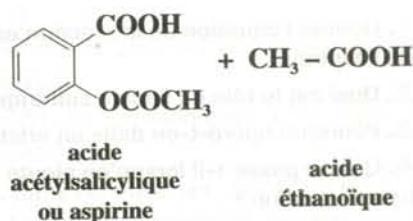
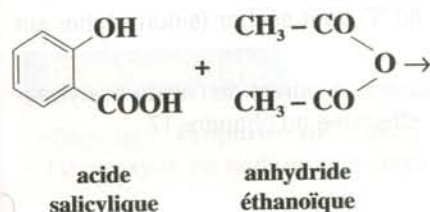
■ **Équation de la réaction**



L'ester se forme en milieu anhydre et ne peut être hydrolysé.

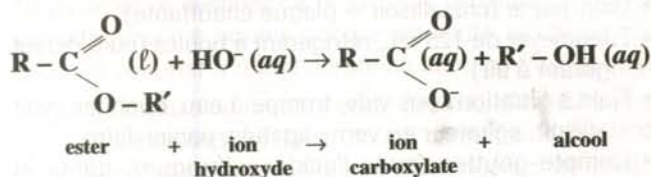
■ **Application à la synthèse de l'aspirine**

L'aspirine est l'acide acétylsalicylique ; il s'obtient par **acétylation** du groupe -OH (lié au cycle benzénique) de l'acide salicylique au moyen d'anhydride éthanoïque.



## 3 Hydrolyse basique des esters

■ **Équation de la réaction**

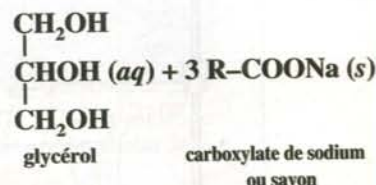
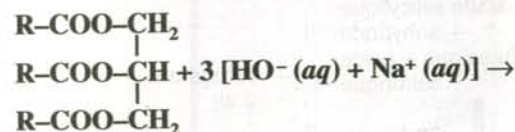


L'ion carboxylate est sans action sur l'alcool formé : l'estérification de l'alcool n'a donc pas lieu.

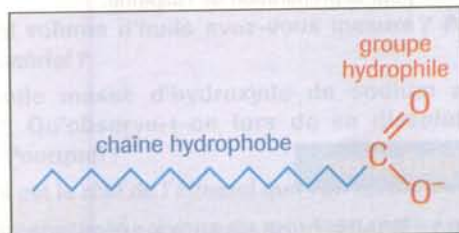
■ L'hydrolyse basique d'un ester conduit à un **ion carboxylate** et à un **alcool**. La transformation correspondante est **rapide à chaud et l'avancement maximal est atteint**.

■ **Application à la saponification des corps gras**

Les savons s'obtiennent par hydrolyse basique ou **saponification des corps gras** constitués de triesters du glycérol.



■ Les savons sont des carboxylates de sodium à longue chaîne carbonée pouvant contenir une ou plusieurs insaturations. La chaîne carbonée représente la partie **hydrophobe** (et **lipophile**) tandis que le groupe carboxylate constitue la partie **hydrophile** (figure ci-dessous).



### Mots-clés

- Anhydride d'acide
  - Acide acétylsalicylique
  - Chauffage à reflux
  - Filtration sur büchner
- Saponification
  - Savon
  - Hydrophile
  - Hydrophobe

► Voir lexique page 348

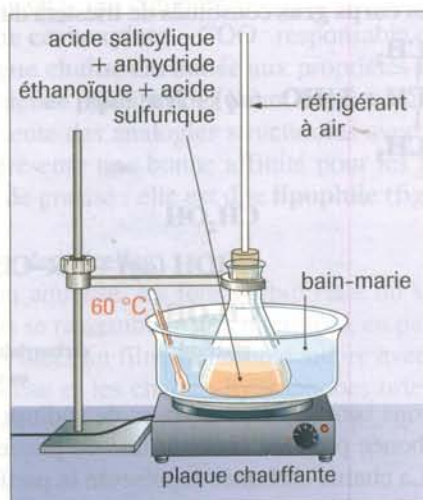
# Synthèse de l'aspirine

L'acétylation de l'acide salicylique par l'anhydride éthanoïque conduit à l'aspirine.

## MATÉRIEL

- Balance.
- Bain-marie (cristalliseur + plaque chauffante).
- Erlenmeyer de 125 mL, réfrigérant à boules (ou à défaut réfrigérant à air).
- Fiole à filtration sous vide, trompe à eau, büchner, petit cristalliseur, agitateur en verre, spatule, papier-filtre.
- Compte-gouttes (pour l'acide sulfurique), gants et lunettes.
- Éprouvette à pied (10 ou 20 mL).
- Acide salicylique.
- Anhydride éthanoïque.
- Éthanol à 95 °.
- Acide sulfurique concentré.

## SCHEMA DU MONTAGE



Dispositif expérimental avec réfrigérant à air pour la préparation de l'aspirine.

## Manipulation

**OBJECTIFS :** Réaliser une synthèse organique.  
Purifier un produit par recristallisation.

### 1. Préparation

■ Dans un erlenmeyer de 125 mL sec, introduire 5,0 g d'acide salicylique, puis, muni de **gants et de lunettes**, 6,0 mL d'anhydride éthanoïque mesurés à l'éprouvette. Ajouter, avec précaution, 3 à 4 gouttes d'acide sulfurique concentré.

■ Adapter un réfrigérant à boules ou un réfrigérant à air (voir figure ci-dessus) et chauffer au bain-marie, maintenu entre 50 °C et 60 °C, pendant 15 à 20 min, en agitant par intermittence.

■ Si l'on a utilisé un réfrigérant à boules, ajouter par petites portions, après le chauffage, par le haut du réfrigérant et en portant **des gants et des lunettes** environ 10 mL d'eau destinés à hydrolyser l'anhydride éthanoïque en excès (prendre garde aux vapeurs chaudes et acides ; laisser le réfrigérant en marche), puis ajouter encore 40 mL d'eau glacée.

■ Si l'on a utilisé un réfrigérant à air, refroidir l'erlenmeyer sous un courant d'eau froide, puis retirer le réfrigérant avant de procéder à l'hydrolyse de l'anhydride en excès. Pour cela, ajouter progressivement, par petites quantités successives, 50 mL d'eau en agitant.

Dans les deux cas, placer ensuite l'erlenmeyer dans de la glace jusqu'à cristallisation complète.

■ À l'aide d'un agitateur en verre, écraser les grumeaux qui ont pu se former et filtrer sur büchner en tirant sous vide à la trompe à eau.

Interrompre la trompe à eau lors du lavage des cristaux avec l'eau froide avec laquelle on a rincé l'erlenmeyer. Aspirer de nouveau et essorer les cristaux.

### 2. Purification par recristallisation

■ Nettoyer l'erlenmeyer et y transférer les cristaux. Ajouter au contenu de l'erlenmeyer 6,0 mL d'éthanol et le chauffer au bain-marie porté à 80 °C, en agitant jusqu'à dissolution complète. Si la dissolution n'est pas totale, ajouter de faibles quantités d'alcool (par 0,5 mL) sans dépasser un volume total de 8,0 mL. Ajouter alors un volume triple d'eau chaude. Si la solution se trouble, chauffer au bain-marie jusqu'à obtenir une solution limpide.

Laisser refroidir ensuite lentement à température ambiante, puis ensuite dans un bain de glace, sans agiter.

■ Filtrer les cristaux formés sur büchner et laver avec un peu d'eau glacée. Bien essorer et récupérer les cristaux dans un petit cristalliseur (ou un verre de montre).

■ Mettre à l'étuve à 80 °C pour sécher (sinon sécher sur papier-filtre à l'air).

■ La vérification du degré de pureté de l'acide acétylsalicylique préparé sera effectuée au chapitre 17.

## QUESTIONS

**1. Donner l'équation de la réaction associée à la synthèse de l'aspirine.**

**2. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?**

**3. Pourquoi opère-t-on dans un erlenmeyer bien sec ?**

**4. Que se passe-t-il lorsqu'on ajoute de l'eau à la fin de la transformation ?**

**5. Sur quel principe est basée la purification par recristallisation ?**

## Saponification d'une huile

L'action de l'hydroxyde de sodium (soude) sur les corps gras est facile et conduit à des substances aux propriétés détergentes : les savons.

### MATÉRIEL

- Matériel de chauffage à reflux : soit chauffe-ballon et ballon de 100 ou 200 mL, soit agitateur chauffant avec erlenmeyer de 150 mL ; réfrigérant à boules.
- Bécher de 250 mL, éprouvette graduée, erlenmeyer de 100 mL, tubes à essais.
- Entonnoir, papier-filtre ou bûchner.
- Balance.
- Soude en pastilles, éthanol à 90 °.
- Huile de table (colza, tournesol...).
- Chlorure de sodium (gros sel de cuisine).

### Attention !

Se munir de gants et de lunettes pour peser, réaliser la solution de soude et pour le relargage.

### SCHEMA DU MONTAGE

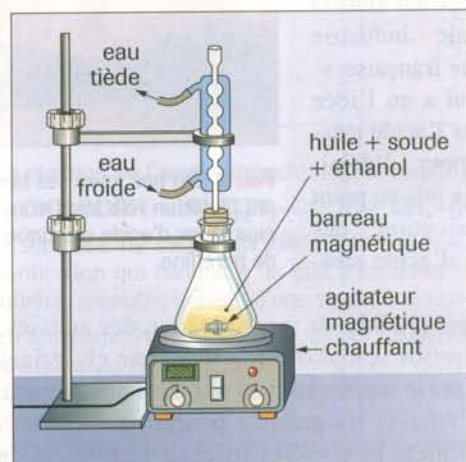


FIG. 1 Préparation du savon : on chauffe à reflux pendant 30 minutes.

### Manipulation

**OBJECTIF :** Préparer un savon par réaction de l'hydroxyde de sodium avec une huile.

- Peser la masse de soude nécessaire pour préparer 20 mL d'une solution de concentration  $c = 8,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). L'introduire avec précaution dans un erlenmeyer contenant 20 mL d'eau distillée.
- Mesurer le volume d'huile correspondant à 10 g sachant que la densité de l'huile est 0,9.
- Dans le ballon ou dans l'erlenmeyer, introduire les 10 g d'huile, les 20 mL de soude préparés et ajouter 10 mL d'éthanol à 90 °. Agiter pour homogénéiser le mélange.

■ Après avoir placé le ballon dans le chauffe-ballon (ou l'erlenmeyer sur la plaque chauffante), ajouter quelques billes de verre destinées à régulariser l'ébullition, adapter un réfrigérant à boules, mettre en route la circulation d'eau et chauffer à reflux durant 30 minutes (fig. 1).

■ Dans un verre ou un bécher de 250 mL, dissoudre 20 g de chlorure de sodium dans 100 mL d'eau froide. À la fin du chauffage, démonter le réfrigérant et verser, avec précaution, le mélange encore chaud dans la solution salée (fig. 2). Agiter avec une tige de verre, laisser reposer et filtrer sur entonnoir ou bûchner à l'aide d'un papier-filtre. La filtration terminée, ajouter 20 mL d'eau salée pour rincer le solide, filtrer, puis sécher à l'air entre deux papiers-filtres.



FIG. 2 On verse le mélange réactionnel encore chaud dans l'eau salée.

### QUESTIONS

1. Quel volume d'huile avez-vous mesuré ? À l'aide de quel matériel ?
2. Quelle masse d'hydroxyde de sodium avez-vous pesée ? Qu'observe-t-on lors de sa dissolution dans l'eau ? Pourquoi ?
3. Quel est le rôle de l'éthanol que l'on ajoute aux réactifs ?
4. Représenter le schéma du montage réalisé et indiquer le principe du chauffage à reflux.
5. Pourquoi verse-t-on le mélange dans l'eau salée ? Quelle est la nature du corps qui précipite ? Quel est le rôle du chlorure de sodium ? Comment nomme-t-on cette opération ?
6. Quelles sont les espèces chimiques présentes dans le filtrat ?
7. Si l'on suppose que l'huile n'est constituée que du triglycéride de l'acide oléique ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33} - \text{COOH}$ ), quel est, des deux réactifs, celui qui était en excès ? Déterminer la masse théorique de savon sec que l'on obtiendrait avec un avancement final égal à l'avancement maximal.



## L'analyse des corps gras par Chevreul

Comment déterminer la composition et l'origine chimique d'un produit naturel ? Cela n'était pas chose facile au XIX<sup>e</sup> siècle ! Et pourtant Chevreul a su analyser les savons et les corps gras.

DOC

### Un composé étrange

« Chevreul eut à analyser, en 1809, un savon mou employé dans le foulage des draps et obtenu par chauffage d'un mélange de graisse de porc et de "potasse" » (en fait un produit basique extrait de cendres végétales et contenant principalement du carbonate de potassium  $K_2CO_3$ ). (...) « Il observe la présence de cristaux nacrés qui s'étaient séparés d'une solution aqueuse diluée de ce savon. Ces cristaux lui rappelant le sel, produit de la réaction de l'acide chlorhydrique avec la soude, il imagine qu'il peut s'agir d'une combinaison chimique entre la base ("potasse") et un acide inconnu. Pour libérer cet acide et vérifier son hypothèse, il traite ces cristaux par un acide fort et il en retire une nouvelle substance nacrée qui possède les propriétés des acides. Mais l'existence d'un acide organique insoluble dans l'eau est si surprenante pour les connaissances de l'époque qu'il l'appelle d'abord "margarine" ("perle"), n'osant parler d'acide margarique qu'en 1816 ; il réserve alors les noms *margarine*, *oléine* et *stéarine* aux esters glycériques (huiles et graisses) des acides margarique, oléique et stéarique (l'acide margarique a été rebaptisé plus tard acide palmitique par Frémy). Chevreul venait de démontrer que le savon est un sel alcalin d'acide gras. Ensuite, Chevreul saponifie d'autres graisses (de mouton, de bœuf, d'oie, de cachalot...) et finalement il extrait trois acides : les acides stéarique, margarique et oléique. »



Fig. 1 Eugène Chevreul (1786-1889).

### Et la lumière fut !

L'éclairage était à l'époque de Chevreul un autre problème d'actualité. L'acide stéarique est aussitôt exploité dans la confection de bougies (...). La production atteint 30 000 tonnes en 1872 ; c'est alors la principale industrie chimique française. » Chevreul a eu l'idée d'utiliser l'acide stéarique pour l'éclairage ; il a mis au point la fabrication des bougies d'acide stéarique.



Fig. 2 De nos jours, les bougies ont plutôt un rôle festif et ne sont plus faites d'acide stéarique mais de paraffine.

« Dans les produits de saponification des graisses, Chevreul identifie le glycérol (qu'il nomme glycéline). (...) Il fait alors le rapprochement entre les graisses et l'éthanoate d'éthyle : les graisses pourraient être des esters dans lesquels le glycérol jouerait le rôle de l'alcool (éthanol).

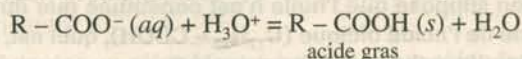
Ce sont Gélis et Pelouze (1836), puis Berthelot (1854) qui ont confirmé cette hypothèse. »

Ainsi, Chevreul établit que les corps gras (graisses) sont les produits d'estérification des acides gras par le glycérol.

D'après *Chimie dans la maison*,  
Éd. Cultures et Techniques IUFM, Nantes.

### Le raisonnement de Chevreul

Vous pouvez suivre pas à pas le raisonnement de Chevreul : le savon (les cristaux nacrés, partie non solubilisée du savon) est le produit d'une réaction acide/base comme le chlorure de sodium  $NaCl$  est le produit de la réaction de l'acide chlorhydrique avec la soude. Puis, par action d'un acide fort, il libère l'acide correspondant :



Il fait ainsi apparaître les acides gras.

### ▶ QUESTIONS

1. Expliquer comment Chevreul a pu saponifier la graisse de porc en utilisant du carbonate de potassium.
2. Pourquoi l'existence d'un acide organique insoluble dans l'eau était-elle surprenante à cette époque ? Comment interpréter cette insolubilité ?
3. Justifier le sens d'évolution de la réaction dont l'équation figure dans ce document. Calculer la valeur de la constante d'équilibre associée sachant que le  $pK_A$  des acides gras est de l'ordre de 5,0.

**ÉNONCÉ**

**Préparation de l'aspirine**

On souhaite préparer l'acide acétylsalicylique (ou aspirine) à partir d'acide salicylique  $\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ .

- On envisage de faire réagir l'acide éthanoïque avec l'acide salicylique. Écrire l'équation de la réaction correspondante et indiquer les inconvénients d'un tel processus.
- Par quel réactif A faut-il remplacer l'acide éthanoïque pour rendre cette synthèse plus efficace? Quelles améliorations ce changement de réactif apporte-t-il? Justifier la réponse et écrire l'équation de la réaction modélisant cette synthèse.
- On souhaite préparer 100 kg d'aspirine en utilisant un léger excès du réactif A.

Quelle masse d'acide salicylique faut-il mettre en œuvre sachant que le rendement de la transformation par rapport à l'acide salicylique est égal à 95%?

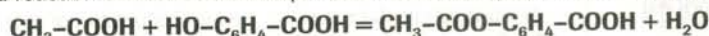
**DONNÉES**

- Masses molaires :
  - de l'acide salicylique  $M = 138 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
  - de l'acide acétylsalicylique  $M' = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



**SOLUTION**

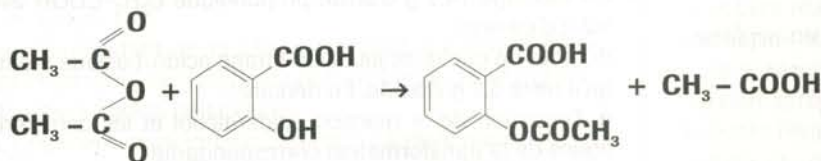
1. La réaction de l'acide éthanoïque avec l'acide salicylique a pour équation :



Cette synthèse ne serait pas efficace car la réaction associée est une réaction d'estérification qui conduit à un état d'équilibre : l'avancement maximal ne serait pas atteint ; en outre, il s'agit d'une transformation très lente.

2. En remplaçant l'acide éthanoïque par l'anhydride éthanoïque A, on améliore le rendement de la synthèse et on augmente la vitesse de réaction. En effet, l'ester se forme en milieu anhydre et ne peut subir d'hydrolyse : l'avancement maximal peut être atteint.

L'équation de la réaction modélisant cette synthèse s'écrit :



3. La quantité  $n'$  d'aspirine que l'on veut préparer est :

$$n' = \frac{m'}{M'} = \frac{100 \times 10^3}{180} \text{ mol}$$

Une mole d'acide salicylique conduit théoriquement à une mole d'aspirine. Compte tenu d'un rendement  $\eta = 95\%$ , il faut mettre en œuvre une quantité  $n$  d'acide salicylique telle que :

$$\eta = \frac{n'}{n} \text{ ou } n = \frac{n'}{\eta} = \frac{n'}{0,95}$$

D'où la masse d'acide salicylique à utiliser :

$$\begin{aligned} m &= n \times M = \frac{1}{\eta} \times \frac{m'}{M'} \times M \\ m &= \frac{100 \times 10^3 \times 138}{0,95 \times 180} = 80,7 \times 10^3 \text{ g} \\ m &= 80,7 \text{ kg} \end{aligned}$$

**COMMENTAIRES**

On écrit l'équation de la réaction avec le signe = pour traduire l'évolution possible du système dans les deux sens.

On écrit ici l'équation avec une flèche car la transformation est orientée dans ce sens ; le système ne peut évoluer en sens inverse.

Attention, la masse molaire  $M'$  étant en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , la masse  $m'$  doit être en grammes.

Le rendement est le rapport entre la quantité de produit effectivement obtenu et la quantité que l'on obtiendrait dans une transformation totale.

## CONTRÔLE DES CONNAISSANCES

### 1 Trouver les mots manquants

- L'action d'un anhydride d'acide sur un alcool est ... ; elle donne un ... et l'avancement ... est atteint.
- Pour préparer un ester avec le meilleur rendement possible, on fait réagir un ... d' ... avec un ...
- L' ... d'un ester est ... à chaud ; elle conduit à un alcool et à un ...
- La ... des corps gras conduit à des savons et au ...
- Pour faire précipiter un savon, on effectue un ...

### 2 Vrai ou faux ?

- La réaction d'un anhydride d'acide avec un alcool conduit à un état d'équilibre.
- L'avancement final lors d'une transformation mettant en jeu un anhydride d'acide et un alcool dépend de la classe de l'alcool.
- La réaction de saponification est catalysée par les ions  $H_3O^+$ .
- L'hydrolyse basique d'une mole de triglycérine conduit à une mole de glycérine et à 3 moles d'acides gras.

### 3 QCM

- La réaction d'un anhydride d'acide avec un alcool est associée à une transformation :
  - lente ;
  - rapide ;
  - quasi instantanée.
- L'aspirine, ou acide acétylsalicylique, comporte un groupe caractéristique :
  - ester ;
  - carboxyle ;
  - hydroxyle.
- La transformation de l'acide salicylique en aspirine s'effectue par action de :
  - l'acide éthanóïque ;
  - l'anhydride éthanóïque.
- La partie hydrophile d'un savon est constituée par :
  - la chaîne carbonée ;
  - le groupe carboxylate.
- Le glycérine comporte des groupes caractéristiques :
  - d'alcool primaire ;
  - d'alcool secondaire ;
  - d'acide carboxylique.

### 4 Apprendre à rédiger

- Donner la définition d'un corps gras.
- Décrire le mode d'action d'un savon.

### 5 Savoir-faire expérimental

- Exposer le protocole de préparation de l'aspirine.
- Décrire le procédé de préparation d'un savon.

## APPLICATION DES CONNAISSANCES

### Formules, nomenclature, équations

#### 6 • Anhydrides d'acide

1. Donner les formules semi-développées des composés suivants :

- anhydride propanoïque.
- anhydride benzoïque.

2. Nommer les composés suivants :

- $CH_3-(CH_2)_2-CO-O-CO-(CH_2)_2-CH_3$ .
- $CH_3-CO-O-CO-CH_3$ .

#### 7 • Préparation d'esters

Compléter les équations des réactions suivantes, en précisant la famille de chaque réactif et en indiquant dans quel cas l'avancement maximal est atteint :

- $CH_3-CHOH-CH_3 + CH_3-COOH = \dots + \dots$
- $CH_3-CHOH-CH_3 + (CH_3CO)_2O \rightarrow \dots + \dots$
- $\dots + (CH_3-CH_2-CO)_2O \rightarrow CH_3-CH_2-COO-CH_2-CH_3 + \dots$
- $\dots + \dots = (CH_3)_2CH-COO-CH_3 + H_2O$

### Préparation d'esters

#### 8 •• Préparation du propanoate d'éthyle

On se propose de préparer du propanoate d'éthyle par deux procédés différents.

##### 1. Premier procédé

On mélange 14,8 g d'acide propanoïque  $C_2H_5-COOH$  avec 9,2 g d'éthanol.

Au bout de quelques jours, un titrage acido-basique montre qu'il reste 5,2 g d'acide. En déduire :

- l'équation de la réaction acide/alcool et les caractéristiques de la transformation correspondante ;
- la masse de propanoate d'éthyle obtenue.

##### 2. Deuxième procédé

À la même masse d'alcool, on ajoute progressivement 25 g d'anhydride propanoïque.

- Écrire l'équation de la nouvelle réaction et indiquer en les justifiant les caractéristiques de la transformation correspondante.
- Calculer la masse de propanoate d'éthyle obtenue.

#### DONNÉES

• Masses molaires atomiques (en  $g \cdot mol^{-1}$ ) :  
 $M_H = 1,0$  ;  $M_C = 12$  ;  $M_O = 16$ .

#### 9 •• Préparation d'un ester

1. On veut préparer un ester *E* à odeur de banane en faisant réagir avec du butan-1-ol soit l'acide éthanóïque, soit l'anhydride éthanóïque.

- a. En utilisant les formules semi-développées, écrire les équations des réactions modélisant ces deux transformations. Nommer l'ester formé.
- b. Préciser les différences entre ces deux transformations.
2. On fait réagir 0,100 mol d'anhydride éthanoïque avec 0,100 mol de butan-1-ol.
- a. Calculer le volume de butan-1-ol utilisé.
- b. On obtient 9,9 mL d'ester *E*. Calculer le rendement de cette préparation.

**DONNÉES**

Composé	Masse molaire (g · mol <sup>-1</sup> )	Masse volumique (g · mL <sup>-1</sup> )
butan-1-ol	74	0,81
ester <i>E</i>	116	0,88

## Réactions d'hydrolyse basique

### 10 • Hydrolyse basique d'un ester

On considère la réaction de l'hydroxyde de sodium avec le propanoate d'éthyle.

- a. Donner la formule semi-développée de ce composé organique. Quel groupe caractéristique possède-t-il ?
- b. À partir de quel acide carboxylique et de quel alcool peut-on le préparer ?
- c. Écrire l'équation de la réaction considérée.
- d. Préciser les caractéristiques de la transformation correspondante.

### 11 • Détermination d'une structure

Pour déterminer la structure d'un ester *E*, on le chauffe en présence d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium en excès.

Après refroidissement, l'extraction de la phase aqueuse par un solvant organique conduit, après évaporation du solvant, à du butan-1-ol.

Par acidification de la phase aqueuse, au moyen d'acide chlorhydrique, on fait précipiter un dérivé solide que l'on identifie à l'acide benzoïque.

- a. Comment nomme-t-on la réaction initiale réalisée ?
- b. Dédurre des données de l'énoncé la formule semi-développée de l'ester *E*.
- c. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation effectuée.
- d. Expliquer pourquoi, lors de l'étape d'extraction par un solvant organique, on n'extrait pas l'acide benzoïque, mais uniquement le butan-1-ol.

### 12 • Réaction de saponification

L'oléine est le triester de l'acide oléique et du glycérol ; on la rencontre dans l'huile d'olive.

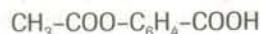
- a. L'acide oléique est l'acide (*Z*)-octadéc-9-énoïque : sa molécule renferme 18 atomes de carbone, avec une liaison double de configuration *Z* entre les atomes de carbone 9 et 10. Sachant que le groupe caractéristique acide carboxylique possède l'indice de position - 1, donner la formule semi-développée de l'acide oléique avec la représentation spatiale de la liaison double.

- b. Donner la formule de l'oléine en utilisant la notation  $-(CH_2)_n-$  pour les portions de chaîne ne présentant pas de particularité structurale.
- c. Écrire l'équation de la réaction de saponification de l'oléine par une solution d'hydroxyde de sodium et préciser la formule du savon obtenu.

## Transformations de l'aspirine

### 13 • Réactions de la soude avec l'aspirine

L'aspirine est l'acide acétylsalicylique de formule :



- a. Quels groupes caractéristiques rencontre-t-on dans cette molécule ?
- b. Quelle transformation observe-t-on lorsqu'on traite l'aspirine à froid par une solution diluée d'hydroxyde de sodium ? Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation. Préciser la nature de cette réaction.
- c. Sachant que le  $pK_A$  du couple acide acétylsalicylique / ion acétylsalicylate est égal à 3,5, indiquer, en le justifiant, si l'avancement maximal est atteint lors de la transformation précédente (à partir d'un mélange équimolaire).
- d. Quelle transformation observe-t-on lorsque l'on traite l'aspirine par une solution concentrée et chaude d'hydroxyde de sodium en excès ? Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation. Quelle nouvelle réaction intervient alors ?

### 14 Exercice de correction

Lire l'énoncé, puis la solution annotée d'un élève. Rédiger une correction détaillée de l'exercice.

#### Énoncé

Pour préparer l'aspirine à partir de l'acide salicylique, on peut faire réagir avec ce corps de formule  $HO-C_6H_4-COOH$ , soit l'acide éthanoïque, soit l'anhydride éthanoïque.

- a. Quel réactif vaut-il mieux utiliser ? Justifier la réponse.
- b. Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation.

#### Solution annotée d'un élève

a. Il vaut mieux utiliser l'anhydride éthanoïque. La transformation est alors plus rapide et l'avancement maximal est atteint. *Exact.*

b. L'équation de la réaction associée à cette transformation s'écrit :

$$HO-C_6H_4-COOH + (CH_3CO)_2O \rightarrow HO-C_6H_4-CO-O-CO-CH_3 + CH_3-COOH$$

*Non, vous n'avez pas fait réagir le groupe OH qui convient.*

PROBLÈMES  
DE SYNTHÈSE**15** **Parcours d'un comprimé d'aspirine**

Un comprimé d'aspirine contient 500 mg d'acide acétylsalicylique. La solubilité de cet acide dans l'eau, à 25 °C, est de 2,5 g par litre d'eau.

- Calculer (en mL) le volume minimal d'eau nécessaire pour que tout l'acide contenu dans un comprimé passe en solution.
- Calculer la concentration de l'acide acétylsalicylique dans la solution obtenue.
- En considérant que la réaction de l'acide acétylsalicylique avec l'eau est très peu avancée, déterminer le pH de cette solution sachant que le  $pK_A$  du couple mis en jeu est égal à 3,48.
- Sachant que le pH du milieu stomacal est voisin de 1,0 et celui du milieu intestinal voisin de 8,0 (au niveau du duodénum), préciser sur un axe horizontal gradué en pH, la forme prédominante sous laquelle se trouve l'aspirine dans ces deux milieux.

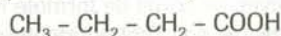
**DONNÉES**

- Masses molaires atomiques (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ):  
 $M_H = 1,0$ ;  $M_C = 12$ ;  $M_O = 16$ .

**Saponification des corps gras****16** **La butyrique**

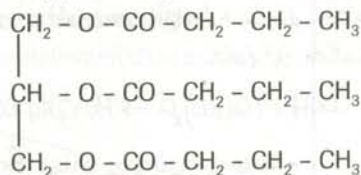
Les lipides sont des esters d'acides gras; ils forment la majeure partie des huiles et graisses animales et végétales. Ils peuvent être préparés par réaction d'estérification entre un alcool et un acide carboxylique à longue chaîne carbonée, appelé acide gras.

- L'acide butyrique est un acide gras de formule :



- Donner le nom de cet acide en utilisant la nomenclature officielle. Identifier son groupe caractéristique.
- Écrire l'équation de la réaction entre l'acide butyrique et le propan-1-ol. Nommer les produits de la réaction.
- Quelles sont les caractéristiques de la transformation associée à cette réaction ?

- La butyrique est un corps gras présent dans le beurre. Elle peut être considérée comme résultant de la réaction entre le glycérol ou propan-1,2,3-triol et l'acide butyrique. Sa formule semi-développée est représentée ci-après.



- Entourer et nommer les groupes caractéristiques dans cette molécule.
- On fait réagir, à chaud, une solution d'hydroxyde de sodium (soude) en excès avec la butyrique. Écrire l'équation

de la réaction. Nommer les produits obtenus. Quel nom donne-t-on à cette réaction? Préciser les caractéristiques de la transformation correspondante.

- Après refroidissement, on verse le milieu réactionnel dans une solution saturée de chlorure de sodium. Il y a formation d'un solide, appelé savon. Comment nomme-t-on cette opération ?

Donner la formule de ce savon.

Quelle masse de savon peut-on fabriquer, au maximum, à partir de 30,2 g de butyrique ?

**DONNÉES**

- Masse molaire de la butyrique :  $M_1 = 302 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse molaire du savon :  $M_2 = 110 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**17** **L'oléine**

De nombreux lipides sont des glycérides, c'est-à-dire des esters du glycérol et des acides gras.

- Écrire la formule développée du glycérol ou propan-1,2,3-triol.
- L'acide oléique est le plus abondant des acides gras. Il forme, avec le glycérol, un triester (triglycéride) : l'oléine des huiles végétales. Écrire la formule semi-développée de l'oléine.
- On fait réagir une certaine quantité d'huile de masse  $m$  ( $m = 10^3 \text{ kg}$ ) avec un excès de soude; cette huile est composée d'oléine; il se forme du glycérol et un autre produit S.
  - Écrire l'équation de la réaction chimique modélisant la transformation effectuée.
  - Comment nomme-t-on ce type de réaction? Donner deux caractéristiques importantes de la transformation associée à cette réaction.
  - On récupère le produit S et on le purifie; quelle est la masse du produit S obtenu ? S'a-t-il un comportement acide, neutre ou basique vis-à-vis de l'eau? Justifier la réponse.

**DONNÉES**

- Masses molaires atomiques :  
 $M_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  
 $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M_{Na} = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- On prendra pour formule de l'acide oléique :  
 $\text{C}_{17}\text{H}_{33} - \text{COOH}$
- Masse molaire de l'oléine :  $M = 884 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Fabrication de savons****18** **Saponification d'une huile****Mode opératoire**

Dans un ballon de 250 mL, on introduit avec précaution 20  $\text{cm}^3$  d'une solution aqueuse de soude (ou hydroxyde de sodium) de concentration  $8,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 11  $\text{cm}^3$  d'huile alimentaire, 10  $\text{cm}^3$  d'éthanol et quelques grains de pierre ponce. On chauffe à reflux le mélange durant 30 minutes (voir figure ci-après).

Ensuite, on verse le mélange réactionnel dans une solution de chlorure de sodium pour effectuer le relargage du savon. Une filtration est réalisée, puis le savon obtenu est séché.

**DONNÉES**

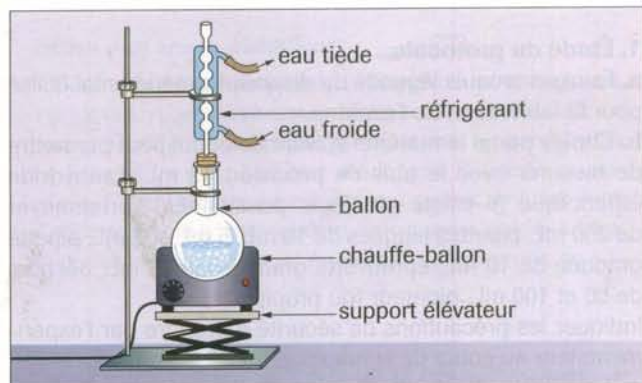
- 1 mL correspond à 1  $\text{cm}^3$ .
- Le dispositif du montage à reflux est donné ci-après. On considère que l'huile alimentaire n'est constituée que d'oléine, qui est le triester du propan-1,2,3-triol (glycérol) et de l'acide oléique; sa masse volumique est  $\rho = 0,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  et sa masse molaire est  $884 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

• Formule de l'acide oléique :  $C_{17}H_{33} - COOH$ , ce qui sera noté  $R - COOH$ .

• Masses molaires atomiques :

$$M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M_{Na} = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



### Questions

- Quels sont les rôles du chauffage et du reflux ?
- Quel est le but du relargage ?
- Écrire la formule semi-développée de l'oléine.
- Écrire l'équation de la saponification de l'oléine.
- Déterminer :
  - la quantité de matière (en moles)  $n_1$  d'ions hydroxyde introduite dans le ballon ;
  - la quantité de matière (en moles)  $n_2$  d'oléine introduite dans le ballon ;
  - la masse maximale de savon sec que l'on peut espérer recueillir.

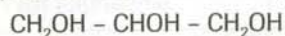
### 19 •• Mode d'action d'un savon

#### BAL 1. Étude des réactifs

a. L'acide oléique, de formule  $C_{17}H_{33} - COOH$  ou  $C_{18}H_{34}O_2$ , est le plus abondant des acides dits gras. Son nom systématique est : acide (Z)-octadéc-9-énoïque.

À partir des informations contenues dans le nom systématique de la molécule, écrire sa formule développée. Par commodité, ne pas développer les groupes  $-(CH_2)_n-$ . Préciser la valeur de  $n$ .

b. Le glycérol a pour formule semi-développée :



Quel est son nom systématique ?

#### 2. De l'acide oléique à l'oléine

On fait réagir du glycérol avec un grand excès d'acide oléique (voir les formules dans la partie 1).

- Écrire l'équation de cette réaction. À quelle famille de produits chimiques appartient le produit formé, appelé oléine ?
- Pourquoi utilise-t-on un grand excès d'acide oléique ? Quel est l'intérêt de chauffer le mélange réactionnel ?

#### 3. De l'oléine au savon

On trouve dans le commerce des savons fabriqués à partir d'huile d'olive. Ils sont obtenus en faisant réagir la soude avec l'huile d'olive. On peut considérer que l'oléine est le seul corps gras présent dans cette huile.

Quelles sont les caractéristiques de cette transformation ?

Écrire l'équation de la réaction correspondante.

#### 4. Du savon à l'eau savonneuse

- Justifier la solubilité du savon dans l'eau et le pH basique de l'eau savonneuse.
- Expliquer l'action de l'eau savonneuse sur une tache de graisse déposée sur un tissu : on pourra s'aider de schémas légendés.

## Préparation de l'aspirine

### 20 •• Synthèse de l'aspirine au laboratoire

#### BAL A. Description du protocole expérimental

À 10 g d'acide salicylique, placé dans un erlenmeyer bien sec, on ajoute avec précaution 15 mL d'anhydride éthanóïque, puis 5 gouttes d'acide sulfurique concentré. Après avoir adapté un réfrigérant à boules vertical, on porte au bain-marie à 50–60 °C pendant 20 min.

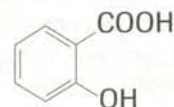
On retire l'erlenmeyer du bain-marie et on verse immédiatement 10 mL d'eau par le haut du réfrigérant en prenant garde aux vapeurs chaudes et acides. Quand l'ébullition est calmée, on ajoute 50 mL d'eau froide et on agite jusqu'à l'apparition des cristaux ; on rajoute alors encore 50 mL d'eau et on refroidit dans la glace. On filtre sur büchner, on lave les cristaux avec un peu d'eau froide et on recristallise dans un mélange eau-alcool. Pour cela, on dissout les cristaux dans 10 à 12 mL d'éthanol à 95 ° en chauffant au bain-marie à 80 °C. Quand la dissolution est complète, on ajoute 30 mL d'eau chaude. On porte au bain-marie jusqu'à dissolution totale et on laisse refroidir à température ambiante, puis dans la glace avant de filtrer. On sèche les cristaux obtenus à l'étuve à 80 °C.

Une préparation respectant ce mode opératoire a conduit à 10,85 g d'aspirine.

#### DONNÉES

( $E$  : température d'ébullition normale ;  $d$  : densité).

- Anhydride éthanóïque : liquide ;  $E = 136,4$  °C ;  $d = 1,082$ .
- Acide salicylique : solide blanc, peu soluble dans l'eau à froid, très soluble dans l'éthanol.
- Formule semi-développée de l'acide salicylique :



- Acide éthanóïque : liquide ;  $E = 118$  °C ;  $d = 1,049$ .
- Aspirine : solide blanc, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol.
- Masses molaires atomiques ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  
 $M_H = 1,0$  ;  $M_C = 12$  ;  $M_O = 16$ .

#### B. Questions

##### 1. Sur le protocole

- Écrire l'équation de la réaction modélisant cette synthèse.
- Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- Pourquoi utilise-t-on l'anhydride éthanóïque de préférence à l'acide éthanóïque ?
- Pourquoi faut-il opérer dans un erlenmeyer bien sec ?
- Quelle précaution doit-on prendre pour manipuler :
  - l'anhydride éthanóïque ?
  - l'acide sulfurique ?
- Que se passe-t-il lorsqu'on ajoute de l'eau à la fin de la transformation ? Donner l'équation de la réaction qui se produit. Interpréter les observations indiquées dans le protocole.

**g.** Pourquoi n'attend-on pas que le mélange réactionnel se soit refroidi avant d'ajouter de l'eau ?

**h.** Préciser les espèces chimiques qui se trouvent dans le filtrat à l'issue de la première filtration.

**i.** Lors de la recristallisation, on dissout les cristaux dans l'éthanol avant d'ajouter l'eau. Pourquoi ne fait-on pas l'inverse ?

**j.** Sur quel principe est basée la purification par recristallisation ?

## 2. Sur le rendement de la préparation

**a.** Déterminer les quantités de matière de réactifs mises en jeu.

Quel est le réactif limitant ?

**b.** Quelle masse d'aspirine devrait-on obtenir si le rendement était de 100 % ?

**c.** Calculer le rendement de la préparation réalisée.

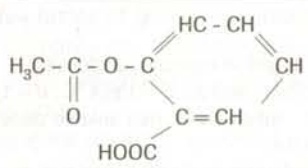
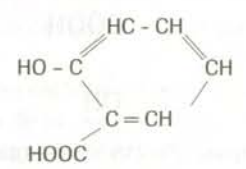
## 21 •• Synthèse et identification de l'aspirine

On se propose de fabriquer de l'aspirine à partir d'acide salicylique et d'anhydride éthanóique (ou acétique).

### Protocole expérimental

#### • Fabrication de l'aspirine

Introduire dans un ballon 6,0 g d'acide salicylique, 12 mL d'anhydride éthanóique et 10 gouttes d'acide sulfurique concentré. Chauffer au bain-marie pendant 20 minutes dans un ballon avec réfrigérant à eau.

Nom du composé	Formule	Masse molaire (g · mol <sup>-1</sup> )
aspirine ou acide acétylsalicylique C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>		180
acide salicylique C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>		138
anhydride éthanóique	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	102

masse volumique de l'anhydride éthanóique : 1,08 g · mL<sup>-1</sup>

#### • Extraction de l'aspirine du milieu réactionnel

Retirer le ballon du bain-marie. Le placer dans un mélange d'eau et de glace.

Introduire 120 mL d'eau glacée. Attendre 10 minutes.

Filtrer sur büchner.

#### • Recristallisation

Reprendre le résidu blanc, le dissoudre totalement dans de l'éthanol en chauffant.

Faire à nouveau cristalliser l'aspirine en ajoutant de l'eau et en plongeant l'erlenmeyer qui contient cette solution dans de l'eau glacée.

Filtrer sur büchner. Laver. Sécher à l'étuve.

### 1. Étude du protocole

**a.** Faire un croquis légendé du dispositif expérimental utilisé pour la fabrication de l'aspirine.

**b.** Choisir parmi le matériel suivant celui qui peut permettre de mesurer avec le plus de précision 12 mL d'anhydride éthanóique (il existe plusieurs possibilités) : erlenmeyer de 250 mL, pipettes jaugées de 10 mL, 5 mL et 2 mL, pipette graduée de 10 mL, éprouvette graduée de 25 mL, béchers de 50 et 100 mL, pipeteur (ou propipette).

Indiquer les précautions de sécurité à prendre par l'expérimentateur au cours de la manipulation.

**c.** Lorsqu'on ajoute de l'eau à la fin de la synthèse, il s'échappe des vapeurs acides : quelle est leur nature ?

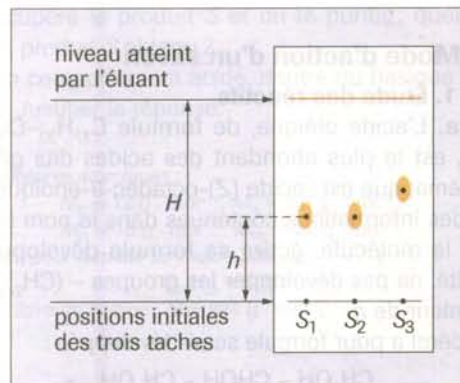
Écrire l'équation de la réaction qui a lieu.

**d.** Quel est le but de l'opération de recristallisation ?

### 2. Identification du produit fabriqué

On prépare avec un même solvant, le méthanol, les trois solutions suivantes : la solution S<sub>1</sub> avec l'aspirine précédemment fabriquée, la solution S<sub>2</sub> avec de l'aspirine du commerce et la solution S<sub>3</sub> avec de l'acide salicylique.

On réalise une chromatographie sur couche mince de silice avec un éluant convenable. Le chromatogramme, révélé par des vapeurs de diiode, est représenté en vraie grandeur sur la figure ci-dessous.



**a.** Pour chacun des produits, calculer le rapport frontal :

$$R_f = \frac{h}{H}$$

**b.** Que peut-on déduire de ce chromatogramme ?

### 3. Détermination du rendement de la synthèse

**a.** Écrire l'équation de la synthèse réalisée.

**b.** Calculer les quantités d'acide salicylique et d'anhydride éthanóique utilisées.

**c.** En déduire le réactif limitant et la quantité maximale d'aspirine que l'on peut fabriquer.

**d.** Après séchage, on a trouvé une masse de cristaux blancs de 5,2 g. Calculer le rendement de la préparation effectuée.

## 22 • Une aspirine moins irritante

BAL

### Document

Extrait d'un article scientifique :

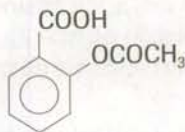
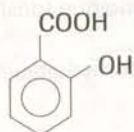
« Célèbre pour ses propriétés antiseptiques et antalgiques, l'acide salicylique l'était aussi pour les terribles brûlures d'estomac qu'il infligeait. L'aspirine restreignit cette agressivité, mais ne la supprima pas : l'aspirine solide irrite la muqueuse gastrique. C'est d'ailleurs pour éviter tout contact prolongé entre l'acide acétylsalicylique solide et la muqueuse que les laboratoires ont travaillé à diverses formulations de l'aspirine. »

### DONNÉES

- L'acide acétylsalicylique sera noté HA et l'ion acétylsalicylate sera noté A<sup>-</sup> (aq).
  - La muqueuse de l'estomac (muqueuse gastrique) absorbe la forme liposoluble HA.
- $pK_A : H_3O^+ / H_2O : 0 ; H_2O / HO^- (aq) : 14 ;$   
 $CO_2, H_2O / HCO_3^- (aq) : 6,4 ; HA / A^- (aq) : 3,5.$   
 $pK_A : \text{acide salicylique/ion salicylate} : 3,0.$   
• Masses molaires (g · mol<sup>-1</sup>)  $M_{HA} = 180 ; M_{NaA} = 202 ; M_{NaHCO_3} = 84$   
• Solubilité (dans l'eau) (g · L<sup>-1</sup>) :  
 $s_{HA} = 3,4 ; NaA : \text{soluble} ; NaHCO_3 : \text{soluble}.$

### Questions

#### I. L'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique



Comparer les groupes caractéristiques et la force acido-basique de ces deux acides.

#### II. L'acide acétylsalicylique irrite la muqueuse gastrique

Un comprimé d'aspirine simple contient 320 mg d'acide acétylsalicylique. Il est mis en solution dans un verre d'eau : le volume obtenu est  $V = 50 \text{ mL}$ , le pH est égal à 2,5 et il reste de l'acide acétylsalicylique non dissous en suspension.

1. Montrer que la mise en solution complète de l'acide acétylsalicylique HA est impossible.
2. Justifier à partir du texte que cette préparation de l'aspirine pourra irriter la muqueuse gastrique.
3. À partir de la mesure du pH, confirmer que l'acide acétylsalicylique est un acide faible.

#### III. Une autre préparation de l'aspirine

Un sachet de « Catalgine® 0,50 g » contient 0,80 g d'un mélange d'acétylsalicylate de sodium et d'hydrogencarbonate de sodium. Par dissolution dans un demi-verre d'eau déminéralisée, on obtient une solution S dont le pH est de 8,3.

1. Montrer que, dans la solution S, le principe actif HA n'est pas une espèce prédominante. En déduire la ou les espèces prédominantes.
2. Le verre est bu. La solution S se trouve alors dans l'estomac, milieu assimilé à une solution d'acide chlorhydrique (pH voisin de 2). L'estomac contient alors  $V'_s = 100 \text{ mL}$  de solution gastrique.

a. Sur un axe des  $pK_A$ , porter les couples acide/base des espèces qui interviennent au niveau de l'estomac.

Écrire les équations des réactions envisageables pour lesquelles la constante d'équilibre est supérieure à 1 000.

Indiquer celle qui, à partir de ce médicament, produit le principe actif HA.

b. Un sachet de « Catalgine® 0,50 g » produit par réaction totale 0,50 g d'acide acétylsalicylique.

Montrer que, dans l'estomac, l'acide acétylsalicylique précipite. Les particules solides qui apparaissent étant de très petite taille, elles sont rapidement absorbées au niveau de l'estomac, l'irritation est ainsi limitée.

3. À partir des indications portées sur le sachet de Catalgine®, calculer les masses d'acétylsalicylate de sodium et d'hydrogencarbonate de sodium contenues dans un sachet.

## 23 • Comportement des savons suivant le milieu

BAL

### I. Les savons peuvent être obtenus par saponification des corps gras

1. Qu'est-ce qu'une réaction de saponification d'un ester ? Quelle(s) caractéristique(s) la différencie(nt) de la réaction d'hydrolyse d'un ester ?
2. Qu'est-ce qu'un corps gras ? Donner la formule générale d'un corps gras.
3. Écrire l'équation de la réaction de saponification d'un corps gras.

II. On dit que l'on ne peut pas utiliser un savon pour laver en milieu acide.

En supposant que le savon contienne essentiellement de l'oléate de sodium et en utilisant une échelle de  $pK_A$ , indiquer quelle est la réaction qui se produit entre une solution de ce savon et une solution d'acide fort.

Indiquer ce que l'on va observer, qui explique que l'on ne puisse pas utiliser un savon pour laver en milieu acide.

III. Sur une étiquette de produit de lessive, on lit qu'il faut utiliser davantage de produit lorsque l'eau est dure, c'est-à-dire quand l'eau contient des ions calcium ou magnésium en grande quantité. Cette question a pour but de justifier cette indication.

1. a. Donner la formule du corps gras à partir duquel on peut préparer un savon constitué d'oléate de sodium.  
b. Quelle masse de corps gras doit-on utiliser pour obtenir 100 g d'oléate de sodium ?
2. Pour effectuer une lessive, on utilise 25 L d'eau de dureté 20 °C hydrotimétrique français [dureté due uniquement aux ions  $Ca^{2+} (aq)$ ] et 100 g d'oléate de sodium. Indiquer, en utilisant le tableau des données, quel est le phénomène que l'on va observer lorsque l'on met le savon en solution dans cette eau.
3. Écrire l'équation de la réaction qui traduit le phénomène observé.
4. Calculer la masse de savon qui va rester disponible pour effectuer la lessive prévue.  
En déduire l'utilité de l'indication du fabricant.

## DONNÉES

- Dans l'eau, les acides gras sont considérés comme pratiquement insolubles dans les conditions de l'expérience.
- $pK_A$  du couple acide oléique/ion oléate : 4,8.
- $pK_A$  du couple  $H_3O^+ / H_2O$  : 0.
- $pK_A$  du couple  $H_2O / HO^- (aq)$  : 14.
- Formule de l'acide oléique :  $C_{17}H_{33} - COOH$ .
- Masse molaire de l'acide oléique :  $282 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Le tableau ci-dessous indique à l'aide d'une case grisée la formation d'un précipité lorsque les deux ions concernés sont mis en présence au cours d'une réaction.

Ions	Oléate	Éthanoate	Palmitate
Calcium			
Sodium			
Magnésium			

• Définition du degré hydrotimétrique français : un degré hydrotimétrique français correspond à la présence de 0,1 mol d'ions  $Ca^{2+} (aq)$  ou  $Mg^{2+} (aq)$  dans 1 m<sup>3</sup> d'eau.

• Masses molaires atomiques :  $M_{Ca} = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_{Na} = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## POUR ALLER PLUS LOIN

### 24 •• Un autre changement de réactif

On considère le système chimique  $S_1$ , constitué de 2,0 mol d'acide éthanoïque et de 1,0 mol de propan-2-ol, ces réactifs étant supposés non encore mélangés.

On envisage trois méthodes différentes faisant intervenir chacune deux transformations successives de ce même système initial pour obtenir un ester.

#### 1. Première méthode

On mélange les deux réactifs.

- Écrire l'équation de la réaction qui se produit.
- Quel sera l'état final  $S_2$  de ce système à l'issue de la transformation, sachant que la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction est égale à 2,25 ?
- Quel sera l'état final  $S_3$  obtenu si l'on élimine l'eau formée ?

Quel est alors l'avancement final ?

#### 2. Deuxième méthode

Avant d'effectuer le mélange des réactifs, on transforme l'acide éthanoïque en anhydride éthanoïque.

a. Donner l'équation de la réaction associée à cette transformation.

Puis, on fait réagir l'anhydride obtenu avec le propan-2-ol ; on obtient l'état final  $S_4$ .

b. Écrire l'équation de la réaction associée. Quel est l'avancement final ? Comparer les états finaux  $S_3$  et  $S_4$ .

c. En quoi diffèrent les deux méthodes employées pour obtenir l'ester ?

#### 3. Troisième méthode

a. Peut-on envisager une troisième méthode où l'eau serait, là aussi, éliminée avant d'effectuer la transformation conduisant à l'ester ?

À quelle transformation doit-on faire appel ? Donner l'équation de la réaction correspondante qui conduit à un composé organique  $R$ .

b. Montrer que l'acide éthanoïque peut formellement se combiner à  $R$  pour conduire à l'ester.

Que peut-on dire de l'avancement final de cette dernière transformation ?

### 25 •• Différents types de déshydratation

#### 1. Comparaison de deux types de déshydratation

a. Écrire l'équation de la réaction de déshydratation d'un alcool en hydrocarbure éthylénique (déshydratation de type 1).

b. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation de l'acide éthanoïque en anhydride éthanoïque (déshydratation de type 2).

c. Qu'est-ce qui distingue ces deux types de déshydratation ?

#### 2. Autre déshydratation d'un alcool

a. À quel composé peut conduire un alcool subissant une déshydratation de type 2 ?

b. Quel est ce produit lorsqu'on déshydrate l'éthanol ?

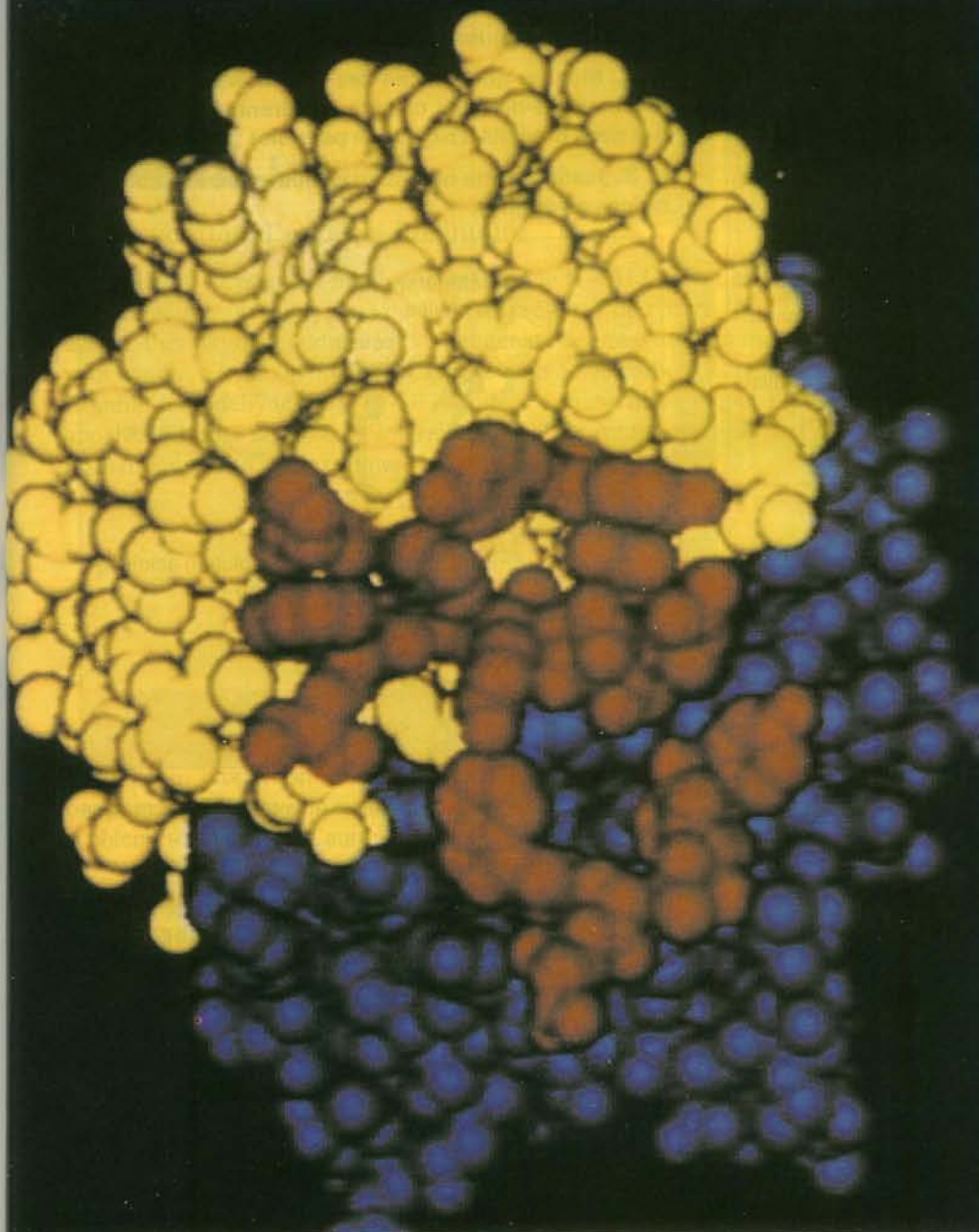
#### 3. Autre déshydratation d'un acide

a. Qu'obtiendrait-on si l'acide éthanoïque subissait une déshydratation de type 1 ? Donner la formule développée de la molécule C résultante.

b. Cette molécule C est difficile à isoler car elle est extrêmement réactive. On la prépare industriellement par pyrolyse de la propanone vers 750 °C. Quel autre produit accompagne alors C ?

c. C est recueillie dans de l'acide éthanoïque. Quel composé d'intérêt industriel prépare-t-on ainsi ?

# Contrôle de l'évolution de systèmes chimiques. La catalyse



Structure tridimensionnelle de la catalase déterminée par diffraction des rayons X. La catalase est une enzyme présente dans le sang qui catalyse très efficacement la dismutation de l'eau oxygénée : une molécule de catalase permet de décomposer plusieurs millions de molécules d'eau oxygénée par minute.

► Comment agit un catalyseur ?

## OBJECTIFS

- Savoir qu'une transformation peut mettre en jeu plusieurs réactions.
- Savoir choisir les conditions expérimentales pour privilégier une réaction.
- Connaître les trois types de catalyse.
- Savoir qu'un catalyseur agit sélectivement lors d'une transformation.

## PLAN DU COURS

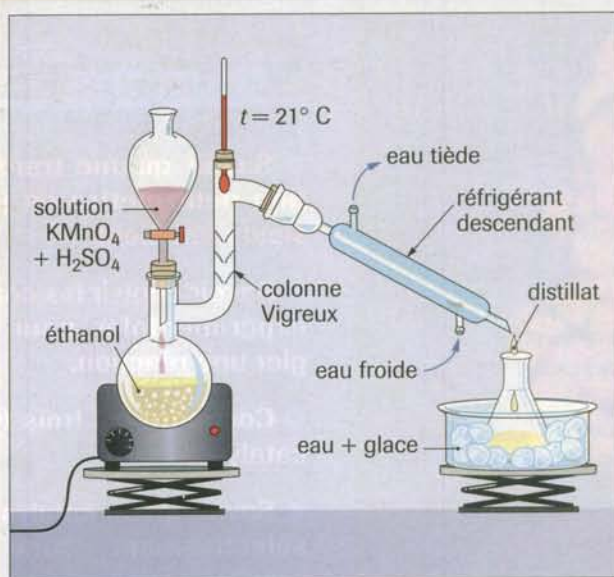
- 1 Transformations mettant en jeu plusieurs réactions
- 2 La catalyse

# Qu'est-ce qu'un catalyseur ? Vous utilisez ce mot depuis longtemps... Vous allez connaître sa définition et ses propriétés.

## ACTIVITÉ

### Contrôler l'évolution d'un système chimique par le choix des conditions expérimentales

■ Les figures 1 et 2 représentent deux montages distincts que l'on peut utiliser pour oxyder l'éthanol par le permanganate de potassium en milieu acide.



**FIG. 1** Addition lente de l'oxydant en défaut à l'éthanol chauffé avec distillation.

#### Données

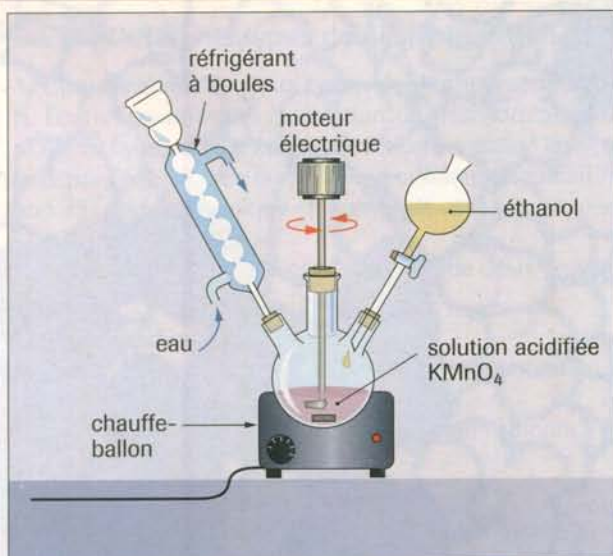
Températures d'ébullition normale :

Éthanol : 78,5 °C

Éthanal : 21 °C

Acide éthanoïque : 118 °C

- ▶ **1.** Montrer qu'à l'oxydation ménagée de l'éthanol peuvent être associées deux réactions différentes. Écrire les équations correspondantes.
- ▶ **2.** Montrer que chacun des deux modes opératoires présentés ci-dessous conduit préférentiellement à l'un des deux produits d'oxydation possibles ; préciser lequel.
- ▶ **3.** Justifier cette obtention sélective par des considérations cinétiques.



**FIG. 2** Addition lente de l'éthanol à l'oxydant en excès sans distillation.

## UN PEU D'HISTOIRE

Jacob BERZELIUS (1779-1849), chimiste suédois, domina la chimie de la première moitié du XIX<sup>e</sup> siècle. Il fut le premier à proposer une définition des phénomènes catalytiques : « *La force catalytique paraît consister en ceci que les corps, par leur seule présence et non par leurs affinités, peuvent éveiller les affinités assoupies à cette température.* »



**FIG. 3** J. Berzélius.

Berzélius considérait que l'action d'un catalyseur produit le même effet qu'une élévation de température ; en réalité cette action est plus complexe.

## CHIMIE ET VOCABULAIRE

- **Catalyse** *n. f.* (du grec *katalusis* : dissolution) Augmentation de vitesse que provoquent certains corps sur des réactions chimiques sans être eux-mêmes modifiés de façon permanente.
- **Enzyme** *n. f.* ou *n. m.* (du grec *en* : dans ; *zumé* : levain) Catalyseur de réactions biologiques.

## L'ÉNIGME DU CHAPITRE

**Masculin** quand je suis glouton, l'Académie recommande de m'employer au féminin. Qui suis-je ?

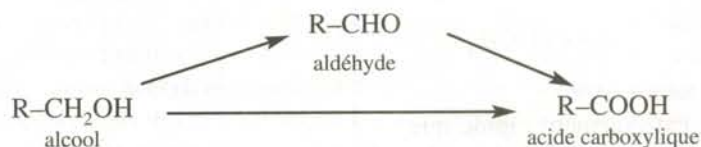
# 1 Transformations mettant en jeu plusieurs réactions

Nous avons vu au chapitre précédent qu'un changement de réactif permet de contrôler l'évolution d'un système chimique en remplaçant une **transformation limitée** par une **transformation totale**. Les transformations étudiées (estérification ou hydrolyse d'un ester) ne faisaient alors intervenir qu'une seule réaction. Mais de nombreuses transformations sont susceptibles de faire intervenir plusieurs réactions, conduisant à des produits différents. Si l'on parvient à privilégier l'une de ces réactions au détriment des autres, on contrôle l'évolution du système. Pour atteindre ce but, on joue sur les **facteurs cinétiques** (concentration des réactifs, température, catalyseur) par un choix judicieux des conditions expérimentales. On réalise ainsi un **contrôle cinétique** de l'évolution d'un système chimique, comme nous allons le montrer sur quelques exemples avant d'étudier plus en détail la **catalyse**.

## 1.1. Exemples

### A Oxydation d'un alcool primaire

L'oxydation ménagée d'un alcool de formule  $R-CH_2OH$ , qu'elle soit réalisée par action du dioxygène de l'air en présence de cuivre (fig. 1) ou par action d'un oxydant comme le permanganate de potassium en milieu acide, peut conduire à un aldéhyde  $R-CHO$  ou à un acide carboxylique  $R-COOH$ . Comme un aldéhyde s'oxyde lui-même en acide carboxylique, l'aldéhyde apparaît comme un produit intermédiaire de la transformation de l'alcool primaire en acide carboxylique.

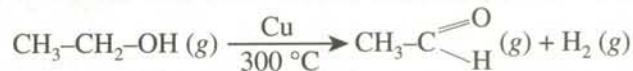


En l'absence de précautions particulières, la transformation conduit à un mélange en proportions variables des deux produits aldéhyde et acide carboxylique. Mais un choix judicieux des conditions expérimentales permet d'obtenir soit l'un, soit l'autre des deux produits (voir figures 1 et 2 page 306).

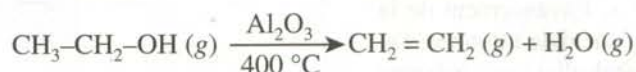
### B Compétition entre déshydratation et déshydrogénation d'un alcool

Par chauffage d'un alcool en phase vapeur, on peut observer :

- soit sa **déshydrogénation** (si l'alcool est primaire ou secondaire) conduisant à un aldéhyde ou une cétone (fig. 2, page suivante) :



- soit sa **déshydratation** conduisant à un alcène



Le contrôle de l'évolution de ce système est assuré ici par le choix du catalyseur : la première réaction est catalysée par le cuivre, la seconde par l'alumine. Là encore, par le choix des conditions expérimentales, on joue sur des facteurs cinétiques (température, catalyseur) pour contrôler l'évolution du système.



Fig. 1 Expérience de la lampe sans flamme.

► Voir exercices nos 6 et 7, page 320

► Voir exercice n° 12, page 321



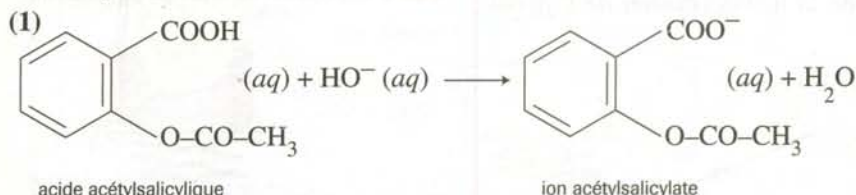
**Fig. 2** En passant sur le cuivre, l'éthanol, à l'état de vapeur, est déshydrogéné en éthanal mis en évidence par la 2,4-DNPH.

## 1. 2. Réactions des ions hydroxyde avec l'acide acétylsalicylique

### A Existence de deux réactions

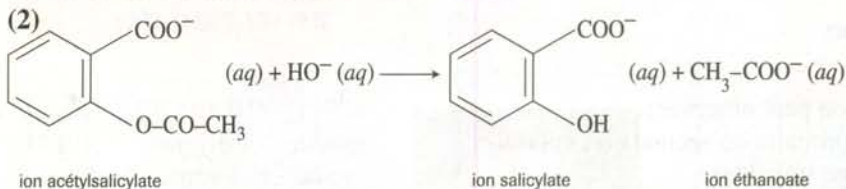
La transformation que subit l'acide acétylsalicylique (ou aspirine) sous l'action des ions hydroxyde met en jeu deux réactions :

• **une réaction acido-basique (1)** qui fait intervenir le **groupe carboxyle** et dont l'équation s'écrit :



Cette réaction est associée à une transformation extrêmement rapide que l'on peut considérer comme instantanée. En outre, elle est quasi totale, puisque la différence des  $\text{pK}_A$  des couples mis en jeu :  $\Delta\text{pK}_A = 14 - 3,5 = 10,5$  conduit à une constante d'équilibre  $K = 10^{\Delta\text{pK}_A} = 10^{10,5} = 3,2 \times 10^{10}$ .

• **une réaction d'hydrolyse basique (2)** affectant le **groupe ester**. La transformation associée est également totale, mais elle est plus lente de sorte que l'on peut considérer qu'elle met en jeu essentiellement la base conjuguée de l'acide salicylique. Son équation s'écrit donc :



### B Évolution du système

Considérons le système chimique constitué, dans l'état initial, par  $n$  mol d'acide acétylsalicylique et  $p$  mol d'ions hydroxyde. Dressons le tableau décrivant l'évolution de ce système en désignant par  $x_1$  l'avancement de la réaction (1) et par  $x_2$  l'avancement de la réaction (2) à une date  $t$  donnée. Du fait de la réaction (1), la quantité de matière d'acide acétylsalicylique présente à cette date est  $n - x_1$  ; la quantité de matière de la base conjuguée présente à cette même date est  $x_1 - x_2$  car il s'en est formé  $x_1$  mol par la réaction (1) et  $x_2$  mol ont été consommés par la réaction (2), laquelle a fourni  $x_2$  mol d'ions salicylate et  $x_2$  mol d'ions éthanoate. La quantité de matière d'ions  $\text{HO}^- (\text{aq})$  consommés est donc  $x_1$  mol [par la réaction (1)] +  $x_2$  mol [par la réaction (2)].

Le tableau d'évolution ci-dessous s'obtient en prenant, pour état initial de la seconde réaction, l'état intermédiaire résultant de la première réaction.

Réaction (1)	$\text{CH}_3\text{-COOC}_6\text{H}_4\text{-COOH (aq)} + \text{HO}^- \text{(aq)} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COOC}_6\text{H}_4\text{-COO}^- \text{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$			
État initial	$n$	$p$	$0$	$-$
État intermédiaire	$n - x_1$	$p - x_1$	$x_1$	$-$
Réaction (2)	$\text{HO}^- \text{(aq)} + \text{CH}_3\text{-COOC}_6\text{H}_4\text{-COO}^- \text{(aq)} \rightarrow \text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COO}^- \text{(aq)} + \text{CH}_3\text{-COO}^- \text{(aq)}$			
État initial		$p - x_1$	$x_1$	$0$
État intermédiaire		$p - x_1 - x_2$	$x_1 - x_2$	$x_2$
État final	$n - x_{1f}$	$p - x_{1f} - x_{2f}$	$x_{1f} - x_{2f}$	$x_{2f}$

La lecture de la dernière ligne de ce tableau montre qu'il est difficile de déterminer l'état final de ce système dans le cas général. Mais le problème se simplifie si l'on choisit des conditions initiales particulières.

### C Contrôle de l'évolution du système

Pour privilégier l'une des deux réactions, on choisit des conditions expérimentales permettant :

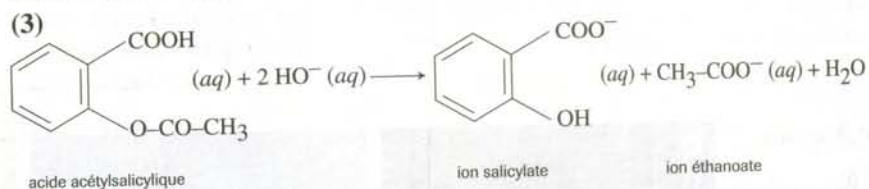
- soit de **négliger l'avancement  $x_2$  de la seconde réaction** par rapport à l'avancement  $x_1$  de la première. Pour cela, on joue sur les deux facteurs cinétiques :

- **température** : en opérant à **froid** (ou à la température ambiante), conditions dans lesquelles la transformation associée à l'hydrolyse basique est très lente.

- **concentration** : en ajoutant progressivement et rapidement une solution d'ions hydroxyde à une solution d'acide acétylsalicylique, et en veillant à ce que l'ion hydroxyde soit le réactif limitant. Dès lors, la concentration des ions hydroxyde demeure faible dans le milieu du fait de leur consommation par la réaction (1), de sorte que la vitesse de la réaction (2) est quasi nulle.

Ce sont les conditions opératoires qui sont adoptées pour réaliser le **titrage direct de l'acide acétylsalicylique** (voir paragraphe 1.2D).

- soit d'opérer dans des conditions où la base conjuguée produite par la première réaction est entièrement consommée par la seconde. Cette condition est réalisée lorsque les ions hydroxyde sont en excès (par rapport aux deux réactions) et que la transformation est réalisée à **chaud** pour être plus rapide. Elle conduit alors uniquement aux espèces ions salicylate, ions éthanoate et eau. L'équation de la réaction associée à cette transformation est alors l'équation (3), somme des équations (1) et (2) :



On a alors  $x_{1f} = x_{2f}$  de sorte que le tableau décrivant l'évolution du système devient :

Réaction (3)	$\text{CH}_3\text{-COOC}_6\text{H}_4\text{-COOH (aq)} + 2 \text{HO}^- \text{(aq)} \rightarrow \text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COO}^- \text{(aq)} + \text{CH}_3\text{-COO}^- \text{(aq)}$		
État initial	$n$	$p \geq 2n$	$0$
État final	$n - x_f$	$p - 2x_f$	$x_f$

### D Application au titrage direct de l'acide acétylsalicylique

On réalise un **titrage colorimétrique** en présence d'un indicateur coloré plutôt qu'un suivi pH-métrique pour que la transformation soit la plus rapide possible ; on limite ainsi l'hydrolyse du groupe ester.

► Voir exercices nos 8, 19 et 20, pages 321 et 323

L'acide acétylsalicylique étant un acide faible, le pH du point d'équivalence est situé en milieu basique. On choisit préférentiellement le virage au bleu du bleu de bromothymol (zone de virage : 6,0 – 7,6) plutôt que le virage au violet de la phénolphthaléine (zone de virage : 8,2 – 10) pour éviter qu'un léger excès d'ions hydroxyde ne provoque un début d'hydrolyse de l'ester.

Bien entendu, **on ajoute progressivement la solution d'hydroxyde de sodium** dans la solution d'acide acétylsalicylique et non pas l'inverse et **on utilise une solution diluée d'hydroxyde de sodium** (fig. 3).

## 2 La catalyse

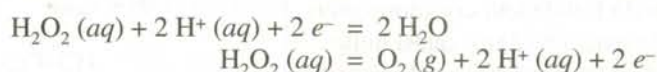
### 2.1. Étude expérimentale de l'action catalytique

Nous allons présenter quelques réactions catalysées mettant en jeu l'eau oxygénée  $H_2O_2$ . L'ajout d'une petite quantité d'un corps chimique, le **catalyseur**, permet d'accroître la vitesse de réaction de manière spectaculaire.

#### A La transformation étudiée

La dismutation de l'eau oxygénée est associée à une réaction d'oxydoréduction spontanée entre l'eau oxygénée, oxydant du couple  $H_2O_2(aq) / H_2O$ , et l'eau oxygénée, réducteur du couple  $O_2(g) / H_2O_2(aq)$ .

Les demi-équations d'oxydoréduction associées à ces couples sont les suivantes :



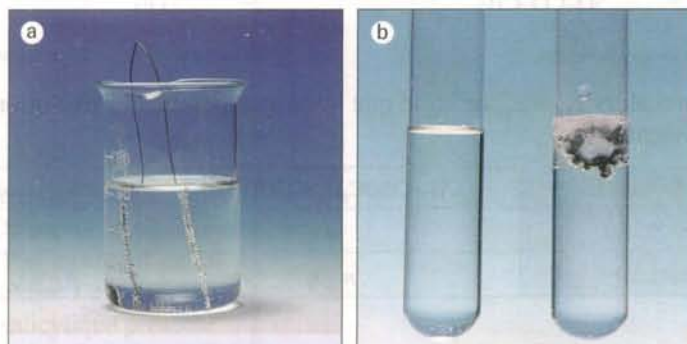
Équation de la réaction :  $2 H_2O_2(aq) \rightarrow O_2(g) + 2 H_2O$

Au cours de cette transformation, l'eau oxygénée est à la fois oxydée (en dioxygène  $O_2$ ) et réduite (en eau  $H_2O$ ) ; il s'agit d'une réaction de **dismutation**. Cette transformation, très lente dans les conditions habituelles, peut être accélérée de diverses façons comme le montrent les expériences suivantes.

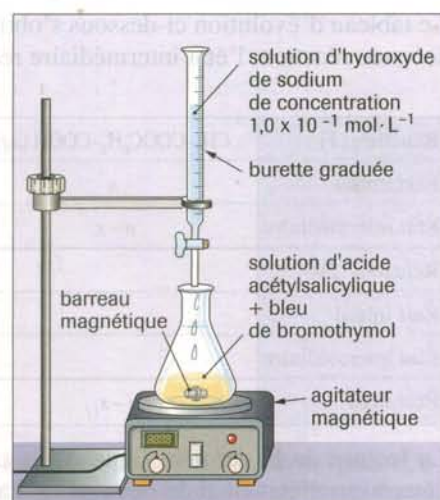
#### B Dismutation de l'eau oxygénée en présence de platine

#### EXPÉRIENCE

- Verser dans un bécher et dans un tube à essais un peu d'eau oxygénée à 20 volumes.
- Plonger un fil de platine dans le bécher (fig. 4a).
- Ajouter dans le tube à essais un disque platiné utilisé pour la désinfection des lentilles cornéennes. Observer (fig. 4b) puis boucher le tube quelques instants et introduire une bûchette préalablement enflammée et ne présentant plus qu'un point rouge.



**Fig. 4** Catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée :  
**a.** par un fil de platine ;  
**b.** par un disque platiné (à gauche, tube témoin).



**Fig. 3** Titrage direct de l'acide acétylsalicylique.

**OBSERVATION**

Au bout de quelques instants, il se forme des petites bulles à la surface du fil de platine qui progressivement donnent naissance à un lent dégagement gazeux (fig. 4a).

Dans le tube à essais, on observe une effervescence au contact du disque conduisant à un dégagement de gaz beaucoup plus important (fig. 4b) qui ravive la combustion de la bûchette ; il s'agit donc d'un dégagement de dioxygène.

**INTERPRÉTATION**

Le platine accélère la dismutation de l'eau oxygénée de façon d'autant plus efficace qu'il est sous forme plus divisée.

**C Dismutation de l'eau oxygénée en présence d'ions fer (III)****EXPÉRIENCE**

- Dans deux éprouvettes de 50 mL bien propres, verser environ 30 mL d'eau oxygénée à 20 volumes.
- Ajouter dans l'une d'elles, 1,0 mL d'une solution diluée de chlorure de fer (III) et dans la seconde, 5,0 mL de la même solution de concentration molaire  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (fig. 5).

**Fig. 5** Catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée par les ions  $\text{Fe}^{3+} (aq)$ . La concentration du catalyseur est plus grande à droite.

**OBSERVATION**

Dans les deux cas, un dégagement de gaz se produit au sein de la solution ; celui-ci est beaucoup plus abondant dans la seconde éprouvette où la concentration des ions  $\text{Fe}^{3+} (aq)$  est plus élevée. Le gaz dégagé ravive la combustion d'une bûchette presque éteinte.

On observe, en outre, un changement de couleur de la solution : la teinte jaune orangé, due aux ions  $\text{Fe}^{3+} (aq)$ , fait place à une teinte brune, puis la couleur jaune orangé initiale des ions  $\text{Fe}^{3+} (aq)$  réapparaît quand le dégagement gazeux cesse.

**INTERPRÉTATION**

L'addition d'une quantité d'ions  $\text{Fe}^{3+} (aq)$  à l'eau oxygénée accélère sa dismutation d'autant plus rapidement que la concentration des ions  $\text{Fe}^{3+} (aq)$  est plus élevée.

Le changement de couleur de la solution indique que les ions  $\text{Fe}^{3+} (aq)$  participent à la réaction et sont régénérés à la fin de celle-ci.

**D Dismutation de l'eau oxygénée en présence d'ions fer (II)**

Reprendre l'expérience précédente en ajoutant cette fois-ci quelques cristaux de sel de Mohr dans l'éprouvette contenant l'eau oxygénée (fig. 6).

► Voir exercices nos 13 et 22, pages 321 et 325



**Fig. 6** Catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée par les ions  $\text{Fe}^{2+} (aq)$ .

**OBSERVATION**

Il se produit un abondant dégagement de dioxygène qui ravive la flamme d'une bûchette ; la solution prend temporairement la couleur brune observée dans l'expérience précédente (fig. 6).

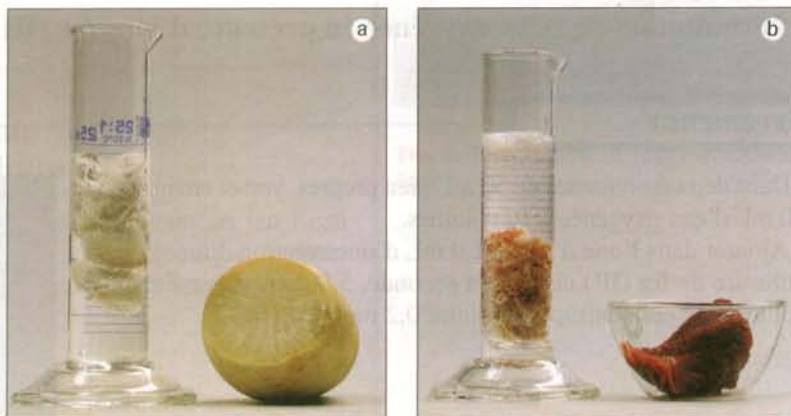
**INTERPRÉTATION**

La dismutation de l'eau oxygénée est accélérée par les ions  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ .

**E Dismutation de l'eau oxygénée en présence de catalase****EXPÉRIENCE**

- À de l'eau oxygénée à 20 volumes contenue dans deux éprouvettes, ajouter :
  - quelques rondelles de navet dans l'une (fig. 7a)
  - quelques gouttes de jus de viande crue dans l'autre (fig. 7b).

**Fig. 7** Catalyse enzymatique de la dismutation de l'eau oxygénée : **a.** par la catalase du navet ; **b.** par la catalase du sang.

**OBSERVATION**

Il se produit un dégagement de dioxygène dans les deux éprouvettes.

**INTERPRÉTATION**

La **catalase** est une **enzyme** contenant l'ion  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  ; elle est présente dans le sang ou dans le jus de certains légumes comme le navet. Elle est responsable de l'effervescence observée, qui correspond à un dégagement de dioxygène.

**2. 2. Catalyse et catalyseurs****A Définitions**

Les expériences précédentes montrent que l'on observe une augmentation importante de la vitesse d'évolution d'un système chimique en présence de substances utilisées généralement en faible quantité, et qui, tout en intervenant dans le déroulement de la transformation, se retrouvent dans l'état final, sans avoir été consommées. De telles substances sont appelées des **catalyseurs**, et leur action sur la vitesse de réaction s'appelle la **catalyse**.

**• Catalyseur**

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 final du système.

**• Catalyse**

La catalyse est l'action d'un catalyseur sur une réaction chimique.

Elle concerne toute modification de la vitesse d'évolution d'un système chimique sous l'action d'un catalyseur.

► Voir exercices n<sup>os</sup> 17 et 18, pages 322 et 323

## B Différents types de catalyse

Selon la nature du système formé par les réactifs et le catalyseur, on distingue trois sortes de catalyse :

### • La catalyse homogène

Lorsque le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase, la catalyse est dite homogène.

■ **EXEMPLE :** la catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée par les ions du fer est une catalyse homogène car l'eau oxygénée (le réactif) et les ions du fer [le catalyseur :  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  ou  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ] sont en solution aqueuse et ne constituent qu'une seule phase liquide.

### • La catalyse hétérogène

Lorsque le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans la même phase, la catalyse est dite hétérogène.

■ **EXEMPLE :** la catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée par le platine est une catalyse hétérogène car le platine constitue une phase solide différente de la phase liquide formée par l'eau oxygénée en solution aqueuse.

### • La catalyse enzymatique

C'est un cas particulier de catalyse homogène où le catalyseur est une enzyme, protéine élaborée par les systèmes vivants.

■ **EXEMPLE :** la catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée par la catalase du sang est une catalyse enzymatique.

► Voir exercices n<sup>os</sup> 10 et 11, page 321

## C Propriétés de la catalyse

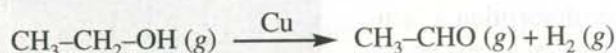
### • Un catalyseur a un rôle purement cinétique

Un catalyseur ne peut accélérer que des réactions qui sont naturellement possibles. Dans le cas d'une transformation conduisant à un état d'équilibre, un catalyseur permet d'atteindre plus rapidement cet état d'équilibre, sans en modifier la composition, car il agit à la fois sur la réaction directe et sur la réaction inverse.

### • La catalyse est un phénomène spécifique

En général, un catalyseur catalyse une réaction déterminée et une réaction donnée ne peut être catalysée que par un nombre restreint de catalyseurs. Cette propriété est plus particulièrement vérifiée en catalyse hétérogène, et surtout en catalyse enzymatique.

Un catalyseur est alors spécifique d'une réaction. Par exemple, la déshydrogénation de l'éthanol en éthanal peut être catalysée par le cuivre ou le platine, et non par n'importe quel corps chimique. On écrit :



ou

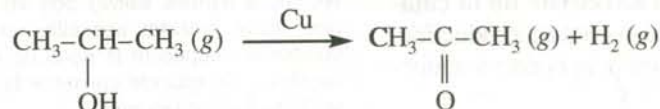


Cette spécificité est moins marquée en catalyse homogène ; ainsi l'ion  $\text{H}^+(\text{aq})$  peut catalyser diverses réactions (estérification, déshydratation).

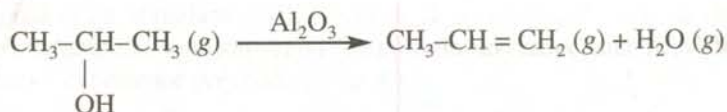
### • Sélectivité d'un catalyseur

Un catalyseur est sélectif si, à partir d'un système initial susceptible d'évoluer selon plusieurs réactions, il accélère préférentiellement l'une d'elles.

Le catalyseur oriente alors sélectivement la transformation. C'est ainsi que le chauffage d'un alcool primaire ou secondaire en présence de cuivre conduit à un aldéhyde ou une cétone (déshydrogénation), tandis qu'en présence d'alumine, la transformation conduit à un alcène (déshydratation) :



mais



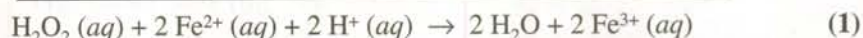
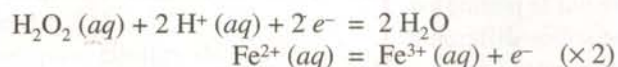
• **Un catalyseur est souvent utilisé en petite quantité**

Le catalyseur n'apparaît pas dans l'équation de la réaction, il n'est donc pas consommé. Bien qu'il participe à la réaction qu'il catalyse, il est régénéré et son action peut se poursuivre.

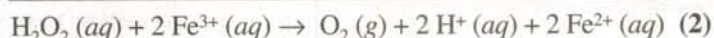
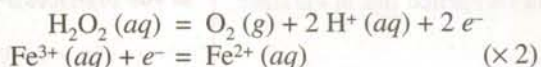
• **Un catalyseur participe à la réaction**

– **En catalyse homogène, le catalyseur est consommé au cours d'une étape, puis est régénéré lors d'une étape ultérieure.**

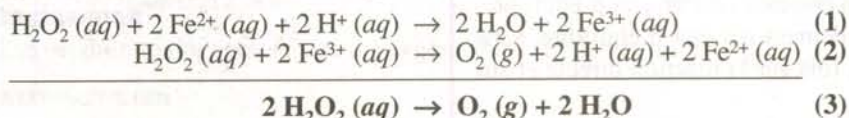
Considérons la dismutation de l'eau oxygénée, catalysée par l'ion fer (II). Dans une première étape, l'eau oxygénée, oxydant du couple  $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (aq)} / \text{H}_2\text{O}$ , oxyde l'ion fer (II), réducteur du couple  $\text{Fe}^{3+} \text{ (aq)} / \text{Fe}^{2+} \text{ (aq)}$  selon l'équation :



Dans une seconde étape, l'eau oxygénée, réducteur du couple  $\text{O}_2 \text{ (g)} / \text{H}_2\text{O}_2$ , est oxydée par l'ion  $\text{Fe}^{3+} \text{ (aq)}$ , oxydant du couple  $\text{Fe}^{3+} \text{ (aq)} / \text{Fe}^{2+} \text{ (aq)}$  :



Le bilan de ces deux réactions successives (1) + (2) fournit bien l'équation (3) de la dismutation de l'eau oxygénée :



Le catalyseur modifie le déroulement de la réaction en remplaçant une réaction lente [la réaction globale (3)] par une succession de réactions rapides [réactions (1) et (2)]. La réaction catalysée est d'autant plus rapide que la concentration du catalyseur est plus grande.

– Lors d'une **catalyse hétérogène**, les molécules de réactif se fixent sur certains sites du catalyseur, nommés **sites actifs** : on dit qu'elles sont **adsorbées**. Cette **adsorption** rend plus facile la rupture des liaisons des réactifs entraînant la réorganisation des atomes conduisant aux produits ; ces derniers quittent alors la surface du catalyseur lors d'une phase dite de **désorption**. L'activité catalytique est donc liée à la surface du catalyseur que l'on accroît en utilisant des solides dans un état très divisé [poudres, mousses... (fig. 8)].

– **Catalyse enzymatique.** Certaines protéines, nommées enzymes, ont un pouvoir catalytique très important dans des conditions de température très douces. Il s'agit d'une catalyse homogène car les réactifs et l'enzyme sont dans une même phase ; mais elle s'apparente à la catalyse hétérogène dans la mesure où les enzymes possèdent des sites actifs sur lesquels seules des molécules de structure parfaitement adaptée (substrats) peuvent se fixer (fig. 9). De ce fait, **la catalyse enzymatique présente une efficacité et une sélectivité remarquables.**

**D Application de la catalyse**

• **Dans l'industrie chimique**

L'**effet orientateur** d'un catalyseur, résultant de la **sélectivité de la catalyse**, est mis à profit dans l'industrie pour réduire les coûts de production, puisqu'on évite ainsi les réactions parasites et que l'on peut opérer à température moins élevée.

► Voir exercice n° 12, page 321



Fig. 8 État plus ou moins divisé des catalyseurs.

► Voir exercices nos 13 à 15, pages 321 et 322

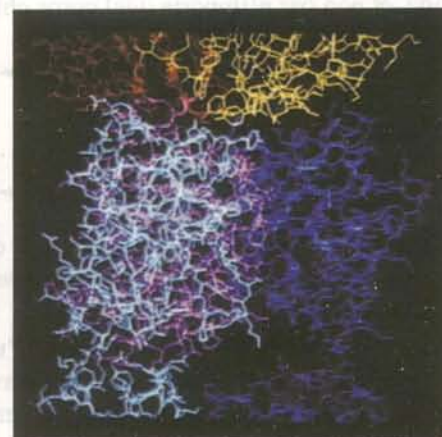
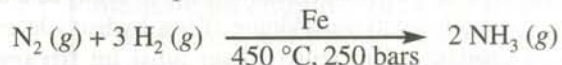


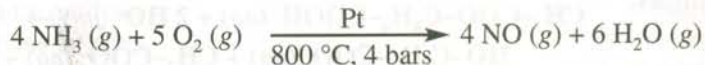
Fig. 9 Le lysozyme (en violet sur l'image) est une enzyme présente dans de nombreuses sécrétions (larmes, salive). Son site actif est une cavité pouvant accueillir un glucide complexe composant la paroi de certaines bactéries. Ce glucide constitue le substrat sur lequel opère l'enzyme.

### ■ EXEMPLES

– La synthèse de l'**ammoniac**  $\text{NH}_3$  est réalisée à  $450\text{ °C}$  et sous une pression voisine de 250 bars en présence de fer :



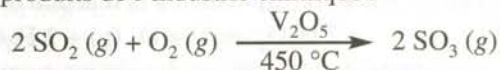
– La transformation de l'ammoniac en monoxyde d'azote, qui constitue la première étape de la préparation de l'**acide nitrique**  $\text{HNO}_3$ , fait appel à une oxydation catalytique sur platine :



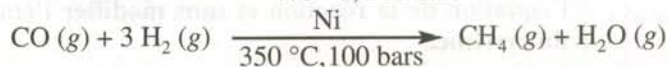
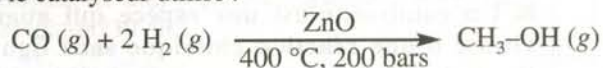
En l'absence de catalyseur cette oxydation conduirait au diazote, ne présentant aucun intérêt :



– L'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre, par le procédé de contact, est à la base de la préparation de l'**acide sulfurique**  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l'un des principaux produits de l'industrie chimique :



– Diverses synthèses, réalisées à partir d'un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène (gaz de synthèse), conduisent à des produits différents selon le catalyseur utilisé :



• La **pétrochimie** utilise également l'action orientatrice et la sélectivité des catalyseurs pour produire, à partir des coupes issues de la distillation des pétroles, les matières de base que sont les **alcènes** et les **hydrocarbures benzéniques**, ainsi que les intermédiaires de synthèse et les produits finis. Citons notamment le **craquage catalytique** pour la production d'essence automobile (fig. 10), la désulfuration des fiouls.

#### • En biochimie

Les réactions qui se produisent au sein des organismes vivants sont catalysées par des **enzymes**. Les enzymes sont en général des **protéines** (macromolécules dont l'hydrolyse libère des  $\alpha$  aminoacides  $\text{R-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$ ), dont la structure spatiale comporte des cavités pouvant accueillir un cation métallique (comme l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  (*aq*) dans la catalase) et qui correspondent aux sites actifs du catalyseur.

L'efficacité des enzymes est remarquable : l'uréase ramène à  $10^{-4}$  s le temps de demi-réaction de la décomposition de l'urée par l'eau qui est de  $10^9$  s à  $25\text{ °C}$ , en l'absence de catalyseur. L'industrie alimentaire utilise des enzymes, notamment les levures, pour faire lever le pain, fermenter les jus sucrés et affiner les fromages. Des enzymes protéolytiques sont incorporées aux lessives pour les rendre plus efficaces.

#### • Dans la vie courante

Pour lutter contre la pollution atmosphérique, les automobiles sont équipées de pots catalytiques (fig. 11). Les fours catalytiques auto-nettoyants permettent la destruction des graisses déposées sur les parois. Les radiateurs catalytiques réalisent la combustion contrôlée d'un carburant au contact d'un catalyseur à base d'oxydes métalliques.



Fig. 10 Unité de craquage catalytique.

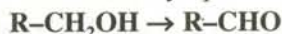


Fig. 11 Pot catalytique (structure en nid d'abeille).

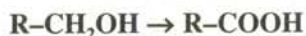
## 1 Transformations mettant en jeu plusieurs réactions

■ Lorsque des transformations mettent en jeu plusieurs réactions, on peut contrôler l'évolution du système par le **choix des conditions expérimentales** de manière à privilégier l'une d'elles en jouant sur les **facteurs cinétiques**.

■ **Exemple 1** : Oxydation d'un alcool primaire par une solution acide de permanganate de potassium  
L'oxydation d'un alcool primaire peut conduire à un aldéhyde ou à un acide carboxylique :



ou bien

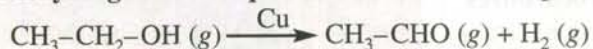


On privilégie l'obtention de l'aldéhyde en ajoutant goutte à goutte la solution de l'oxydant à l'alcool (l'oxydant est alors le réactif limitant) et en distillant l'aldéhyde formé pour éviter son oxydation en acide carboxylique. La formation de l'acide carboxylique est privilégiée lorsqu'on ajoute l'alcool à la solution oxydante en excès.

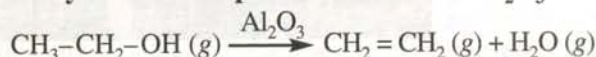
■ **Exemple 2** : Déshydrogénation ou déshydratation d'un alcool non tertiaire

Lors de réactions se produisant simultanément, on peut privilégier l'une d'elles par le choix du catalyseur :

• **Déshydrogénation en présence de cuivre ou de platine**



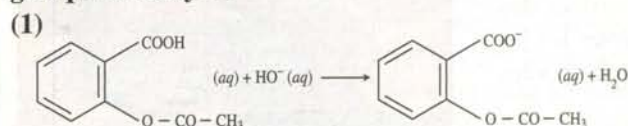
• **Déshydratation en présence d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$**



■ **Exemple 3** : Réaction des ions hydroxyde avec l'acide acétylsalicylique

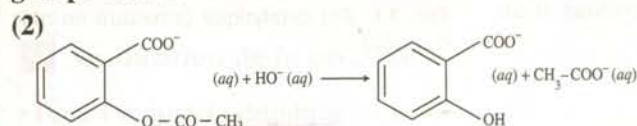
La transformation que subit l'acide acétylsalicylique (ou aspirine) sous l'action des ions hydroxyde met en jeu deux réactions :

• **une réaction acido-basique (1)** qui fait intervenir le **groupe carboxyle** :



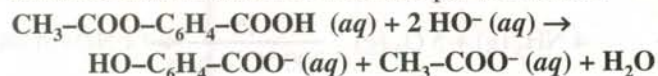
La transformation associée est quasi totale et instantanée.

• **une réaction d'hydrolyse basique (2)** affectant le **groupe ester** :



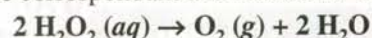
L'hydrolyse basique est une transformation totale, rapide à chaud, mais **plus lente à froid**. On privilégie la réaction (1) en opérant à froid et en ajoutant progressivement et

rapidement une solution d'ions hydroxyde à une solution d'acide acétylsalicylique (l'ion hydroxyde est le réactif limitant). On peut réaliser ainsi un **titrage direct** de l'acide salicylique en présence de **bleu de bromothymol**. En opérant à chaud et avec un excès d'ions hydroxyde, les deux réactions atteignent leur avancement maximal ; la transformation est alors modélisée par la réaction :



## 2 La catalyse

■ La **dismutation** de l'eau oxygénée est une transformation **lente** correspondant à la réaction d'équation :



Sa vitesse de réaction est fortement augmentée en présence de platine, d'ions  $\text{Fe}^{3+} \text{ (aq)}$  ou  $\text{Fe}^{2+} \text{ (aq)}$  ou de catalase, qui sont des catalyseurs de cette réaction.

■ **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 final du système.**

■ Un catalyseur catalyse une réaction déterminée et une réaction donnée ne peut être catalysée que par un nombre restreint de catalyseurs.

■ La catalyse est **homogène** ou **hétérogène** selon que le catalyseur et les réactifs sont ou non dans la même **phase**. La **catalyse enzymatique** est un cas particulier de catalyse homogène où le catalyseur est une **enzyme**, protéine élaborée par les systèmes vivants.

• En catalyse homogène, le catalyseur participe à la réaction : consommé dans une première étape, il est régénéré lors d'une étape ultérieure. La vitesse de réaction augmente avec la concentration du catalyseur.

• En catalyse hétérogène, les réactifs sont adsorbés à la surface du catalyseur, ce qui facilite la réorganisation des atomes conduisant aux produits. La vitesse de réaction augmente avec la surface du catalyseur.

• La catalyse enzymatique présente une efficacité et une **sélectivité** remarquables.

■ La **sélectivité** de la catalyse hétérogène est mise à profit dans l'industrie : lorsqu'une transformation met en jeu plusieurs réactions possibles, l'utilisation d'un catalyseur approprié permet d'accélérer sélectivement l'une d'elles.

### Mots-clés

- Catalyse
- Catalyseur
- Catalyse homogène
- Catalyse hétérogène
- Catalyse enzymatique
- Sélectivité d'un catalyseur

► Voir lexique page 348

## Contrôle de qualité sur l'aspirine

L'acide acétylsalicylique a été préparé par synthèse et purifié dans l'Activité Expérimentale du chapitre 16 ; il est possible, par CCM, de vérifier son degré de pureté. Par ailleurs, par titrage acido-basique, on peut titrer l'acide acétylsalicylique contenu dans un comprimé d'aspirine.

### MATÉRIEL

- Erlenmeyers et béchers.
- Burette graduée.
- Pipettes jaugées.
- Poire à pipeter.
- Fiole jaugée de 250 mL.
- Éprouvette de 100 mL.
- Agitateur magnétique.
- Mortier et pilon, entonnoir.
- Comprimés d'Aspirine 500.
- Solutions d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $c_b = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Cuve d'éluion.
- Plaque sensible aux UV.
- Capillaires.
- Lampe UV.
- Éluant : acétate de butyle (55 mL), cyclohexane (35 mL), acide méthanoïque (10 mL).

### Manipulation 1

**OBJECTIF :** Vérifier la pureté d'un produit par chromatographie sur couche mince.

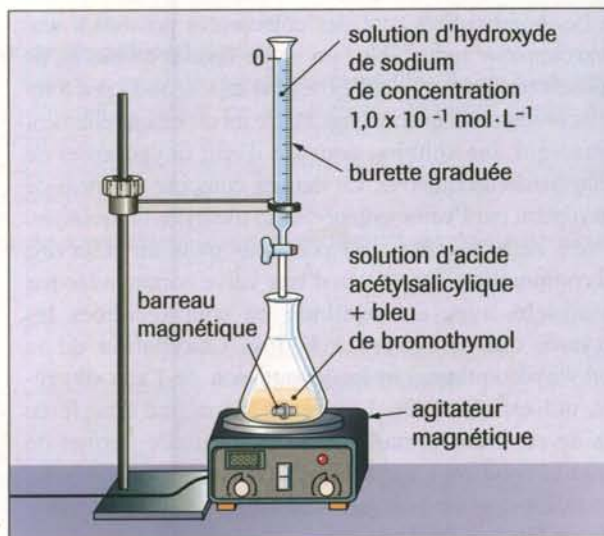
- Verser l'éluant dans la cuve d'éluion.
- Placer un papier-filtre disposé verticalement et fermer la cuve.
- Attendre une dizaine de minutes.
- Préparer, dans des piluliers ou des verres de montre, une solution très diluée (quelques cristaux dans 1,0 mL d'éluant) d'Aspirine authentique (A), du produit brut obtenu (B), du produit recristallisé (C) et de l'acide salicylique utilisé (D).
- Sur la ligne de base d'une plaque de CCM, effectuer les quatre dépôts correspondants, espacés d'environ 1 cm.
- Placer la plaque dans la cuve et éluer.
- Noter le front du solvant à la fin de l'éluion.
- Révéler la plaque en la plaçant sous la lampe UV ; entourer les taches observées.

### ► QUESTIONS

1. Déterminer le  $R_f$  (rapport frontal) des différents produits révélés.
2. Conclure sur la nature du produit préparé et sur sa pureté.

### Manipulation 2 (à réaliser durant l'éluion)

**OBJECTIF :** Déterminer, par un titrage direct, la masse d'acide acétylsalicylique contenu dans un comprimé d'aspirine.



- Broyer un comprimé d'Aspirine dans un mortier ; transférer la poudre dans la fiole jaugée ; rincer le mortier à l'eau distillée ; remplir la fiole aux trois quarts avec de l'eau distillée et agiter vivement pour dissoudre le solide. Compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Prélever 100 mL de la solution obtenue et les verser dans un erlenmeyer placé sur un agitateur magnétique. Ajouter quelques gouttes de bleu de bromothymol.
- Remplir la burette graduée avec la solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Tout en agitant, verser progressivement la solution d'hydroxyde de sodium dans l'erlenmeyer d'abord assez rapidement, puis plus lentement lorsque le volume atteint 9,0 mL ; poursuivre par une addition goutte à goutte et arrêter l'addition lorsque l'indicateur vire au bleu. Relever la valeur du volume de soude versé.

### ► QUESTIONS

1. Écrire l'équation de la réaction de titrage.
2. Calculer la concentration  $c_a$  de la solution titrée et en déduire la masse d'acide acétylsalicylique contenu dans le comprimé. Comparer le résultat avec la valeur donnée sur la notice accompagnant le médicament.
3. Quelle autre réaction est susceptible de se produire par réaction des ions hydroxyde avec l'acide acétylsalicylique ? Justifier qu'on puisse la négliger dans les conditions expérimentales utilisées.



## Phénomènes catalytiques

De l'arme chimique à la lutte contre la pollution.

### DOC 1

#### Un exemple de catalyse enzymatique

Les bombardiers sont des coléoptères possédant une arme chimique redoutable : un jet de liquide brûlant qu'ils expulsent bruyamment par l'extrémité de leur abdomen lorsqu'ils se sentent menacés (fig. 1). Ce jet est essentiellement composé d'une solution aqueuse d'eau oxygénée et de méthylparabenzquinone. Ce dernier composé provient de l'oxydation par l'eau oxygénée de la méthylhydroquinone.

Ces deux réactifs sont contenus dans un réservoir qui communique, au moyen d'une valve commandée par un muscle, avec un vestibule où sont sécrétées les enzymes qui catalysent à la fois l'oxydation de la méthylhydroquinone et la dismutation de l'eau oxygénée, qui est en excès. L'énergie thermique transférée lors de ces transformations est telle qu'elle permet de porter la solution à l'ébullition donnant naissance, sous la pression gazeuse, au jet de liquide brûlant émis par le bombardier.



Fig. 1 Bombardier émettant son jet défensif.

### QUESTIONS

1. a. Pourquoi la réaction d'oxydation ne se produit-elle pas au niveau du réservoir ?  
b. Quel phénomène physique intervient pour projeter à distance le jet de liquide émis par l'insecte ? Quelle est sa cause principale ?
2. Traduire par une équation de réaction les transformations réalisées à la surface du catalyseur, pour les 4 premières étapes, puis pour les 4 suivantes. Faire la somme de ces deux équations et conclure.

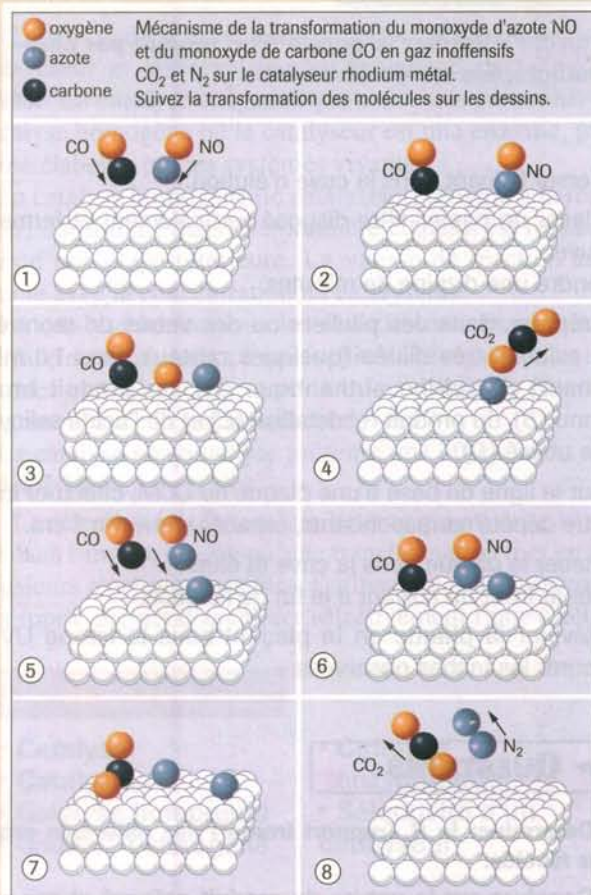
### DOC 2

#### Un exemple de catalyse hétérogène

Les pots catalytiques actuels contiennent une grille alvéolée en céramique, recouverte de minuscules particules de platine (Pt) et de rhodium (Rh), qui catalysent la transformation du monoxyde de carbone, des oxydes d'azote et des hydrocarbures résiduels contenus dans les gaz d'échappement. L'utilisation de très petites particules métalliques sur une structure céramique en nid d'abeille permet d'accroître la surface de contact entre les gaz d'échappement et les métaux, et de réduire le prix de revient du dispositif, en diminuant la quantité de métal nécessaire (le platine et le rhodium sont parmi les métaux les plus chers).

Les chimistes se sont intéressés à l'interaction du rhodium et des monoxydes de carbone et d'azote que l'on peut traduire par les schémas ci-dessous.

D'après *Pour la Science*,  
C. Friend, n° 188, juin 1993.



## ÉNONCÉ

L'ion peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}(aq)$  est l'oxydant du couple  $S_2O_8^{2-}(aq) / SO_4^{2-}(aq)$ . Il oxyde l'ion iodure en diiode selon une transformation quasi totale et lente.

En revanche, les transformations mettant en jeu soit l'ion  $S_2O_8^{2-}(aq)$  et l'ion  $Fe^{2+}(aq)$ , soit l'ion  $Fe^{3+}(aq)$  et l'ion  $I^{-}(aq)$  sont des transformations quasi totales et rapides.

1. Donner l'équation de la réaction d'oxydoréduction mettant en jeu les couples  $S_2O_8^{2-}(aq) / SO_4^{2-}(aq)$  et  $I_2(aq) / I^{-}(aq)$ .

2. Montrer que l'ion  $Fe^{3+}(aq)$  catalyse l'oxydation de l'ion iodure par l'ion peroxodisulfate.

3. Décrire une expérience permettant de mettre en évidence ce rôle catalytique. De quel type de catalyse s'agit-il ?

## MÉTHODE

## Fonctionnement d'un catalyseur d'oxydoréduction

La catalyse d'oxydoréduction fait intervenir les deux formes conjuguées du catalyseur au cours de deux étapes qui se déroulent plus rapidement que la transformation globale :

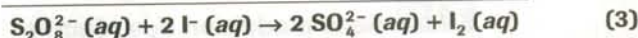
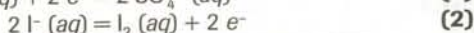
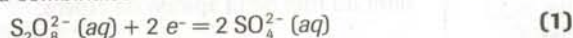
• dans une première étape, la forme oxydée du catalyseur oxyde le réducteur ; corrélativement, elle est réduite.

• dans une seconde étape, la forme réduite du catalyseur est oxydée par l'oxydant, ce qui régénère la forme oxydée du catalyseur.

• Le catalyseur disparaît dans l'équation de la réaction modélisant la transformation.

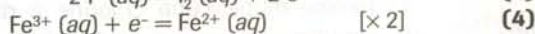
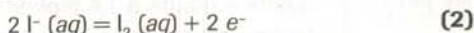
## SOLUTION

1. Écrivons les deux demi-équations d'oxydoréduction relatives aux deux couples, afin d'en effectuer la combinaison :

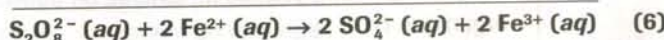
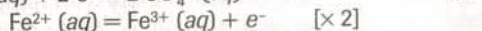
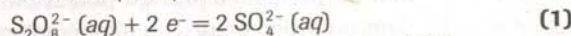


L'équation de la réaction (3) résulte de la somme des deux demi-équations précédentes.

2. L'ion  $Fe^{3+}(aq)$  est un oxydant ; il intervient dans la catalyse de la réaction au cours d'une première étape en oxydant le réducteur, donc l'ion  $I^{-}(aq)$ . L'équation correspondante s'obtient en combinant la demi-équation (2) avec la demi-équation (4), multipliée par le coefficient 2 :



Dans une seconde étape, l'ion  $Fe^{2+}(aq)$  intervient en réduisant l'oxydant. L'équation correspondante s'obtient en combinant les demi-équations (1) et (4), cette dernière étant inversée et multipliée par 2 :



La combinaison des équations (5) et (6) conduit bien à l'équation globale (3). Alors que la transformation associée à cette dernière est **lente**, les transformations associées aux réactions (5) et (6) sont **rapides** : la réaction est bien catalysée par les ions  $Fe^{3+}(aq)$ .

3. Pour mettre en évidence le rôle catalytique des ions  $Fe^{3+}(aq)$ , on réalise deux mélanges identiques à partir d'une solution de peroxodisulfate de potassium et d'une solution d'iodure de potassium. On ajoute à l'un d'eux quelques gouttes d'une solution de chlorure de fer (III). La coloration brune du diiode se développe plus rapidement dans la solution où des ions  $Fe^{3+}(aq)$  ont été ajoutés. Il s'agit d'une catalyse homogène.

## COMMENTAIRES

On écrit les demi-équations dans le sens correspondant à celui de la transformation observée.

Ici le nombre d'électrons échangés est le même ; une simple somme suffit à les éliminer.

Rechercher si le catalyseur est un oxydant ou un réducteur pour le faire réagir avec le réactif approprié.

Il faut multiplier par 2 pour que les électrons n'apparaissent plus dans la réaction d'oxydoréduction résultante.

Vérifier que le catalyseur est bien régénéré.

Il faut préparer deux solutions pour disposer d'un témoin : la réaction non catalysée.

## CONTRÔLE DES CONNAISSANCES

### 1 Trouver les mots manquants

- On peut contrôler l'évolution d'un système chimique par changement de ... ou par le choix des ...
- L'oxydation d'un alcool ... peut conduire soit à un ... , soit à un ...
- Par chauffage d'un alcool non tertiaire en présence de cuivre, on obtient soit un ... , soit une ... alors qu'en présence d'alumine on obtient un ...
- La transformation que subit l'acide acétylsalicylique sous l'action des ions hydroxyde met en jeu deux ... : l'une est une réaction ... qui affecte le groupe ... , l'autre est une ... qui affecte le groupe ...

### 2 Vrai ou faux ?

- L'ordre dans lequel on ajoute les réactifs peut avoir une influence sur la nature du produit de la réaction.
- Un catalyseur permet de réaliser des réactions impossibles sans son intervention.
- Une étincelle catalyse la réaction de combustion du dihydrogène.
- La lumière est le catalyseur de la photosynthèse.
- L'ion  $H^+$  (*aq*) est un catalyseur sélectif.

### 3 QCM

a. Pour effectuer un titrage direct de l'acide acétylsalicylique par une solution d'hydroxyde de sodium, on opère avec de la soude :

- |  |  |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> diluée;                         | <input type="checkbox"/> concentrée.                     |
| <input type="checkbox"/> à froid;                        | <input type="checkbox"/> à chaud.                        |
| <input type="checkbox"/> en ajoutant la soude à l'acide; | <input type="checkbox"/> en ajoutant l'acide à la soude. |
| <input type="checkbox"/> par colorimétrie;               | <input type="checkbox"/> par suivi pH-métrique.          |

b. La catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée par la catalase est une catalyse :

- homogène;  hétérogène;  enzymatique.

c. En catalyse hétérogène, l'action catalytique est fonction :

- de la masse du catalyseur;  de sa surface.

d. La catalyse dont la sélectivité est la plus grande est la catalyse :

- homogène;  hétérogène;  enzymatique.

### 4 Apprendre à rédiger

Décrire le mode d'action d'un catalyseur en catalyse homogène et hétérogène.

### 5 Savoir-faire expérimental

Décrire le protocole à suivre pour effectuer un titrage direct de l'acide acétylsalicylique contenu dans un comprimé d'aspirine.

## APPLICATION DES CONNAISSANCES

### Transformations mettant en jeu plusieurs réactions

#### 6 La lampe sans flamme

Pour réaliser l'expérience de la lampe sans flamme, on chauffe de l'éthanol dans un bécher, puis on introduit une spirale de cuivre portée au rouge. On constate que la spirale de cuivre demeure incandescente. En outre, un papier imbibé de réactif de Schiff vire au rose violacé au contact de l'atmosphère du bécher, tandis qu'un papier indicateur de pH humecté indique un pH acide.

- Comment interpréter le maintien de l'incandescence du cuivre ?
- Quelles familles de composés sont-elles mises en évidence par les deux tests pratiqués ?
- En déduire que la transformation met en jeu deux réactions. Quel autre réactif est impliqué ? Écrire les équations de ces réactions.
- Préciser la nature et le type de phénomène correspondant au rôle de la spirale de cuivre.

#### 7 Sens d'addition des réactifs

On envisage d'oxyder le propan-1-ol par une solution acide de permanganate de potassium selon deux protocoles différents *A* et *B*.

Dans le protocole *A*, une solution acide de permanganate de potassium contenant 0,4 mol d'ions  $MnO_4^-$  est ajoutée goutte à goutte à 1,0 mol de propan-1-ol contenu dans un ballon, muni d'une colonne à distiller, tandis que l'on chauffe au moyen d'un chauffe-ballon. Le distillat recueilli correspond à un produit *P*.

Dans le protocole *B*, on verse, au moyen d'une ampoule de coulée, 1,0 mol de propan-1-ol à une solution contenant 1,0 mol de permanganate de potassium acidifiée, contenue dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant; l'ensemble est chauffé à reflux. Après traitement, on obtient un produit organique *Q*.

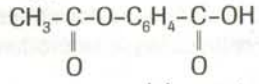
- Montrer qu'à l'oxydation ménagée du propan-1-ol peuvent être associées deux réactions différentes. Écrire les équations correspondantes.
- Montrer que chacun des deux modes opératoires présentés conduit préférentiellement à l'un des deux produits d'oxydation possibles; préciser lequel.
- Justifier cette obtention sélective par des considérations cinétiques.

#### DONNÉE

- On rappelle que la température d'ébullition d'un aldéhyde est inférieure à celle de l'alcool correspondant.

**8 •• Titration de l'aspirine**

Le principe actif de l'aspirine est l'acide acétylsalicylique de formule semi-développée :



que l'on note HA, sa masse molaire vaut :  $M = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On se propose de titrer un comprimé d'une boîte sur laquelle on lit l'information suivante : Acide acétylsalicylique : 320 mg.

Le comprimé est dissous dans 100 mL d'eau ; la solution obtenue est titrée par de l'hydroxyde de sodium de concentration  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , en présence d'un indicateur coloré acido-basique.

- a. Écrire l'équation support de ce titrage. Déterminer la constante d'équilibre  $K$  associée à cette équation ; en déduire que la transformation est quasi totale.
- b. Situer par rapport à 7,0 le pH de la solution à l'équivalence. En déduire l'indicateur coloré qu'il convient de choisir.
- c. Définir l'équivalence d'un titrage acido-basique. Écrire la relation en quantité de matière qui en découle dans le titrage réalisé.
- d. Le volume de soude versé pour atteindre l'équivalence est égal à 17,5 mL. Calculer la masse d'acide acétylsalicylique contenu dans le comprimé.
- e. La valeur trouvée est-elle compatible avec l'indication portée sur la boîte si l'on considère que la masse d'acide acétylsalicylique dans le comprimé est donnée à 5% près ?
- f. La validité du titrage suppose qu'à température ambiante, une autre réaction susceptible de se produire soit négligeable. Quelle est cette réaction ? En donner l'équation.
- g. Pour éviter cette dernière réaction, quel indicateur coloré est-il préférable de choisir ?

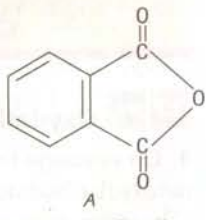
**DONNÉES**

\*  $\text{p}K_A$  de quelques couples acide/base :  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O} : 0$  ;  $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^- (aq) : 14$  ;  $\text{HA} (aq) / \text{A}^- (aq) : 3,5$ .

Indicateur	pH de la zone de virage
hélianthine	3,1 - 4,4
bleu de bromothymol	6,0 - 7,6
phénolphtaléine	8,2 - 10,0

**9 •• Esters dérivés de l'acide phtalique**

L'anhydride phtalique répond à la formule A. Par réaction de 1,0 mol d'anhydride phtalique avec 1,0 mol d'éthanol, on obtient un composé B tandis qu'en traitant 1,0 mol d'anhydride phtalique et 2,0 mol d'éthanol, on obtient un mélange du composé B avec un composé C.



- a. Écrire l'équation de la réaction conduisant à B. Quelles sont les caractéristiques de la transformation associée ?
- b. Écrire l'équation de la réaction conduisant à C. Quelles sont les caractéristiques de la transformation associée ?
- c. Comment améliorer le rendement en composé C ?
- d. On fait réagir les ions hydroxyde avec le composé B. Montrer que la transformation fait intervenir deux réactions différentes dont on écrira les équations.
- e. Dans quelles conditions expérimentales convient-il de se placer pour favoriser soit l'une, soit l'autre des deux réactions précédentes ?

**Catalyse**

**10 • Propriétés d'un catalyseur**

En illustrant chaque cas par un exemple précis, justifier les propositions suivantes.

- a. Un catalyseur peut déclencher une réaction chimique.
- b. Un catalyseur n'est pas consommé par la réaction chimique.

**11 • Divers types de catalyse**

Préciser pour chacune des réactions indiquées ci-dessous s'il s'agit d'une catalyse homogène ou hétérogène.

- a.  $2 \text{ NH}_3 (g) + \frac{5}{2} \text{ O}_2 (g) \xrightarrow{\text{Pt} (s)} 2 \text{ NO} (g) + 3 \text{ H}_2\text{O} (g)$
- b.  $2 \text{ H}_2\text{O}_2 (aq) \xrightarrow{\text{Fe}^{3+} (aq)} \text{ O}_2 (g) + 2 \text{ H}_2\text{O} (l)$
- c.  $2 \text{ H}_2\text{O}_2 (aq) \xrightarrow{\text{MnO}_2 (s)} \text{ O}_2 (g) + 2 \text{ H}_2\text{O} (l)$
- d.  $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} \xrightarrow{\text{H}^+ (aq)} \text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
- e.  $\text{SO}_2 (g) + \frac{1}{2} \text{ O}_2 (g) \xrightarrow{\text{NO}_2 (g)} \text{SO}_3 (g)$

**12 •• Sélectivité d'un catalyseur**

1. Lorsqu'on fait passer les vapeurs d'éthanol sur de l'alumine portée à 400 °C, on obtient, après condensation de vapeurs d'eau et d'éthanol n'ayant pas réagi, un gaz qui décolore une solution de dibrome.

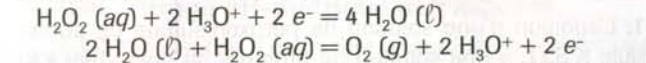
Quel est le gaz formé ? Écrire l'équation de sa formation à partir d'éthanol.

2. Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'éthanol sur du cuivre porté à 300 °C, on obtient un mélange de gaz dont l'un se condense en un liquide dans un tube refroidi dans l'eau glacée. Le liquide ainsi obtenu fournit un précipité jaune avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine et conduit à un miroir d'argent lorsqu'on le traite par le nitrate d'argent ammoniacal.

- a. Quelle est la nature du produit caractérisé par ces deux tests ? L'identifier et donner l'équation de sa formation à partir d'éthanol.
- b. Quel est le rôle joué par l'alumine et le cuivre dans chacune de ces deux expériences ?
- c. Quelle propriété est mise en évidence par la comparaison de ces deux expériences ?

**13 •• Dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2 (aq)$**

On sait que le peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  fait partie de deux couples d'oxydoréduction dont les demi-équations sont :



Afin d'étudier la décomposition d'une solution de peroxyde d'hydrogène dans certaines conditions expérimentales, on ajoute du chlorure de fer (III), orangé, à cette solution. On fait alors les sept constatations suivantes :

- 1) il se produit un dégagement gazeux ;
- 2) ce dégagement gazeux commence lorsque l'on ajoute des ions fer (III) ;
- 3) ce dégagement gazeux est du dioxygène ;

- 4) tant que dure le dégagement gazeux, la solution prend une teinte foncée passagère ;  
 5) lorsque le dégagement gazeux cesse, il suffit de verser à nouveau du peroxyde d'hydrogène pour que ce dégagement reprenne, ce phénomène pouvant se reproduire aussi souvent que l'on veut ;  
 6) le pH ne varie pas ;  
 7) la solution reprend sa teinte orangée lorsque le dégagement gazeux cesse.

- Quelle est la définition d'un catalyseur ?
- Parmi les sept constatations faites ci-dessus, citez-en deux (en justifiant brièvement) :
  - qui donnent des renseignements sur le bilan de la décomposition du peroxyde d'hydrogène ;
  - qui montrent que le chlorure de fer (III) est un catalyseur de la réaction ;
  - qui donnent des informations sur le mode d'action de ce catalyseur.
- Montrer comment le catalyseur participe à la réaction. Pour cela, on donnera les équations de deux réactions successives où intervient le catalyseur et dont la somme modélise la dismutation du peroxyde d'hydrogène.

#### 14 **Catalyse d'oxydoréduction**

On mélange dans un bécher des volumes sensiblement égaux (environ 25 mL) de solutions de même concentration  $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'iodure de potassium et de peroxydisulfate de potassium prises à la température ambiante. Au bout d'environ une minute, une coloration devient décelable.

- Quelle espèce a été oxydée et par quel oxydant ?
- Écrire l'équation (1) de la réaction [couples mis en jeu :  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  et  $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$ ].  
Les réactions d'oxydoréduction :
 
$$2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) \quad (2)$$

$$2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \quad (3)$$
 sont rapides.
- En déduire que les ions  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  ou  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  sont susceptibles de répondre à la définition, qu'on rappellera, d'un catalyseur de la réaction (1).
- Proposer une expérience simple montrant qualitativement la plus grande rapidité de la réaction catalysée et l'influence éventuelle de la concentration du catalyseur dans le milieu réactionnel (matériel : solutions citées dans la première question, solution à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de chlorure de fer (III), béchers de 100 mL, gradués de 25 mL en 25 mL, et compte-gouttes).

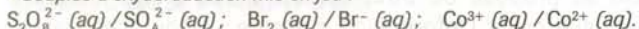
#### 15 **Catalyse par les ions du cobalt**

- L'addition d'une solution de peroxydisulfate de potassium  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  à une solution de bromure de potassium  $\text{KBr}$  provoque l'apparition d'une coloration rouge orangée. Justifier cette observation et donner l'équation de la réaction (1) modélisant cette transformation.
- L'ion peroxydisulfate oxyde l'ion cobalt (II)  $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$  au cours d'une transformation considérée comme quasi totale. De même, la transformation de l'ion bromure en dibrome par action de l'ion cobalt (III)  $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$  est totale.

- Écrire les équations des réactions (2) et (3) modélisant ces deux transformations.
- En déduire que les ions du cobalt sont susceptibles de catalyser la réaction (1).
- Quelles conditions cinétiques doivent être simultanément vérifiées pour que cette catalyse se produise effectivement ?

#### DONNÉES

• Couples d'oxydoréduction mis en jeu :



#### 16 **Exercice de correction**

Lire l'énoncé, puis la solution annotée d'un élève. Rédiger une correction détaillée de l'exercice.

#### Énoncé

Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation que subit l'acide acétylsalicylique  $\text{CH}_3\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  lorsqu'on le chauffe en présence d'hydroxyde de sodium en excès.

#### Solution annotée d'un élève

À chaud, l'acide acétylsalicylique subit une saponification de son groupe ester.

L'équation de la réaction s'écrit :

$$\text{CH}_3\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$$

Où, mais est-ce la seule réaction ?  
 $\rightarrow \text{CH}_3\text{-COO}^-(\text{aq}) + \text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}(\text{aq})$   
 Où est l'excès d'ions  $\text{HO}^-(\text{aq})$  ?

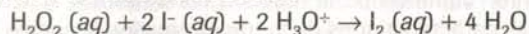
Croyez-vous que la réaction a lieu sur la forme acide ?

### PROBLÈMES DE SYNTHÈSE

#### 17 **Oxydation de l'ion $\text{I}^-(\text{aq})$ par $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$**

- On envisage l'oxydation de l'ion iodure en diiode par le peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée.

L'équation de la réaction s'écrit :



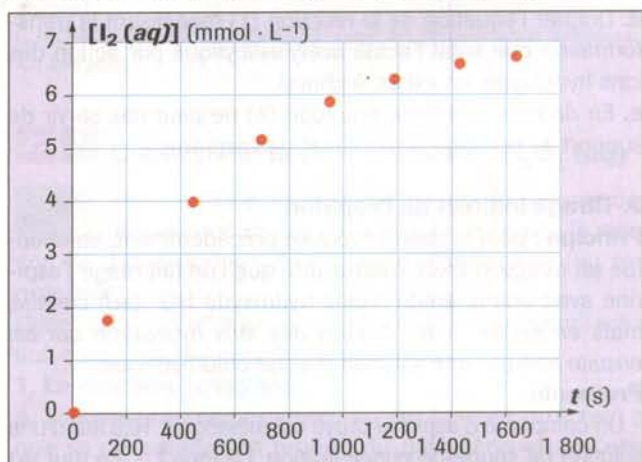
- Écrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondant aux deux couples envisagés.
- Paraît-il nécessaire d'acidifier le milieu ? Pourquoi ?
- À la date  $t = 0$ , on mélange 10 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration molaire  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 10 mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  égale à  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 8,0 mL d'eau et 2,0 mL d'eau oxygénée de concentration molaire  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- Calculer en moles, pour  $t = 0$ , les quantités de matière des réactifs  $I^- (aq)$ ,  $H_2O_2 (aq)$  et  $H_3O^+$ .
- En déduire quel est le réactif limitant, c'est-à-dire l'espèce chimique qui, étant la première disparue, va empêcher la réaction de continuer.
- Calculer la concentration  $[I_2 (aq)]$  maximale produite par la réaction.

2. Les solutions de diiode étant colorées, la concentration du diiode  $[I_2 (aq)]$  est mesurée par une méthode optique, grâce à un spectrophotomètre. On obtient les résultats suivants :

$t$ (s)	0	126	434	682	930	1178	1420	1617
$[I_2 (aq)]$ (mmol · L <sup>-1</sup> )	0	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53	6,67

Ces valeurs sont portées sur la courbe ci-dessous.



- Évaluer la vitesse de réaction à la date  $t = 0$  en justifiant la méthode utilisée.
- L'expérience précédente est maintenant conduite en utilisant un catalyseur, l'ion  $Fe^{2+} (aq)$ . Tracer sur le graphique précédent, l'allure d'une courbe expérimentale possible.

## 18 •• Catalyse de l'estérification

On étudie la réaction d'estérification entre l'acide méthanoïque  $H-COOH$  et l'éthanol  $C_2H_5-OH$  à température constante.

Pour étudier l'influence des ions  $H^+ (aq)$  sur cette réaction, on réalise deux expériences avec la même concentration des réactifs mais en doublant la quantité d'ions  $H^+ (aq)$  dans la seconde expérience.

On obtient les résultats suivants où  $c$  représente la concentration de l'ester formé en fonction du temps  $t$ .

$t$ (s)	50	100	150	200	300	400	500
$c_1$ ( $10^{-3}$ mol · L <sup>-1</sup> )	20	41	58	74	100	121	137
$c_2$ ( $10^{-3}$ mol · L <sup>-1</sup> )	40	74	100	120	151	169	181

- Donner l'équation de la réaction modélisant la transformation étudiée.
- Tracer sur une même feuille de papier millimétré les courbes  $c_1 = f(t)$  et  $c_2 = g(t)$ .
- Comparer pour chacune des expériences, la vitesse de réaction à la date  $t = 150$  s. Conclure quant au rôle des ions  $H^+ (aq)$ .
- Comment évolue la vitesse de réaction au cours de la transformation ? Justifier cette observation.

## 19 •• Contrôle de qualité d'un comprimé d'aspirine

Extrait du dictionnaire des « médicaments conseil grand public » concernant l'Aspirine Usine du Rhône 500.

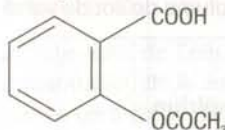
Disponible sous deux formes :

- comprimé en boîtes de 30 ou de 100 comprimés
- comprimé à croquer, ambulatoire et facile à transporter.

Composition par comprimé :

- acide acétylsalicylique : 500 mg
- excipient : amidon de blé, gel de silice.

### 1. L'aspirine ou acide acétylsalicylique



Ce corps a pour formule simplifiée la formule ci-contre.

Sa masse molaire moléculaire est  $M = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Réécrire cette formule simplifiée et

encadrer les groupes caractéristiques présents dans cette molécule en précisant leur nom.

2. L'aspirine appartient à un couple acide/base de  $pK_A = 3,5$ . Pour simplifier les écritures, l'acide acétylsalicylique sera écrit HA et sa base conjuguée  $A^-$ .

On dissout un comprimé d'Aspirine 500 (cf. extrait ci-dessus) dans 500 mL d'eau.

Calculer la concentration théorique notée  $c_{th}$  en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de la solution  $S_1$  ainsi obtenue.

### 3. Titrage

On veut titrer 100 mL de la solution  $S_1$  par une solution  $S_2$  d'hydroxyde de sodium de concentration molaire :

$$c_2 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

a. En s'aidant de l'échelle des  $pK_A$ , reconnaître la réaction qui a la plus grande constante d'équilibre.

Écrire l'équation de la réaction qui a lieu quand on mélange  $S_1$  et  $S_2$ .

b. Calculer la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction et justifier l'utilisation de cette réaction pour un titrage.

c. La solution, à l'équivalence, est-elle acide, basique ou neutre ?

Justifier la réponse.

d. Le volume de soude versé pour obtenir l'équivalence est de 10,9 mL. On appelle  $c_{exp}$  la concentration de la solution  $S_1$  titrée. Comparer les valeurs de  $c_{th}$  et  $c_{exp}$ .

Proposer une explication permettant de comprendre la différence observée.

e. Pourquoi faut-il, pour ce titrage, opérer rapidement et à froid ?

### DONNÉES

• Couples de l'eau :  $H_2O / HO^- (aq)$  [ $pK_A = 14$ ] et  $H_3O^+ / H_2O$  ( $pK_A = 0$ ).

• Masses molaires atomiques :

$$M_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## 20 •• Titration pH-métrique de l'aspirine

On dispose d'un cachet d'aspirine dont le principe actif est l'acide acétylsalicylique (on supposera qu'il s'agit du seul acide contenu dans ce comprimé).

Ce comprimé est écrasé soigneusement puis dissous dans de l'eau distillée afin d'obtenir un volume  $v_0 = 250$  mL d'une solution  $S_0$  d'aspirine de  $pH = 2,8$ .

### I. Étude de la molécule d'aspirine

1. Indiquer et nommer le groupe caractéristique responsable de l'acidité de la molécule d'aspirine.

2. Quelle est la formule semi-développée de sa base conjuguée ?

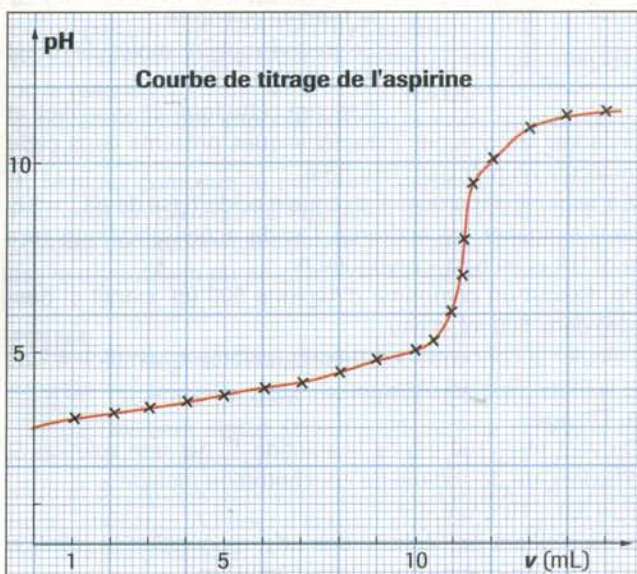
3. Sur un axe gradué en pH, placer les domaines de prédominance de cet acide, noté HA, et de sa base conjuguée, notée A<sup>-</sup>. Dans la solution S<sub>0</sub>, quelle est l'espèce prédominante ?

## II. Titrage de l'acide acétylsalicylique

1. Écrire l'équation de la réaction acide/base entre l'acide acétylsalicylique et la soude.

2. Calculer la constante d'équilibre associée. En déduire que la transformation correspondante est totale.

3. On prélève un volume  $v_1 = 10,0$  mL de solution S<sub>0</sub> et on réalise un titrage pH-métrique à l'aide d'une solution de soude de concentration  $c_2 = 1,0 \times 10^{-2}$  mol · L<sup>-1</sup>. On obtient la courbe de titrage ci-après ( $v$  étant le volume de soude versé) :



a. Avec quelle verrerie faut-il prélever le volume  $v_1$  ?

b. Déterminer à partir de la courbe :

- le volume à l'équivalence  $v_{eq}$
- le pH à l'équivalence.

c. Justifier, sans calcul, la basicité de la solution à l'équivalence.

d. Déterminer la masse d'acide acétylsalicylique contenu dans un comprimé.

4. En milieu basique, l'acide acétylsalicylique peut intervenir dans une autre réaction.

a. Donner le nom et l'équation de cette réaction.

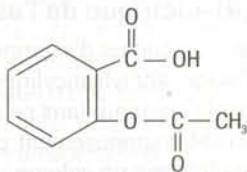
b. Quelles précautions faut-il prendre pour éviter cette réaction ?

c. Voyez-vous un intérêt à effectuer un titrage colorimétrique plutôt que pH-métrique ? En présence de quel indicateur ?

### DONNÉES

• Acide acétylsalicylique :

- Formule :



- Masse molaire moléculaire :  $M = 180$  g · mol<sup>-1</sup>.

- Acide faible ( $pK_A = 3,6$ ).

• Couples de l'eau : H<sub>2</sub>O / HO<sup>-</sup> (aq) :  $pK_A = 14$  ;

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> / H<sub>2</sub>O :  $pK_A = 0$ .

## 21 • Titration indirecte de l'aspirine

On se propose de vérifier par un titrage la formulation d'un comprimé d'aspirine dosé à 500 mg.

### 1. La molécule d'aspirine

a. Reproduire, sur la copie, la formule développée de l'aspirine. Identifier et nommer les groupes caractéristiques dans la molécule et les encadrer sur le dessin.

b. L'action des ions HO<sup>-</sup> (aq) sur l'aspirine met en jeu deux types de réactions chimiques ; lesquels ? Préciser pour chacun le groupe concerné.

c. Que peut-on dire de chacune de ces réactions au niveau cinétique ?

d. Donner l'équation de la réaction (1) modélisant la transformation que subit l'acide acétylsalicylique par action des ions hydroxyde, en excès, à chaud.

e. En déduire que cette équation (1) ne peut pas servir de support à un titrage direct exact de l'aspirine.

### 2. Titration indirecte de l'aspirine

**Principe :** pour la raison évoquée précédemment, on effectue un *titrage indirect*, c'est-à-dire que l'on fait réagir l'aspirine avec une quantité d'ions hydroxyde HO<sup>-</sup> (aq) connue, mais en excès ; c'est l'excès des ions hydroxyde qui est ensuite titré par une solution d'acide chlorhydrique.

#### Protocole

- Un comprimé d'aspirine broyé est mélangé à 10,0 mL d'une solution de soude de concentration 1,0 mol · L<sup>-1</sup>. Le tout est chauffé à reflux pendant 15 minutes, puis refroidi.

- Après refroidissement, on verse le milieu réactionnel précédent dans une fiole jaugée de 200 mL et on complète au trait de jauge par de l'eau distillée. On agite. On a ainsi obtenu une solution, appelée solution S.

- Pour déterminer l'excès d'ions HO<sup>-</sup> (aq), on titre une prise d'essai de 10,0 mL de la solution S par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $2,0 \times 10^{-2}$  mol · L<sup>-1</sup>.

L'équivalence est obtenue lorsqu'on a versé un volume d'acide de 10,9 mL.

#### Exploitation

a. Calculer la quantité d'ions HO<sup>-</sup> (aq) initialement mélangée avec le comprimé d'aspirine broyé.

b. Écrire l'équation support du titrage, désignée réaction (2). Calculer la quantité d'ions HO<sup>-</sup> (aq) titrée dans la prise d'essai.

c. En déduire la quantité d'ions HO<sup>-</sup> (aq) qui restait en excès dans la solution S, après réaction avec l'aspirine.

d. En déduire la quantité d'ions HO<sup>-</sup> (aq) consommée par la réaction (1) et, en vous servant de l'équation de cette réaction, calculer la quantité, puis la masse d'acide acétylsalicylique présente dans le comprimé. Conclure.

### 3. Validité du titrage

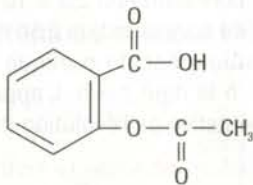
a. Placer sur une échelle de  $pK_A$  les couples acide/base correspondant aux espèces chimiques présentes dans la solution S.

b. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire lorsqu'on verse des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dans la prise d'essai ? Les équations ne sont pas demandées. Parmi ces réactions, dire en justifiant, quelles sont celles qui sont associées à des transformations quasi totales.

Conclure quant à la validité du titrage.

## DONNÉES

- Aspirine, ou acide acétylsalicylique,
- Formule brute  $C_9H_8O_4$  et pour formule développée :



- Masse molaire :  $M_{C_9H_8O_4} = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- $pK_A$  de couples susceptibles d'intervenir dans l'exercice :  
 $H_2O / HO^- (aq) : 14 ; H_3O^+ / H_2O : 0$   
 $CH_3-COOH (aq) / CH_3-COO^- (aq) : 4,75$  (couple acide acétique / ion acétate)  
 $C_6H_4OHCOOH (aq) / C_6H_4OHCOO^- (aq) : 3,1$  (couple acide salicylique / ion salicylate).

## 22 Catalyse de la dismutation de $H_2O_2 (aq)$

Pendant une séance de Travaux Pratiques, des élèves sont chargés d'étudier la vitesse de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée).

Cette réaction s'effectue en présence d'un catalyseur : solution contenant des ions fer (III),  $Fe^{3+} (aq)$ .

### 1. La réaction catalysée

a. Sachant que l'eau oxygénée a pour formule  $H_2O_2 (aq)$  et que sa décomposition produit du dioxygène et de l'eau, écrire l'équation de cette réaction.

b. Quel est le rôle d'un catalyseur ?

### 2. L'influence de la quantité de catalyseur

On confie à différents groupes d'élèves l'objectif suivant : effectuer la réaction avec différentes quantités de catalyseur, afin de déterminer la quantité convenable pour que la décomposition de l'eau oxygénée, tout en demeurant lente, soit pratiquement terminée en une heure.

On constitue 4 groupes d'élèves : A, B, C, D ; pour chacun la solution d'eau oxygénée, de concentration  $c$ , appelée solution mère est la même ; la solution catalytique est la même également.

Le procédé est le suivant :

- prélever 10 mL d'eau oxygénée et les introduire dans un bécher qu'on appellera le réacteur ;
- ajouter un volume  $V_1$  d'eau ;
- à la date  $t = 0$ , ajouter un volume  $V_2$  de catalyseur et déclencher le chronomètre simultanément.

	A	B	C	D
$V_1$ (mL)	89	88	87	85
$V_2$ (mL)	1	2	3	5

a. Dès les premiers instants, les élèves constatent que le dégagement gazeux est plus important dans le réacteur du groupe D que dans celui du groupe A.

Quelle est l'origine expérimentale de cette différence ?

b. Que permet de déduire cette observation quant à la cinétique de la réaction ?

### 3. Étude cinétique

À différentes dates  $t$  imposées, les élèves prélèvent à la pipette 10 mL du mélange réactionnel qu'ils placent dans un erlenmeyer contenant 50 mL d'eau distillée glacée.

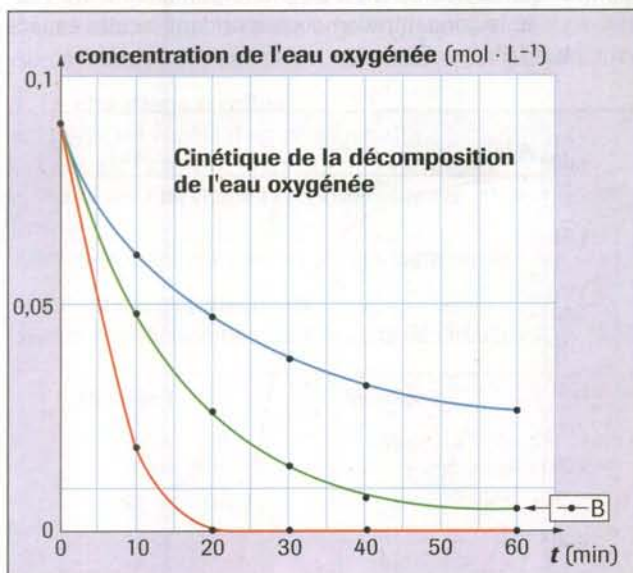
Un titrage par une solution S de permanganate de potassium acidifiée permet alors de déterminer la quantité d'eau oxygénée restante.

À l'équivalence, le volume de solution S versée est noté  $V_3$ . Les valeurs de  $V_3$  exprimées en mL sont :

t (min)	groupe	A	B	C	D
0		18,0	18,0	18,0	18,0
10		12,1	9,0	6,5	4,1
20		9,4	5,2	3,0	0,5
30		7,8	3,1	1,4	0,1
45		5,9	1,6	0,5	0,05
60		5,0	1,0	0,3	0

Compte tenu de l'équation de la réaction de titrage, de la concentration de la solution titrante et du volume de la prise d'essai, on a établi que le calcul de la concentration molaire (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de l'eau oxygénée se fait par la formule :  $[H_2O_2 (aq)] = 5 V_3$  ( $V_3$  exprimé en L).

Les courbes  $[H_2O_2 (aq)] = f(t)$  ont été tracées pour les groupes A, B et D sur le graphique ci-dessous.



a. Compléter ce document, par l'indication du groupe auquel appartient chacune des courbes. Justifier.

b. Calculer  $[H_2O_2 (aq)]$  pour les dates mentionnées dans le cas du groupe C et tracer la courbe  $[H_2O_2 (aq)] = f(t)$  du groupe C.

c. Déterminer graphiquement la vitesse de réaction à la date  $t = 20$  min pour la courbe B.

d. Pour quelle raison la prise d'essai prélevée à la date  $t$  est-elle placée dans l'eau glacée ?

### 4. Concentration initiale

a. Déterminer graphiquement la concentration initiale de l'eau oxygénée  $H_2O_2 (aq)$  dans le mélange réactionnel.

b. En étudiant la composition des mélanges A, B, C, D, montrer que la solution d'eau oxygénée de concentration  $c$  a été diluée 10 fois. En déduire la valeur de  $c$ .

### 5. Choix de la quantité de catalyseur

a. Parmi les 4 courbes obtenues trouver celle qui correspond le mieux à l'objectif fixé au II.

b. En déduire la valeur convenable du volume de solution catalytique à utiliser.

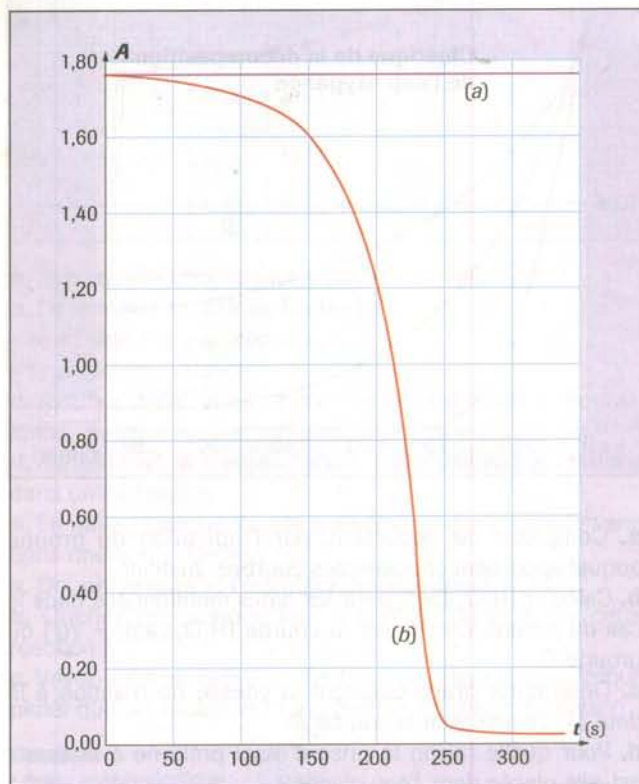
**23** Autocatalyse

Un technicien veut suivre au spectrophotomètre la réaction, en milieu acide, entre les ions  $\text{MnO}_4^- (aq)$  (qui donnent à la solution une couleur violette) et les molécules (incolores) d'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

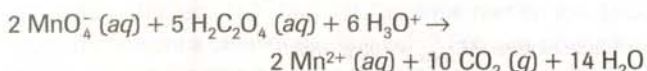
**Première étape**

1. Il place dans le spectrophotomètre une cuve contenant 1,0 mL de permanganate de potassium de concentration  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 0,5 mL d'acide sulfurique de concentration molaire  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 1,0 mL d'eau.

Cette cuve est traversée par un faisceau lumineux adéquat. L'appareil délivre la courbe (a) de la figure ci-après représentative des valeurs de l'absorbance  $A$  au cours du temps. Quelle est l'espèce concernée par cette mesure? Que dire de la concentration de cette espèce au vu de la courbe (a)? Montrer que le coefficient  $k$  de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration correspondant à cette espèce vaut  $2,2 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Deuxième étape**

2. Il remplace la cuve par une autre contenant 1,0 mL de permanganate de concentration  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 0,5 mL d'acide sulfurique de concentration  $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et il rajoute 1,0 mL d'une solution d'acide oxalique de concentration  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à la date  $t = 0$ . L'appareil trace alors la courbe (b), représentative de l'évolution de la réaction totale d'équation :



Quelle est l'espèce concernée par cette mesure? Quelle information donne la courbe (b) sur cette espèce?

3. Le spectrophotomètre calcule aussi la dérivée de l'absorbance  $A$  et la grandeur  $X$  définie par :

$$X = -100 \frac{dA}{dt}$$

Les valeurs de  $X$ , exprimées en  $\text{min}^{-1}$ , sont portées dans le tableau incomplet ci-dessous.

$t \text{ (s)}$	100	130	150	170	190	195	200	205	210	220	230	247	257
$X \text{ (min}^{-1}\text{)}$	9,7	13,4		37,4	53,9	63,0	75,0	84,6	101,2	158,3	253	30,5	2,0

a. Définir la vitesse volumique de réaction  $v(t)$  pour la transformation étudiée.

b. Écrire l'expression de la grandeur  $X$  en fonction de la vitesse  $v$ .

c. Expliquer comment on peut évaluer numériquement  $X$  à une date donnée à partir de la courbe (b) de la figure; compléter la case vide du tableau, puis calculer  $v$  à la même date.

d. Au vu de ce tableau, dire comment évolue la vitesse  $v$  au cours du temps.

4. Ici, l'un des produits de réaction, l'ion manganèse  $\text{Mn}^{2+} (aq)$ , catalyse la réaction.

a. Quel est le rôle d'un catalyseur?

b. Deux paramètres antagonistes d'évolution de la vitesse  $v$  entrent en compte : l'un est la concentration du catalyseur (dont l'augmentation permet d'accélérer la réaction), quel est l'autre?

## 1 Des méfaits de la sueur !

Texte extrait du livre « Chimie des couleurs et des odeurs » de Capon, Mady et al.

« Les esters ont souvent une odeur nettement fruitée. De ce fait, on les emploie fréquemment pour reproduire les arômes de fruits, notamment dans l'industrie alimentaire. En parfumerie, ils ne sont utilisés que pour les parfums bon marché. La raison en est purement chimique : le groupe ester, très peu stable vis-à-vis de la transpiration [...], se dégrade en donnant notamment l'acide carboxylique précurseur de l'ester, lequel généralement n'a pas une odeur très agréable. Les ingrédients des parfums plus chers, composés d'huiles essentielles, ne présentent pas ce désagrément. Les esters de l'acide butanoïque (butanoates d'éthyle et de méthyle) sentent l'ananas et la pomme, l'acide butyrique<sup>1</sup> (ou acide butanoïque) a, par contre, une forte odeur de beurre rance. [...]

L'acétate de 3-méthylbutyle ou acétate d'isoamyle<sup>2</sup> est souvent désigné sous le nom d'essence de banane (parfois de poire) : il possède une odeur très fruitée et caractéristique [...] Cet ester entre dans la composition de nombreuses odeurs artificielles, par exemple celle du parfum artificiel d'ananas [...] »

Éd. Cultures et Techniques, Nantes.

**I – 1.** Donner la formule semi-développée du butanoate d'éthyle. Entourer le groupe ester et nommer la caractéristique correspondante.

**2.** Comment appelle-t-on la réaction de « dégradation » d'un ester en présence d'eau (issue de la transpiration) ? Donner l'équation de cette réaction pour le butanoate d'éthyle.

Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

**3.** Écrire les formules semi-développées et nommer l'acide et l'alcool qui réagissent pour donner l'acétate d'isoamyle.

## II – Protocole expérimental

On se propose à présent de préparer au laboratoire l'acétate d'isoamyle (voir texte).

**DONNÉES :**  $pK_A[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^- (\text{aq})] = 6,4$  ;

$pK_A[\text{CH}_3\text{-COOH} (\text{aq}) / \text{CH}_3\text{-COO}^- (\text{aq})] = 4,8$

Composé	Masse volumique $\rho$ (g·mL <sup>-1</sup> )	Solubilité dans l'eau	Masses molaires (g·mol <sup>-1</sup> )
acide éthanóïque	1,05	très grande	60
3-méthylbutan-1-ol	0,81	faible	88
acétate d'isoamyle	0,87	très faible	130
eau	1,00		18

On place 8,8 g de 3-méthylbutan-1-ol et 22,8 mL d'acide éthanóïque pur dans un ballon.

On ajoute avec précaution environ 2 mL d'acide sulfurique, puis quelques grains de pierre ponce.

On réalise pendant 2 heures un chauffage à reflux du mélange réactionnel.

On laisse refroidir le ballon (toujours sous reflux).

On verse son contenu dans un bécher contenant environ 50 mL d'eau glacée tout en retenant les grains de pierre ponce. On agite doucement, puis on réalise la **décantation** du mélange en le transvasant dans une ampoule à décanter. Deux phases alors se séparent :

- la phase organique contient : l'ester, une partie de l'alcool n'ayant pas réagi et un peu d'acide éthanóïque
- la phase aqueuse contient l'acide sulfurique et la plus grande partie de l'acide éthanóïque restant.

On garde la seule phase organique dans l'ampoule et on réalise son lavage en y ajoutant environ 50 mL d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium  $\text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{HCO}_3^- (\text{aq})$  : une forte effervescence se produit tandis que l'acide éthanóïque se transforme en ions éthanóate plus solubles dans l'eau.

La phase aqueuse est à nouveau éliminée. On place dans un erlenmeyer sec la phase organique à laquelle on ajoute 4 à 5 spatules de sulfate de magnésium anhydre (en granulés). En s'hydratant, le sulfate de magnésium capte le peu d'eau restant dans la phase organique qui est ainsi séchée. Après filtration et purification, on obtient 10,4 g d'ester.

## 1. Le chauffage à reflux

a. Quelle est l'utilité d'un chauffage ?

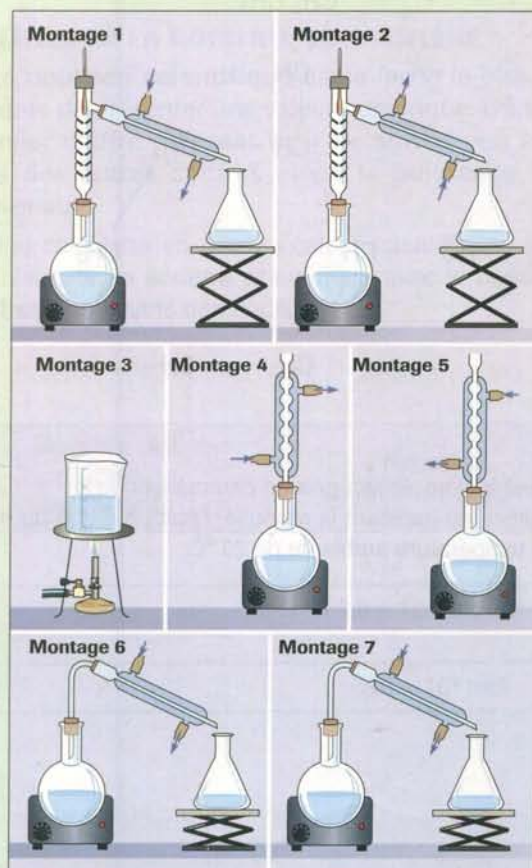
b. Quel est l'intérêt d'un chauffage « à reflux » ?

c. Parmi les 7 montages proposés ci-après, choisir celui qui convient.

Justifier brièvement votre choix sur votre copie.

## Les 7 montages proposés

(les petites flèches indiquent le sens de circulation de l'eau)



## 2. La décantation

Représenter l'ampoule à décanter en justifiant les positions respectives des deux phases.

## 3. Le lavage

Le lavage sert à éliminer les traces d'acide éthanóïque restant dans la phase organique.

- Écrire l'équation de la réaction concernée.
- Expliquer l'effervescence observée.

## 4. Rendement de l'estérification

- Écrire l'équation de la réaction d'estérification.
- Montrer que l'acide éthanóïque est le réactif en excès.
- Définir le rendement  $\eta$  de l'estérification et calculer sa valeur.

## 2 Une note de fraîcheur

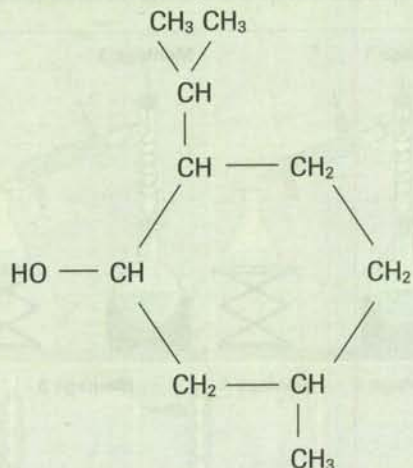
L'éthanoate de menthyle, dérivé du menthol, fait partie des espèces couramment utilisées dans le domaine de l'élaboration des parfums : sa présence dans un parfum amplifie la touche « florale », spécialement la note « rose », que développent les eaux de lavande commerciales. Dans la nature, on le trouve dans l'huile essentielle extraite de la menthe poivrée (*Mentha piperata*). Il est difficilement isolable car associé à de nombreuses autres espèces.

On se propose d'étudier une préparation de ce composé en laboratoire à partir d'acide éthanóïque et de menthol, lui-même obtenu par synthèse.

### I - Préliminaires

#### 1. Le menthol

- La molécule de menthol a pour formule semi-développée :



Quel est le nom de son groupe caractéristique ?

- Donner, en justifiant la réponse, l'état physique du menthol à température ambiante de 20 °C.

## 2. La réaction de synthèse

- Quelles sont les caractéristiques de la réaction entre l'acide éthanóïque et le menthol ?
- Écrire l'équation de cette réaction de synthèse de l'éthanoate de menthyle avec les formules semi-développées.

## 3. Approche quantitative

On fait réagir une masse  $m_1 = 10$  g de menthol et un volume  $v_2 = 10$  mL d'acide éthanóïque.

- Calculer les quantités de matière (en moles) de chacun des réactifs mis en présence. En déduire que l'acide est en excès.
- Calculer la masse d'éthanoate de menthyle que l'on obtiendrait si la réaction était totale.

### II - Réaction de synthèse de l'éthanoate de menthyle

On introduit dans le ballon la masse  $m_1$  de menthol, puis, avec précaution, le volume  $v_2$  d'acide éthanóïque pur, et enfin quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et des grains de pierre ponce. On réalise un montage de chauffage à reflux. On laisse une heure, puis on refroidit le ballon.

Quel est le rôle :

- du chauffage ?
- du reflux ?
- de l'acide sulfurique ?

### III - Extraction de l'éthanoate de menthyle

On verse le contenu du ballon dans un bécher contenant de l'eau froide. On observe la présence de deux phases non miscibles, l'une aqueuse, l'autre organique. On extrait de la phase organique une masse de 8,1 g d'éthanoate de menthyle.

- Nommer la verrerie qu'il convient d'utiliser pour réaliser la séparation des deux phases.
- On lave la phase organique avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$ . On observe une effervescence. Quel est le rôle de ce lavage ? Donner le nom du gaz responsable de l'effervescence.
- Calculer le rendement de la synthèse.

### DONNÉES

• Caractéristiques des réactions et produits :

Nom du composé	Formule brute	Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Masse volumique (g·mL <sup>-1</sup> )
menthol	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	156	41	212	0,89
acide éthanóïque	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60	16	118	1,05
éthanoate de menthyle	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$	198	< 0 °C	227	0,92

## Les chiffres significatifs

### 1. ÉCRIRE UNE VALEUR NUMÉRIQUE

■ Les valeurs numériques en Sciences Physiques résultent de mesures et sont donc connues avec une incertitude liée au dispositif expérimental. On doit tenir compte de cette incertitude en donnant les chiffres significatifs convenables.

• *Exemple*

Si on mesure la conductance d'une solution de chlorure de sodium, le résultat sera connu au microsiemens près. En donnant comme résultat «  $G = 417 \mu\text{S}$  », on fait comprendre qu'il y a un doute sur le chiffre « 7 » qui est le dernier chiffre écrit.

**Le dernier chiffre d'une valeur numérique donne une indication sur la précision avec laquelle cette valeur a été mesurée ou calculée.**

■ En l'absence d'autres indications, on considère que l'incertitude sur une valeur numérique est égale à une demi-unité du dernier chiffre exprimé.

• *Exemple*

Si on écrit que la conductance de la solution est  $G = 417 \mu\text{S}$  sans autre indication, on admet que l'incertitude sur la mesure est  $0,5 \mu\text{S}$  et que la vraie valeur de  $G$  est comprise entre les valeurs  $416,5 \mu\text{S}$  et  $417,5 \mu\text{S}$ .

### 2. QUELS CHIFFRES SONT SIGNIFICATIFS ?

• *Exemple*

Il revient au même d'écrire qu'une quantité de matière vaut :

$$0,042 \text{ mol} ; 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol} ; 42 \text{ mmol.}$$

■ Ces valeurs comportent 2 chiffres significatifs : les chiffres « 4 » et « 2 ». En revanche, si on écrit que la quantité de matière vaut  $0,0420 \text{ mol}$ , cela signifie que la mesure a été faite au dix millième de mole près. Les trois derniers chiffres 4, 2 et 0 sont significatifs.

• *Exemples*

Grandeur	Valeur	Nombre de chiffres significatifs	Notation scientifique
dimension d'une molécule	312 pm	3	$3,12 \times 10^2 \text{ pm}$
concentration d'une solution de chlorure de sodium	$0,038 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	2	$3,8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
quantité de matière	85 mol	2	$8,5 \times 10^1 \text{ mol}$

■ On appelle **chiffres significatifs** d'une valeur numérique tous les chiffres autres que les « 0 » placés à gauche du nombre.

### 3. DONNER UN NOMBRE DE CHIFFRES SIGNIFICATIFS COHÉRENT

■ Le résultat d'un calcul doit être présenté avec le même nombre de chiffres significatifs que la donnée la moins précise (celle qui comporte le plus petit nombre de chiffres significatifs).

• *Exemple*

On demande de calculer la concentration molaire d'une solution de saccharose qui contient  $n_s = 3,2 \text{ mol}$  de saccharose dans un volume de solution  $V = 0,150 \text{ L}$ .

Expression littérale et calcul :  $c = \frac{n_s}{V} = \frac{3,2}{0,150}$ .

La calculette donne :  $0,213\ 333\dots \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $n_s$  est donnée avec 2 chiffres significatifs ; on ne retient donc que 2 chiffres significatifs, soit :

$$c = 0,21 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

■ Habituellement, les résultats demandés comportent 2 ou 3 chiffres significatifs. Présenter un résultat avec un nombre de chiffres excessif est considéré comme une erreur.

### 4. UTILISER LA NOTATION SCIENTIFIQUE

■ La **notation scientifique** est la façon la plus satisfaisante de présenter une valeur numérique. On écrit le premier chiffre différent de « 0 », suivi d'une virgule puis des autres chiffres et de la puissance de 10 convenable.

■ Une calculette en mode « calcul scientifique » affiche les résultats en écriture scientifique avec le nombre de chiffres significatifs demandé.

## La précision des mesures

### 1. APPRÉCIER LA PRÉCISION D'UNE MESURE

■ Dire que le résultat d'une mesure ou d'une série de mesures est  $X_m$  avec une incertitude  $\Delta X$  signifie que la valeur exacte  $X$  de la grandeur mesurée est presque certainement comprise entre  $X_m - \Delta X$  et  $X_m + \Delta X$ . L'intervalle  $[X_m - \Delta X; X_m + \Delta X]$  s'appelle l'intervalle de confiance.

• *Exemple*

La mesure de la concentration  $c$  d'une solution a donné comme résultat  $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec une incertitude de  $0,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La valeur de  $c$  a donc de très grandes chances d'être comprise entre les valeurs  $4,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $4,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'intervalle de confiance est :

$$[4,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; 4,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]$$

On peut écrire :

$$c = 4,2 \times 10^{-2} \pm 0,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

■ L'incertitude ne suffit pas pour apprécier la qualité d'une mesure. Ainsi, une mesure de longueur faite à 1 mm près est très précise s'il s'agit de la longueur d'une salle de plusieurs mètres. Elle est d'une précision très médiocre s'il s'agit de l'épaisseur d'une planche de quelques millimètres.

La précision d'une mesure ou d'une série de mesures donnant comme résultat  $X_m$  avec une incertitude  $\Delta X$  est :  $\frac{\Delta X}{X_m}$ . On exprime cette précision en %.

• *Exemple*

La précision de la mesure de la concentration est :

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{0,1 \times 10^{-2}}{4,2 \times 10^{-2}} = 0,023, \text{ soit } 2,3 \%$$

On peut arrondir à 3 %, valeur entière supérieure la plus proche.

Jusqu'à 5 %, la précision est en général satisfaisante pour les expériences réalisées en classe.

### 2. DONNER UN ORDRE DE GRANDEUR

■ L'ordre de grandeur d'un résultat est la valeur arrondie à la puissance de 10 la plus proche.

• *Exemples* : dimension d'une molécule :  $10^2 \text{ pm}$ ; concentration d'une solution diluée :  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

■ L'ordre de grandeur permet d'apprécier la vraisemblance d'un résultat : si on trouve  $10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour l'ordre de grandeur de la concentration d'une solution, il faut refaire les calculs !

■ L'ordre de grandeur permet de choisir le matériel adapté à la mesure.

• *Exemple* : suivant l'ordre de grandeur d'une masse à peser, on choisira d'utiliser une balance dont la portée est adaptée à la mesure.

### 3. EXPLOITER UNE SÉRIE DE MESURES

■ Souvent, en travaux pratiques, plusieurs groupes d'élèves réalisent la mesure de la même grandeur. Les mesures sont **indépendantes** quand elles sont réalisées par des expérimentateurs différents avec des appareils différents.

■ Si la méthode utilisée n'introduit pas d'erreur systématique, c'est-à-dire la même erreur se reproduisant toujours dans le même sens, l'estimation la plus fiable de la grandeur mesurée est la **moyenne** des résultats obtenus.

Soient  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_i, \dots, X_n$  les résultats de  $n$  mesures. La moyenne des résultats est :

$$X_m = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_i + \dots + X_n}{n}$$

■ L'**écart-type** est une grandeur statistique qui permet de rendre compte de la dispersion des résultats pour une série de mesures indépendantes.

Cette grandeur est fournie par les calculettes utilisées en mode statistique. Elle est en général notée  $\sigma$  (lire « sigma »).

L'écart-type permet d'apprécier l'incertitude sur le résultat. En classe de Terminale, on peut considérer que, pour 6 à 9 mesures indépendantes, l'incertitude est voisine de l'écart-type.

• *Exemple*

Une série de mesures indépendantes de la concentration  $c$  d'une solution a donné les résultats suivants (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) :

$$4,20 \times 10^{-2}; 4,35 \times 10^{-2}; 4,00 \times 10^{-2}; 4,30 \times 10^{-2}; \\ 4,10 \times 10^{-2}; 4,10 \times 10^{-2}; 4,05 \times 10^{-2}.$$

La valeur moyenne est  $c_m = 4,16 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; la calculette donne  $\sigma = 0,12 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Il y a donc de bonnes chances que  $c$  soit comprise dans l'intervalle :

$$[4,04 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; 4,28 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]$$

## La sécurité en Chimie

### 1. SAVOIR SE PROTÉGER

- Porter une blouse en coton : les textiles synthétiques peuvent être à l'origine de brûlures.
- Les cheveux longs doivent être attachés.
- Mettre des lunettes et des gants pour manipuler les produits dangereux (risques de brûlures aux mains et aux yeux).
- Manipuler debout, près de la paillasse.

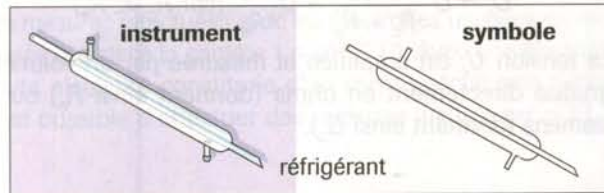
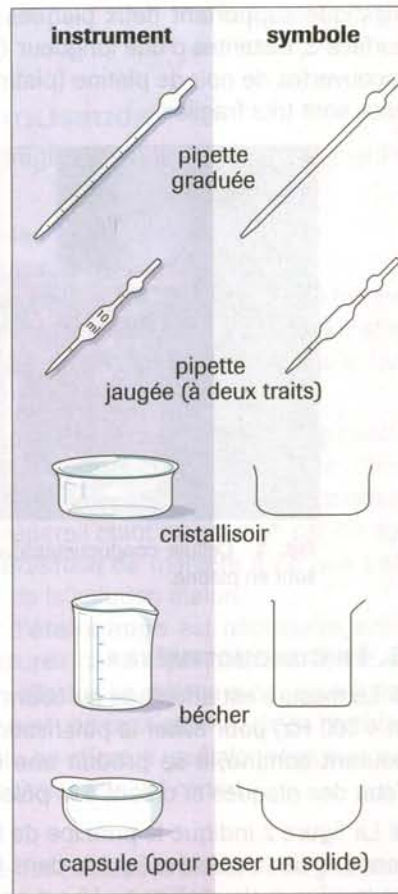
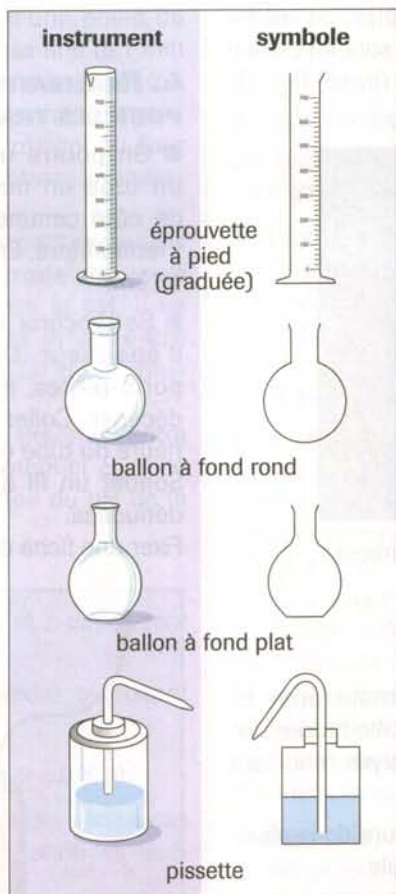
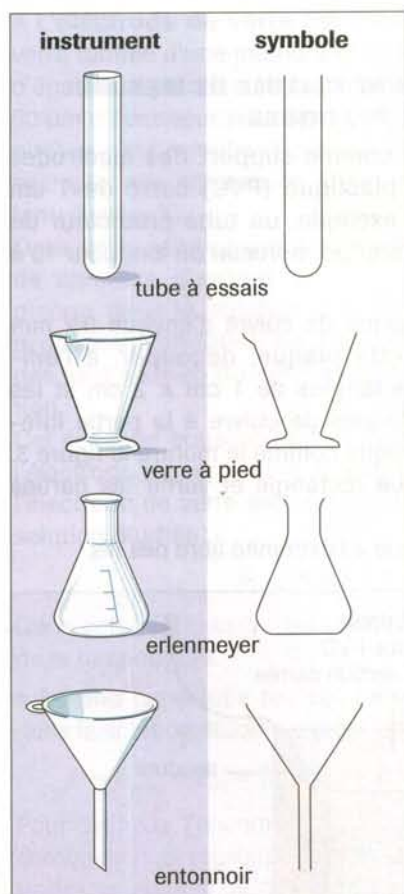
### 2. ÊTRE ORDONNÉ

- Bien ranger les cartables sous la paillasse pour éviter de trébucher.
- Manipuler paillasse en ordre, les cahiers dans la case pour éviter de renverser des flacons.

#### Attention !

Ne pas circuler dans la classe en portant des produits dangereux (acides concentrés, par exemple).

## Verrerie et instruments



## Le conductimètre

### 1. DESCRIPTION DE L'APPAREIL

■ L'ensemble conductimétrique est constitué de deux parties :

- une cellule de mesure
- un conductimètre.

Le conductimètre fournit la valeur de la résistance  $R$  ou de la conductance  $G$  de la colonne liquide de l'électrolyte contenue entre les plaques de la cellule.

Certains appareils donnent, avec une cellule adaptée, la conductivité  $\sigma$  de la solution étudiée.

### 2. LA CELLULE CONDUCTIMÉTRIQUE

■ Elle est constituée d'un corps en verre ou en matière plastique supportant deux plaques parallèles, de même surface  $S$ , distantes d'une longueur  $\ell$ . Elles sont en platine recouvertes de noir de platine (platine très divisé) [fig. 1] ; elles sont très fragiles.



FIG. 1 Cellule conductimétrique : les plaques sont en platine.

### 3. LE CONDUCTIMÈTRE

■ La mesure est effectuée en courant alternatif (entre 50 et 4 000 Hz) pour éviter la polarisation des électrodes (en courant continu, il se produit une électrolyse modifiant l'état des plaques et créant des pôles).

■ La figure 2 indique le principe de la mesure de la résistance  $R_c$  de la colonne liquide dans la cellule.

La tension (valeur efficace  $U$ ) est constante :

$$U_c = U \frac{R_c}{R_c + R_e} \approx U \frac{R_c}{R_e} \quad (\text{car } R_c \ll R_e)$$

La tension  $U_c$  est amplifiée et mesurée par un voltmètre gradué directement en ohms (donnant ainsi  $R_c$ ) ou en siemens (donnant ainsi  $G_c$ ).

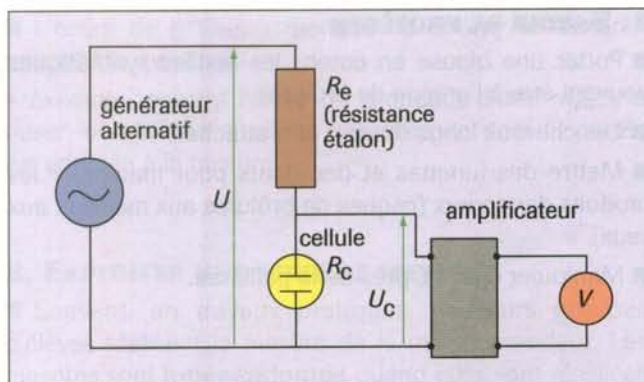


FIG. 2 Principe de la mesure de la résistance dans un conductimètre.

### 4. RÉALISATION D'UNE CELLULE DE MESURE POUR LES TRAVAUX PRATIQUES

■ On pourra utiliser comme support des électrodes un tube en matière plastique (PVC) carré de 1 cm de côté comme, par exemple, un tube protecteur de thermomètre. En préparer un morceau de longueur 10 à 15 cm.

■ Se procurer une plaque de cuivre d'environ 0,2 mm d'épaisseur. Dans cette plaque, découper, à l'emporte-pièces, deux rectangles de 1 cm  $\times$  2 cm et les décaper. Coller les plaques de cuivre à la partie inférieure du tube en plastique comme le montre la figure 3. Souder un fil à chaque rectangle et vernir les parties dénudées.

Fixer une fiche électrique à l'extrémité libre des fils.

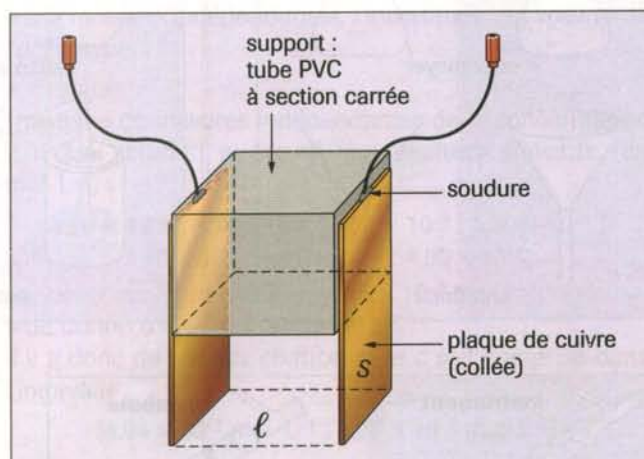


FIG. 3 Cellule de mesure utilisable en travaux pratiques.

## Le pH-mètre

### 1. DESCRIPTION DU DISPOSITIF

#### ■ La sonde de mesure

Elle est constituée de deux électrodes qui peuvent être séparées ou combinées : une électrode de référence et une électrode de verre (fig. 1 et 2).

- L'**électrode de référence** la plus utilisée est l'électrode au calomel.

- Il lui correspond un potentiel  $E_{ref}$  qui, à température donnée, ne dépend que de la concentration du chlorure de potassium. À 20 °C, pour une solution saturée de chlorure de potassium, le potentiel de référence vaut 0,247 V.

- L'**électrode de verre** est constituée d'une boule de verre formée d'une membrane de verre très fine (0,1 mm d'épaisseur pour les électrodes dites haute solidité ; 2 à 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour les électrodes dites haute alcalinité) qui est remplie d'une solution de pH connu (par exemple, une solution de chlorure de potassium maintenu à  $\text{pH} = 7$ ).

Dans cette solution, on trouve un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent. Lorsque l'électrode de verre plonge dans la solution dont on mesure le pH, il se produit un phénomène d'échange très limité entre des ions sodium du verre et des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la solution.

Cet échange entraîne une différence de potentiel entre l'électrode de verre et la solution. Le potentiel  $E_{verre}$  de l'électrode de verre est une fonction affine du pH de la solution étudiée :

$$E_{verre} = a - b \times \text{pH}$$

Dans cette expression, les coefficients  $a$  et  $b$  dépendent de la température.

- La **pile** constituée par ces deux électrodes plongeant dans la solution étudiée a pour fém :

$$E = E_{verre} - E_{ref} = (a - E_{ref}) - b \times \text{pH} = c - b \times \text{pH}$$

Pour diminuer l'encombrement, on réalise des électrodes combinées qui regroupent dans la même sonde les électrodes de verre et de référence (fig. 3).

#### ■ Le voltmètre électronique

Il mesure la fém de la pile constituée par les deux électrodes de la sonde et la solution étudiée. Le cadran du voltmètre est gradué en unités de pH et peut être analogique ou numérique.

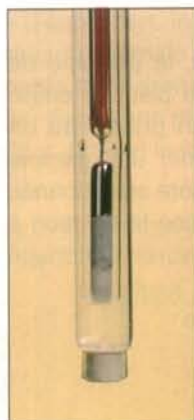


FIG. 1 Électrode au calomel.



FIG. 2 Électrode de verre.

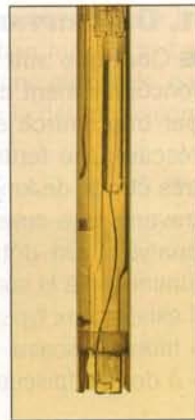


FIG. 3 Électrodes combinées.

### 2. TECHNIQUE D'UTILISATION

Les électrodes étant fragiles, il convient de les manipuler avec soin.

#### ■ Réglages préalables

Avant toute série de mesures, il faut effectuer :

- un **réglage de température** en affichant, sur le bouton *Température*, la température ambiante, ce qui a pour effet de corriger le coefficient  $b$  de l'expression reliant la fém de la pile au pH ;

- un **réglage de standardisation** qui agit sur le coefficient  $c$  de cette expression. Pour cela, on plonge les électrodes dans une solution étalon de pH connu et constant (solution *tampon*). L'appareil étant en position *pH*, on agit sur le bouton *Standardisation* de manière à ce que s'affiche la valeur du pH de la solution étalon.

Cette opération dite d'**étalonnage** est nécessaire avant chaque série de mesures car un pH-mètre à l'arrêt se dérègle facilement. On effectue ce réglage avec une solution étalon dont le pH est voisin de ceux que l'on devra mesurer. Avec certains appareils, on effectue un étalonnage, successivement, avec deux solutions de pH connu.

#### ■ Mesures

Avant chaque mesure, les électrodes doivent être rincées à l'eau distillée et séchées au papier-filtre. Entre deux séries de mesures, le commutateur doit être remis en position *zéro*.

Les mesures effectuées avec les électrodes usuelles ne sont fiables que dans la gamme  $1 < \text{pH} < 10$ . Avec une électrode haute alcalinité constituée d'un verre spécial très mince, il est possible d'effectuer des mesures jusqu'à  $\text{pH} = 13$ .

## Le spectrophotomètre

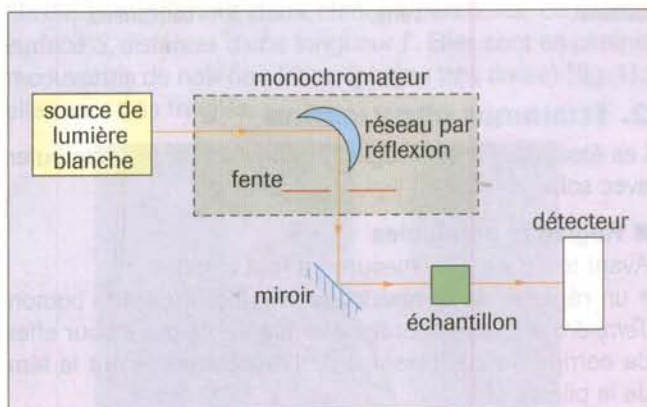
### 1. DESCRIPTION DE L'APPAREIL

■ Quel que soit le spectrophotomètre, le principe de fonctionnement est le même. La lumière blanche émise par une source est décomposée par un prisme ou un réseau. Une fente permet de sélectionner une gamme très étroite de longueurs d'onde. La lumière sélectionnée traverse une cuve dans laquelle est placée la solution à analyser. Un détecteur permet de mesurer l'intensité lumineuse à la sortie de la cuve.

Il existe deux types de spectrophotomètre :

- mono-faisceau
- à double faisceau.

#### ■ Spectrophotomètre mono-faisceau



**FIG. 1** Schéma de principe d'un spectrophotomètre mono-faisceau.

Il comporte (fig. 1) :

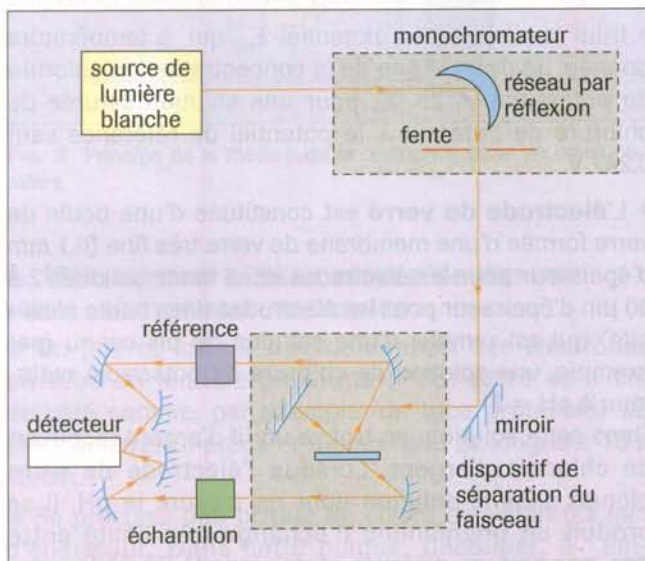
- un monochromateur composé d'un réseau et d'une fente qui permet de n'envoyer vers l'échantillon qu'un intervalle de longueurs d'onde très étroit  $\Delta\lambda$  (de l'ordre du nanomètre), appelé *bande passante* autour d'une longueur d'onde  $\lambda$ . On peut faire varier la longueur d'onde dans des domaines déterminés (infrarouge, visible ou ultraviolet)
- un miroir qui permet d'envoyer le faisceau incident sur l'échantillon
- un détecteur qui mesure l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon.

C'est l'appareil le plus courant. Il présente un inconvénient : chaque fois que l'on change la longueur d'onde  $\lambda$ , il faut manipuler les cuves pour refaire le zéro avec la solution de référence.

#### ■ Spectrophotomètre à double faisceau

Cet appareil comporte (fig. 2) :

- le même monochromateur
- un dispositif de séparation de faisceau qui divise le faisceau issu du monochromateur en deux faisceaux identiques. L'un traverse la solution de référence, l'autre l'échantillon
- un détecteur qui compare les deux faisceaux.

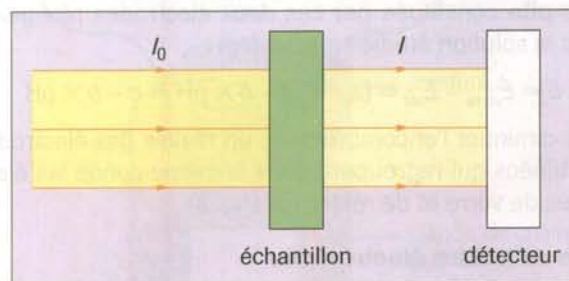


**FIG. 2** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

L'avantage de cet appareil est d'éviter de manipuler les cuves quand on change la longueur d'onde.

Il permet en plus de tracer automatiquement les spectres d'absorption des différentes substances à analyser.

### 2. LES GRANDEURS MESURÉES PAR L'APPAREIL



**FIG. 3** Variation de l'intensité lumineuse à la traversée de la cuve contenant l'échantillon.

Le détecteur du spectrophotomètre est relié à un circuit électronique qui compare les intensités lumineuses incidente  $I_0$  et transmise  $I$  (fig. 3). L'appareil peut afficher différentes valeurs.

### ■ Transmission

Elle est définie par :  $T = \frac{I}{I_0}$ .

Elle s'exprime en pourcentage et n'a pas d'unité. Elle est peu utilisée.

### ■ Absorbance

L'absorbance  $A$  est définie par :  $A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$ .

Elle s'exprime sans unité. Il s'agit d'une échelle logarithmique. Pour les appareils courants, l'absorbance maximale est limitée à 2.

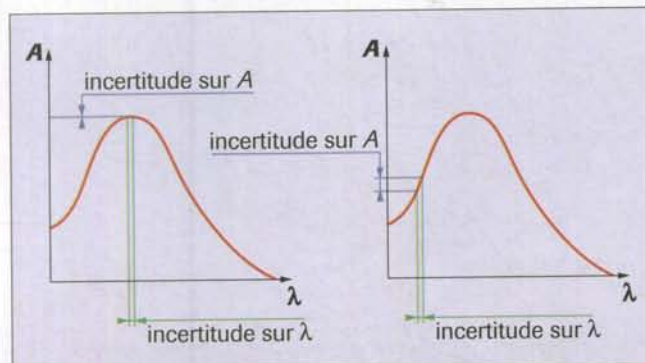
## 3. QUELQUES REMARQUES SUR LA PRÉCISION

■ Pour calculer l'absorbance, le spectrophotomètre compare l'intensité lumineuse reçue après la traversée de la solution à une intensité de référence. Pour que la diminution de l'intensité lumineuse ne provienne que de l'espèce colorée à titrer, il faut éliminer toutes les autres causes : réflexion sur les parois de la cuve, absorption par le solvant ou les autres composés de la solution. C'est pourquoi il faut utiliser un **blanc** de référence : en faisant la mise à zéro de l'absorbance quand la lumière traverse ce blanc de référence, la variation de l'intensité lumineuse ne dépend plus que de l'espèce à titrer.

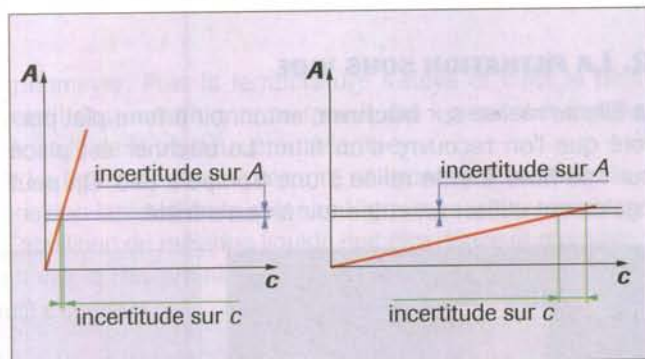
■ C'est pour obtenir la plus grande précision sur la concentration qu'il faut se placer au maximum d'absorption pour tracer la courbe d'étalonnage, et cela pour deux raisons :

- d'une part, c'est au maximum d'absorption qu'on a la plus faible incertitude sur l'absorbance pour une même incertitude sur la longueur d'onde sélectionnée comme le montre le schéma de la figure 4.

- d'autre part, le maximum d'absorption correspond à la valeur maximale du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$ . La pente de la droite  $A = k \times c = f(c)$  est donc maximale, ce qui donne une plus faible incertitude sur la détermination de  $c$ , comme le montre la figure 5.



**FIG. 4** Pour une même incertitude sur  $\lambda$ , l'incertitude sur  $A$  est plus petite si l'on se place au voisinage du maximum de la courbe (à gauche).

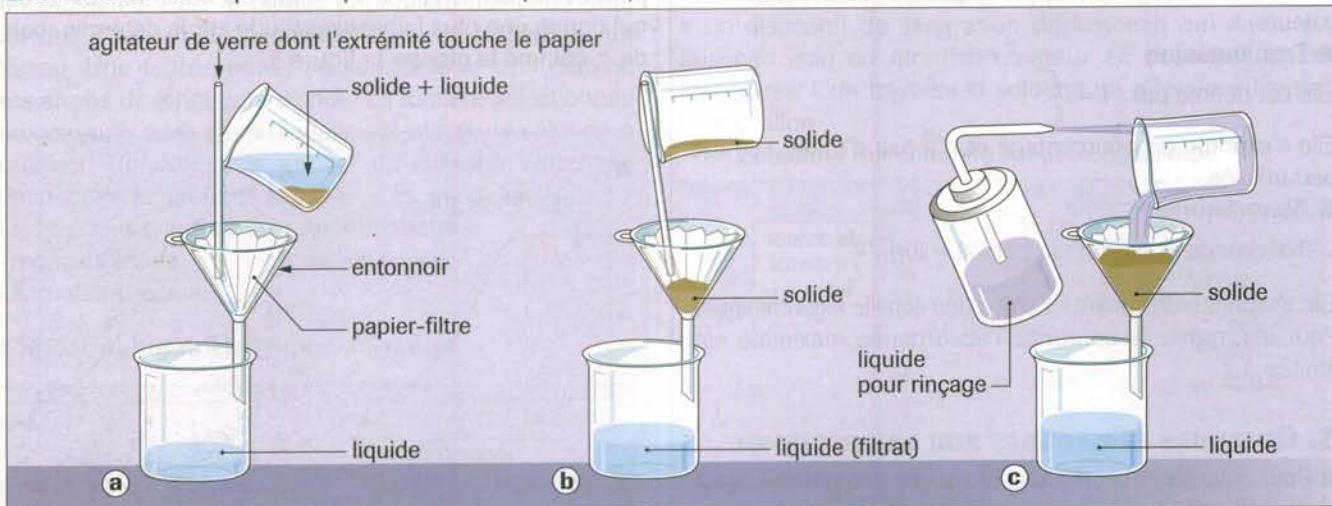


**FIG. 5** Pour une même incertitude sur  $A$ , l'incertitude sur  $c$  est plus petite si le coefficient directeur de la droite est grand (à gauche).

## Séparer un liquide et un solide

### 1. LA FILTRATION SIMPLE

■ La filtration est l'opération qui consiste à séparer les particules solides se trouvant dans un liquide.



- On verse doucement le liquide le long de l'agitateur de verre.
- Si on s'intéresse au filtrat contenu dans le bécher, l'opération se termine là.
- Si on s'intéresse au solide recueilli dans le filtre, on doit rincer le récipient pour entraîner toutes les particules qui restent.

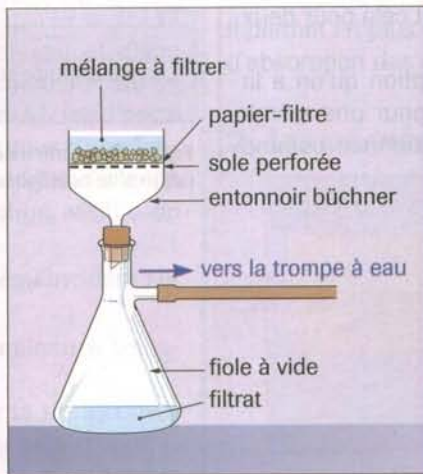
### 2. LA FILTRATION SOUS VIDE

■ Elle se réalise sur **büchner**, entonnoir à fond plat perforé que l'on recouvre d'un filtre. Le büchner est placé sur une **fiolle à vide** reliée à une trompe à eau. On peut également utiliser un entonnoir à **verre fritté**.

On parle de filtration sous vide car la trompe à eau crée un vide partiel en réduisant la pression dans la fiolle recevant le filtrat.



**FIG. 1** Dispositif pour filtration sous vide : büchner et fiolle à vide reliée à une trompe à eau.



**FIG. 2** La trompe à eau crée une aspiration qui accélère le passage du liquide à travers le filtre.



**FIG. 3** Filtration sous vide sur verre fritté. La sole de l'entonnoir est formée d'une multitude de grains de verre agglomérés.

## La distillation fractionnée

### 1. PRINCIPE

■ Un liquide  $L_1$  est dit **plus volatil** qu'un liquide  $L_2$  si la température d'ébullition de  $L_1$  est inférieure à celle de  $L_2$ .

■ On réalise une **distillation simple** d'un mélange de deux liquides  $L_1$  et  $L_2$  en le portant à l'ébullition et en recueillant le distillat. Ce distillat est plus riche en  $L_1$  (constituant le plus volatil) que le mélange liquide initial. Si l'on effectue alors une deuxième distillation simple de ce distillat, on obtient, de nouveau, un enrichissement en  $L_1$ .

■ Pour obtenir une séparation de  $L_1$  et  $L_2$ , il faut réaliser un très grand nombre de distillations simples successives. Ces opérations ont lieu dans une **colonne de distillation** (colonne à plateaux, colonne à pointes ou colonne Vigreux...) et portent le nom de **distillation fractionnée** (fig. 1).



FIG. 1 Distillation fractionnée avec colonne Vigreux.

### 2. RÉALISATION

■ La figure de gauche présente la distillation fractionnée d'un mélange de plusieurs liquides. Il bout dans le ballon et les vapeurs s'élèvent dans la colonne.

C'est d'abord le constituant le plus volatil  $L_1$  qui « passe » (le thermomètre indique alors une température égale à sa température d'ébullition); ses vapeurs sont condensées dans le réfrigérant et le liquide est recueilli dans un

erlenmeyer. Puis la température s'élève et c'est le plus volatil des constituants restant  $L_2$  qui « passe » et qui est recueilli dans un deuxième erlenmeyer.

■ La figure de droite présente un montage avec une disposition latérale de la colonne Vigreux.

L'ébullition du mélange liquide doit être douce et régulière; on ajoute des grains de pierre ponce pour la régulariser.

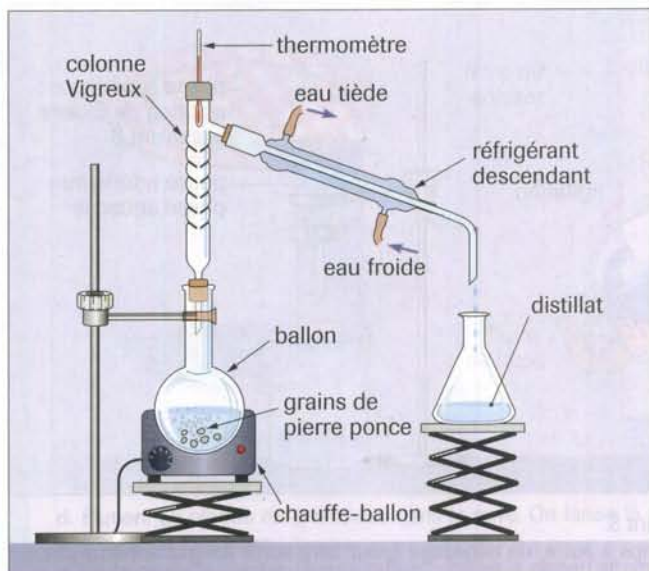


FIG. 2 Distillation d'un mélange liquide.

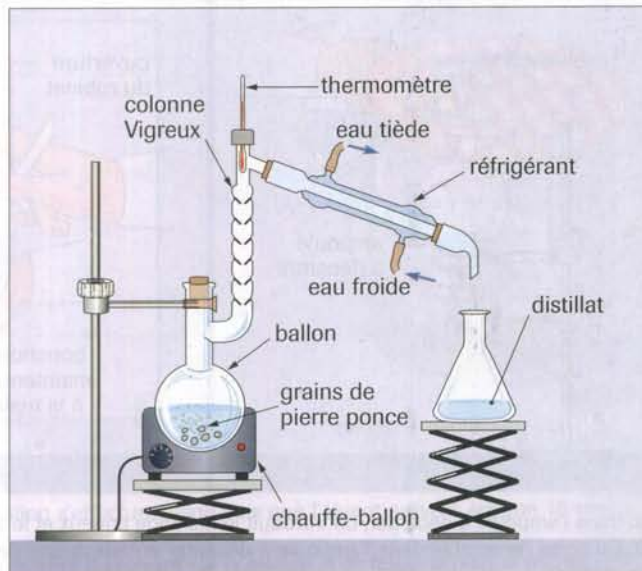
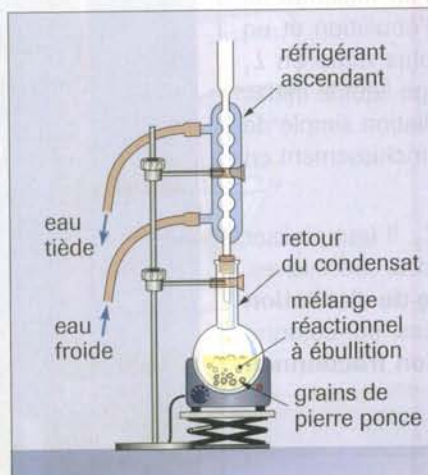
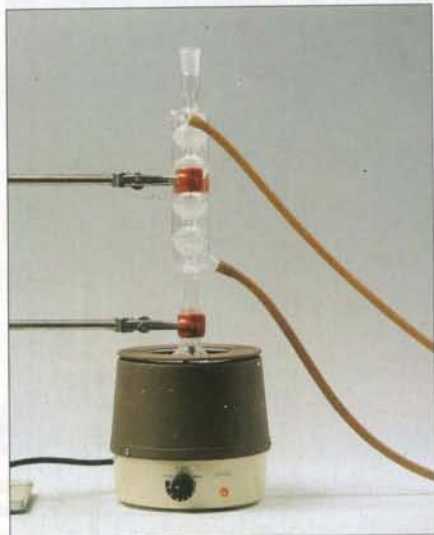


FIG. 3 Disposition latérale de la colonne Vigreux.

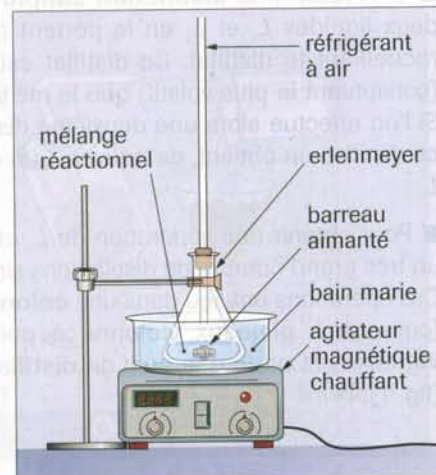
## Le chauffage à reflux

■ Le chauffage à reflux permet de réaliser une transformation chimique à la température d'ébullition du mélange réactionnel, ce qui la rend plus **rapide**.

■ Par chauffage, on maintient le mélange en ébullition et on condense les vapeurs émises grâce à un **réfrigérant** ascendant. Le liquide résultant retourne ainsi dans le ballon, évitant toute perte de matière.



**FIG. 1** Chauffage à reflux avec réfrigérant à eau.

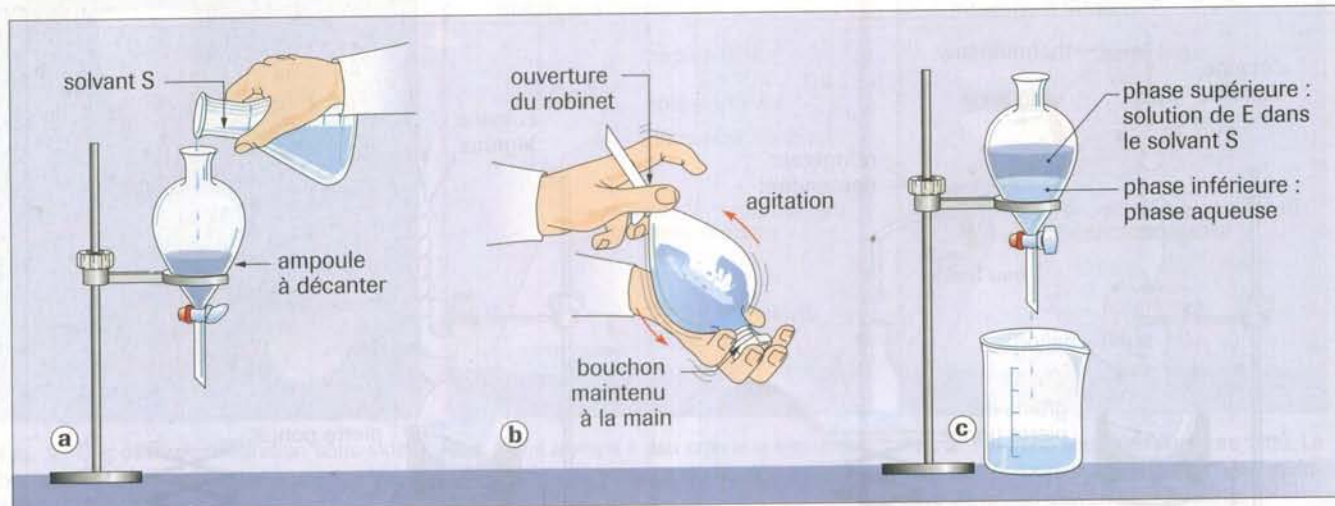


**FIG. 2** Chauffage à reflux avec réfrigérant à air.

## L'extraction par solvant

■ On désire extraire une espèce chimique E d'un mélange aqueux. On utilise un solvant S qui n'est pas miscible à l'eau et dans lequel l'espèce E est très soluble.

Nous supposons dans les dessins que le solvant S et moins dense que l'eau.

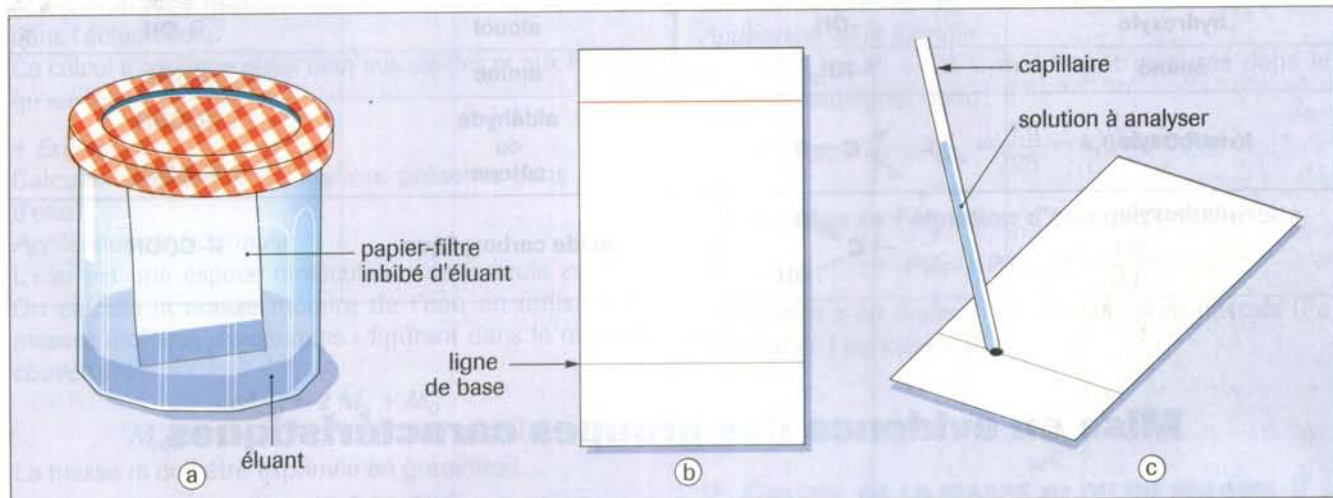


- Dans l'ampoule à décantier, on introduit le mélange aqueux et le solvant S.
- On agite l'ensemble dans l'ampoule à décantier en effectuant, de temps à autre, un dégazage (pour faire sortir les gaz apparus lors de l'agitation).
- On laisse reposer. Deux phases liquides apparaissent. La phase supérieure est le solvant S qui a dissous l'espèce E ; la phase inférieure est la phase aqueuse (sans intérêt). On sépare les deux phases en laissant écouler les liquides jusqu'à leur surface de séparation (ici, on évacue d'abord la phase aqueuse).

## Effectuer une chromatographie sur couche mince

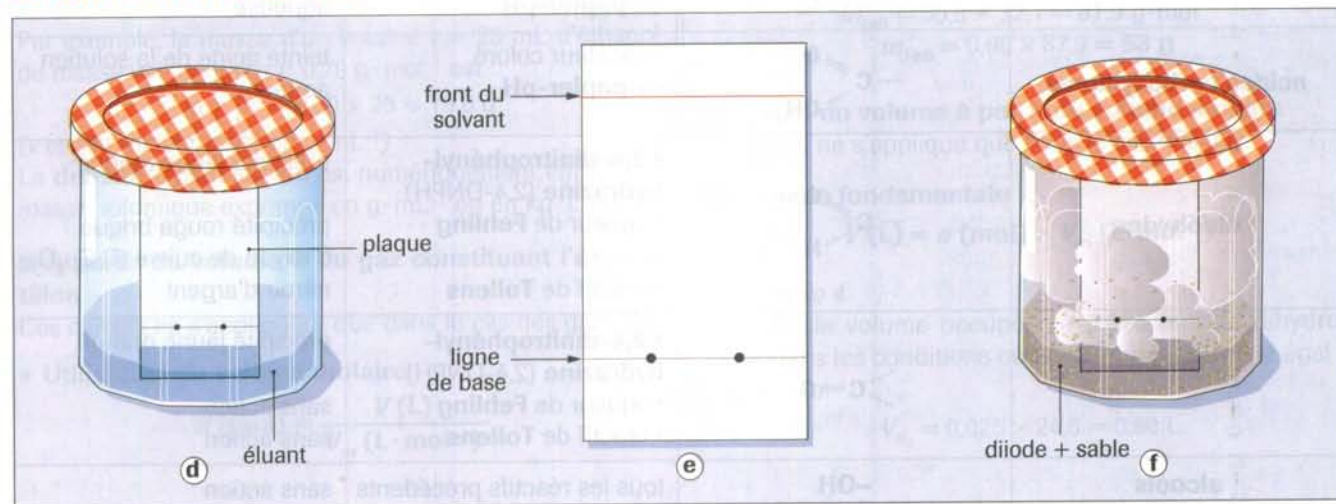
La chromatographie sur couche mince (CCM) permet de séparer les espèces chimiques contenues dans un mélange liquide et, aussi, de les identifier (grâce à leur rapport frontal  $R_f$ ).

### 1. PRÉPARATION



- Préparation de la cuve à élution. Dans la cuve (récipient de verre qui peut être fermé par un couvercle, comme un pot à confiture), on introduit le solvant d'élution (sur une hauteur de 7 à 8 mm) et un papier-filtre imbibé de ce solvant. Au bout d'une dizaine de minutes, la cuve est saturée en vapeurs d'éluant.
- Préparation de la plaque. On découpe une plaque de chromatographie à la bonne dimension (pour entrer dans la cuve) et on trace la ligne de base à environ 15 mm de son bord inférieur.
- Dépôt des substances. Avec un capillaire, on dépose une microgoutte de chaque solution à analyser sur la ligne de base.

### 2. ÉLUTION ET RÉVÉLATION

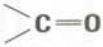
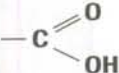


- Élution. La plaque est introduite dans la cuve. On laisse la migration s'effectuer jusqu'à ce que l'éluant arrive à environ 15 mm du bord supérieur de la plaque.
- Séchage de la plaque. On marque au crayon le niveau atteint par le front du solvant sur la plaque et on laisse la plaque sécher à l'air pendant quelques minutes.
- Révélation. On peut révéler les taches en introduisant la plaque dans une enceinte contenant des vapeurs de diiode (ou bien avec une lampe UV). On cerne les taches avec un crayon. Après révélation, le chromatogramme est prêt à être exploité.

## Reconnaître la famille d'un composé organique

Pour déterminer la **famille** d'un composé organique, on recherche son **groupe caractéristique**.

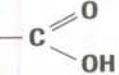
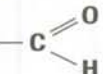
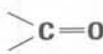
### ■ Les groupes caractéristiques et leur famille

Nom du groupe	Formule du groupe	Nom de la famille	Formule générale
<b>halogéno</b> (fluoro, chloro, bromo, iodo)	-X (-F, -Cl, -Br, -I)	<b>composé halogéné</b> (fluoré, chloré, bromé, iodé)	R-X (R-F, R-Cl, R-Br, R-I)
<b>hydroxyle</b>	-OH	<b>alcool</b>	R-OH
<b>amino</b>	-NH <sub>2</sub>	<b>amine</b>	R-NH <sub>2</sub>
<b>carbonyle</b>		<b>aldéhyde</b> ou <b>cétone</b>	R-CHO R-CO-R'
<b>carboxyle</b>		<b>acide carboxylique</b>	R-COOH

## Mise en évidence des groupes caractéristiques

On met en évidence un groupe caractéristique à l'aide des **tests spécifiques** qui donnent le même résultat avec tous les composés appartenant à la même **famille**.

### ■ Les réactions caractéristiques des familles

Famille	Groupe caractéristique	Réactif	Résultat du test
<b>composés halogénés</b>	-X	solution alcoolique de <b>nitrate d'argent</b>	précipité d'halogénure d'argent
<b>amines</b>	-NH <sub>2</sub>	indicateur coloré ou <b>papier-pH</b>	teinte basique de la solution aqueuse
<b>acides carboxyliques</b>		indicateur coloré ou <b>papier-pH</b>	teinte acide de la solution aqueuse
<b>aldéhydes</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH)</b></li> <li>• liqueur de <b>Fehling</b></li> <li>• réactif de <b>Tollens</b></li> </ul>	<p>précipité jaune orangé</p> <p>précipité rouge brique d'oxyde de cuivre (I) Cu<sub>2</sub>O</p> <p>miroir d'argent</p>
<b>cétones</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH)</b></li> <li>• liqueur de <b>Fehling</b></li> <li>• réactif de <b>Tollens</b></li> </ul>	<p>précipité jaune orangé</p> <p>sans action</p> <p>sans action</p>
<b>alcools</b>	-OH	tous les réactifs précédents	sans action

■ La **présence** d'une double liaison **dans un squelette carboné se met en évidence par la décoloration de l'eau de brome**.

## Calculs mettant en jeu les quantités de matière

### 1. CALCUL DE LA QUANTITÉ DE MATIÈRE $n$

#### ■ À partir de la masse $m$ de l'échantillon

##### • Formule fondamentale

$$n \text{ (mol)} = \frac{m \text{ (g)}}{M \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}}$$

$M$  est la **masse molaire** de l'espèce chimique présente dans l'échantillon.

Ce calcul s'applique aussi bien aux solides et aux liquides qu'aux gaz.

##### • Exemple 1

Calculer la quantité de matière présente dans 54 mg d'eau.

*Application de la formule*

L'eau est une espèce moléculaire; sa formule est  $\text{H}_2\text{O}$ . On calcule la masse molaire de l'eau en utilisant les masses molaires « atomiques » figurant dans le rabat de couverture :

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 2 M_{\text{H}} + M_{\text{O}}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 1,0 + 16,0 = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La masse  $m$  doit être exprimée en grammes :

$$m = 54 \text{ mg} = 5,4 \times 10^{-2} \text{ g}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{M_{\text{H}_2\text{O}}} ; n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{5,4 \times 10^{-2}}{18,0} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

*Conclusion*

Il y a  $3,0 \times 10^{-3}$  mole de molécules d'eau dans 54 mg d'eau.

##### • Remarque

La masse  $m$  de l'échantillon peut s'obtenir à partir de son volume  $v$  et de sa masse volumique  $\rho$  :

$$\rho = \frac{m}{v} \Rightarrow m = \rho v$$

Par exemple, la masse d'un volume  $v = 25 \text{ mL}$  d'éthanol de masse volumique  $\rho = 0,79 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  est :

$$m = \rho v = 0,79 \times 25 = 19,8 \text{ g}$$

( $v$  est en mL car  $\rho$  est en  $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )

La **densité**  $d$  d'un liquide est numériquement égale à sa masse volumique exprimée en  $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  ou en  $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### ■ À partir du volume $V$ du gaz constituant l'échantillon

Ces calculs ne s'appliquent que dans le cas des gaz.

##### • Utilisation du volume molaire

$$n \text{ (mol)} = \frac{V \text{ (L)}}{V_m \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}}$$

$V_m$  est le **volume molaire** du gaz considéré, dans les conditions de température et de pression où le volume  $V$  a été mesuré.

##### • Exemple 2

Calculer la quantité de matière présente dans 1,0 L de méthane  $\text{CH}_4$ , volume mesuré dans les conditions où le volume molaire vaut  $V_m = 25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

*Application de la formule*

$V = 1,0 \text{ L}$  et  $V_m = 25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  sont mesurés dans les mêmes conditions; donc :

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{V}{V_m} ; n_{\text{CH}_4} = \frac{1,0}{25} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

##### • Utilisation de l'équation d'état des gaz parfaits

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT}$$

On obtient  $n$  en moles si on exprime  $P$  en pascals (Pa),  $V$  en  $\text{m}^3$  et  $T$  en kelvins (K).

### 2. CALCUL DE LA MASSE $m$ OU DU VOLUME $V$

#### ■ Calcul de la masse à partir de la masse molaire

##### • Formule fondamentale

$$m \text{ (g)} = n \text{ (mol)} \times M \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

Ce calcul s'applique aussi bien aux solides et aux liquides qu'aux gaz.

##### • Exemple 3

Calculer la masse de 0,60 mol de sulfure de fer  $\text{FeS}$ .

$$M_{\text{FeS}} = 55,8 + 32,1 = 87,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{\text{FeS}} = 0,60 \times 87,9 = 53 \text{ g}$$

#### ■ Calcul du volume à partir du volume molaire

Ce calcul ne s'applique que dans le cas des gaz.

##### • Formule fondamentale

$$V \text{ (L)} = n \text{ (mol)} \times V_m \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

##### • Exemple 4

Calculer le volume occupé par 0,025 mol de dihydrogène dans les conditions où le volume molaire est égal à  $24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$$V_{\text{H}_2} = 0,025 \times 24,0 = 0,60 \text{ L}$$

## Écrire et exploiter l'équation d'une réaction

### 1. ÉCRIRE L'ÉQUATION D'UNE RÉACTION

Pour obtenir l'équation d'une réaction chimique avec des nombres stœchiométriques correctement ajustés, il faut procéder méthodiquement de la manière suivante.

#### ■ Déterminer les réactifs et les produits.

On trouve ces espèces en lisant l'énoncé ou en faisant appel à ses connaissances.

#### ■ Écrire les formules des réactifs dans le membre de gauche et celles des produits dans le membre de droite.

Entre les deux membres, placer la flèche qui indique le sens de la transformation ou le signe =.

#### ■ Ajuster les nombres stœchiométriques en écrivant la conservation de tous les éléments.

Procéder de manière systématique et ne faire apparaître dans l'équation finale que des nombres stœchiométriques entiers.

Par convention, le nombre 1 ne s'écrit pas.

#### ■ Vérifier la conservation de la charge électrique.

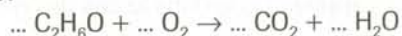
Si la réaction met en jeu des ions (exemples :  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ...), son équation doit vérifier la conservation de la charge électrique.

#### • Exemple 1

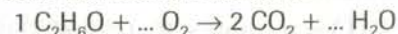
L'éthanol est un liquide de formule  $C_2H_6O$ ; il brûle dans l'air. Les gaz produits par la combustion troublent l'eau de chaux et bleuissent le sulfate de cuivre anhydre initialement blanc. Écrire l'équation de la réaction.

a. Une combustion est une réaction avec le dioxygène; les réactifs sont donc l'éthanol  $C_2H_6O$  et le dioxygène  $O_2$ . Le gaz qui trouble l'eau de chaux est le dioxyde de carbone; le sulfate de cuivre anhydre bleuit en présence d'eau. Les produits sont donc le dioxyde de carbone  $CO_2$  et l'eau  $H_2O$ .

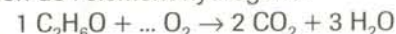
b. On écrit :



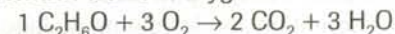
c. Conservation de l'élément carbone :



Conservation de l'élément hydrogène :



Conservation de l'élément oxygène :



Finalement :



### 2. EXPLOITER L'ÉQUATION DE LA RÉACTION

#### ■ L'équation permet de faire des correspondances en quantités de matière.

Les quantités des réactifs et produits mis en œuvre dans la transformation sont proportionnelles aux nombres stœchiométriques de l'équation.

#### ■ Si l'énoncé donne ou demande une masse, commencer par déterminer la quantité de matière intervenant dans le calcul.

Utiliser la formule :

$$n = \frac{m}{M} \quad \text{ou} \quad m = nM$$

#### • Exemple 2

On réalise la combustion de 0,15 mol d'éthanol (voir exemple 1). Quelle masse d'eau obtient-on ( $M_{H_2O} = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ?

L'équation de la réaction montre que, lorsque 1 mole d'éthanol brûle, il se forme 3 moles d'eau.

On obtient donc, ici,  $3 \times 0,15 = 0,45$  mol d'eau soit :

$$m_{H_2O} = 0,45 \times 18,0 = 8,1 \text{ g}$$

#### Remarque

Si on note  $n_{C_2H_6O}$  la quantité d'éthanol brûlé et  $n_{H_2O}$  la quantité d'eau formée, la proportionnalité aux nombres stœchiométriques s'écrit :

$$\frac{n_{C_2H_6O}}{1} = \frac{n_{H_2O}}{3}; \text{ d'où } n_{H_2O} = 3 n_{C_2H_6O}$$

#### • Exemple 3

On réalise la combustion de 11,5 g d'éthanol ( $M_{C_2H_6O} = 46,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Quel volume de dioxyde de carbone se forme-t-il ?

Le volume molaire dans ces conditions est :

$$V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On cherche d'abord la quantité d'éthanol brûlé :

$$n_{C_2H_6O} = \frac{m}{M} = \frac{11,5}{46} = 0,25 \text{ mol}$$

L'équation de la réaction montre que la combustion de 1 mole d'éthanol produit 2 moles de dioxyde de carbone; il se forme donc ici :

$$n_{CO_2} = 0,25 \times 2 = 0,50 \text{ mol } CO_2$$

Le volume de dioxyde de carbone formé au cours de cette combustion est :

$$V_{CO_2} = nV_m = 0,50 \times 24,0 = 12,0 \text{ L}$$

## Étudier une transformation en utilisant la grandeur avancement $x$

L'état final d'une transformation s'obtient en dressant un tableau de manière à déterminer son **avancement maximal**. Procéder systématiquement de la manière suivante.

### ■ Déterminer l'état initial du système

Rechercher les quantités initiales (en moles) de tous les réactifs.

### ■ Écrire l'équation de la réaction

Prendre soin d'ajuster les nombres stœchiométriques sans erreur, sinon la suite du raisonnement sera fautive.

### ■ Dresser le tableau comportant :

- dans la première ligne : l'équation de la réaction
- dans la deuxième ligne : l'état initial du système
- dans la troisième ligne : l'état du système au cours de la transformation en fonction de l'avancement  $x$  (la signification de  $x$  pourra être fixée par l'énoncé ou bien vous serez amené à la fixer vous-même)
- dans la quatrième ligne : l'état final (cette ligne sera complétée à la fin des calculs).

■ **Déterminer l'avancement maximal** soit en écrivant que le réactif limitant a entièrement disparu, soit en écrivant que la quantité des réactifs est positive ou nulle lorsque la transformation s'arrête, par exemple du fait de la disparition de l'un, au moins, des réactifs mis en présence. En déduire l'état final (4<sup>e</sup> et dernière ligne du tableau) et, éventuellement, représenter le bilan de matière en dessinant l'état initial et l'état final reliés par une flèche.

#### • Exemple :

Dans l'industrie, l'ammoniac  $\text{NH}_3$  (composé gazeux) est fabriqué par la réaction entre le diazote et le dihydrogène à  $450\text{ °C}$  sous une pression de 250 bars.

On introduit dans un réacteur 15 mol de diazote et 30 mol de dihydrogène et on laisse la réaction s'effectuer jusqu'à ce qu'il reste 6,0 mol de dihydrogène dans le réacteur.

Déterminer l'état final de cette transformation et représenter son bilan de matière.

a. L'état initial est fourni par l'énoncé.

b. L'équation est :  $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{NH}_3(g)$ .

c.  $x$  étant l'avancement, nous représentons par  $2x$  la quantité de matière (en mol) d'ammoniac formé au cours de la transformation.

Quand  $2x$  mol d'ammoniac sont formés, il disparaît  $x$  mol  $\text{N}_2$  et il en reste  $(15 - x)$  mol ; de même, il disparaît  $3x$  mol  $\text{H}_2$  et il en reste  $(30 - 3x)$  mol.

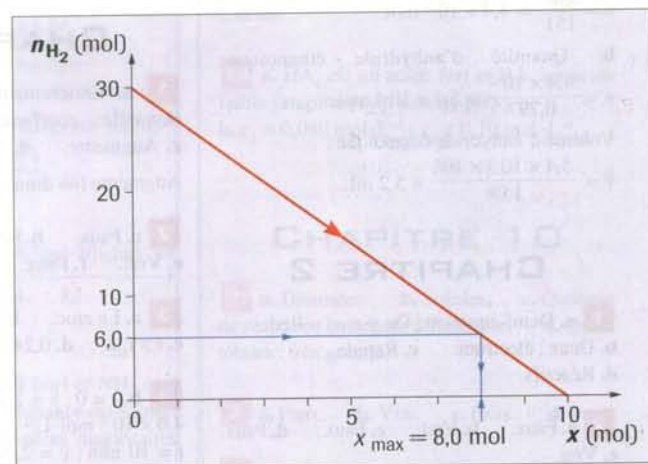
Le tableau est alors :

<b>Équation</b>	$\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{NH}_3(g)$		
<b>État initial (mol)</b>	15	30	0
<b>Au cours de la transformation (mol)</b>	$15 - x$	$30 - 3x$	$2x$
<b>État final (mol)</b>	...	6,0	...

d. Ici, nous ne sommes pas dans le cas usuel. À la fin de la transformation, il reste 6,0 mol  $\text{H}_2$  ; donc :

$$n_{\text{H}_2} = 6 = 30 - 3x_{\text{max}} \rightarrow x_{\text{max}} = 8,0 \text{ mol}$$

Cette valeur peut également être obtenue graphiquement (figure ci-dessous).

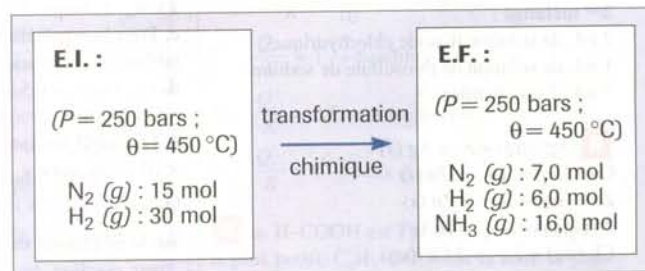


L'état final est :

$$n_{\text{N}_2} = 15 - x_{\text{max}} = 7,0 \text{ mol} ; n_{\text{H}_2} = 6,0 \text{ mol} ;$$

$$n_{\text{NH}_3} = 2x_{\text{max}} = 16,0 \text{ mol}.$$

Le bilan de matière se représente par :



## CHAPITRE 1

- 1** a. Final ; égal ; maximal.  
 b. Final ; inférieur ; maximal.  
 c. Effectivement ; totale.  
 d. Chauffage ; catalyseur ; réactifs.  
 e. Réactif ; produit ; réactive.
- 2** a. Vrai. b. Vrai. c. Vrai. d. Faux.  
 e. Vrai. f. Vrai.
- 3** a. 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.  
 b. Le benzaldéhyde se trouve dans la phase organique, au-dessus de la phase aqueuse.

- 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 l'arôme de synthèse.

- 10** a. Masse de paracétamol :  
 $m = 20 \times 0,33 = 6,6 \text{ g}$ .  
 Quantité de matière de paracétamol :  
 $n = \frac{6,6}{151} = 4,4 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .
- b. Quantité d'anhydride éthanoïque :  
 $n' = \frac{4,4 \times 10^{-2}}{0,797} = 5,4 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .  
 Volume d'anhydride éthanoïque :  
 $V = \frac{5,4 \times 10^{-2} \times 10^2}{1,08} = 5,2 \text{ mL}$ .

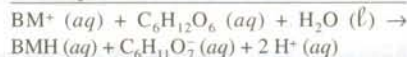
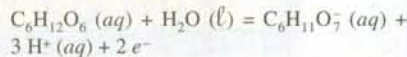
## CHAPITRE 2

- 1** a. Demi-équation ;  $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$ .  
 b. Deux ; électrons. c. Rapide.  
 d. Réactifs.
- 2** a. Faux. b. Vrai. c. Faux. d. Faux.  
 e. Vrai.
- 3** a.  $\text{I}_2(\text{aq}) + 2 e^- = 2 \text{I}^-(\text{aq})$ .  
 b. 5 électrons. c. Diminuer  $[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]$ .

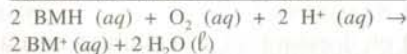
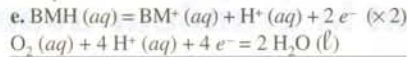
- 5** 1<sup>er</sup> mélange :  
 1 mL de solution d'acide chlorhydrique  
 1 mL de solution de thiosulfate de sodium  
 8 mL d'eau distillée.
- 2<sup>me</sup> mélange :  
 2 mL de solution d'acide chlorhydrique  
 1 mL de solution de thiosulfate de sodium  
 7 mL d'eau distillée.

- 6**  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- = \text{Ag}(s)$   
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- = \text{Cu}(s)$   
 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- = \text{Zn}(s)$   
 $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- = \text{H}_2(g)$   
 $\text{Cl}_2(\text{aq}) + 2 e^- = 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$   
 $\text{I}_2(\text{aq}) + 2 e^- = 2 \text{I}^-(\text{aq})$

- 10** a.  $\text{BM}^+(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- = \text{BMH}(\text{aq})$ .  
 Oxydant :  $\text{BM}^+$  ; réducteur  $\text{BMH}$ .  
 b.  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-(\text{aq}) + 3 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$   
 c.  $\text{O}_2(g) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 e^- = 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$   
 d.  $\text{BM}^+(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- = \text{BMH}(\text{aq})$



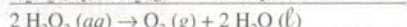
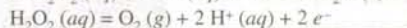
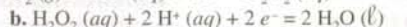
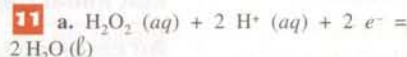
Il se produit une décoloration.



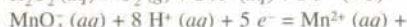
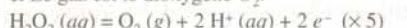
Il se produit une recoloration.

f. Première réaction : lente.

Deuxième réaction : rapide.



c. Le gaz est le dioxygène  $\text{O}_2$ .



## CHAPITRE 3

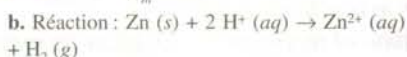
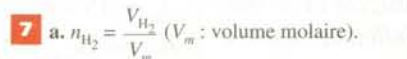
- 1** a. Entièrement disparu. b. Proportionnelle ; coefficient directeur ; constant.  
 c. Augmente. d. Augmente (ou diminue) ; Augmente (ou diminue) e.  $x = \frac{x_{\text{max}}}{2}$ .

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

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

- 5** b.  $t = 0$  :  $v = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .  
 $t = 10 \text{ min}$  :  $v = 2,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 3,7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

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



$x = n_{\text{H}_2}$  à chaque date  $t$ .

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

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

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

e. Le réactif limitant est  $\text{H}^+(\text{aq})$ .  $k_{\text{H}^+}(\text{aq}) = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ , 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 :  $t_{1/2} = 270 \text{ s}$ .

- 12** a. Quantité initiale de diiode :  
 $n_0 = c_0 \times v_0 = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ .

b.  $n_{1/2} = \frac{1}{2} \times c \times v_{\text{eq}} = v_{\text{eq}} \times 10^{-5} \text{ mol}$  ( $v_{\text{eq}}$  en mL).

c.  $x = n_0 - n_{1/2}$ .

d. Graphique en utilisant les résultats du c.

e.  $x_{\text{max}} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$  ; quand  $t = t_{1/2}$  :

$$x = \frac{x_{\text{max}}}{2} \text{ . On lit : } t_{1/2} = 180 \text{ s.}$$

f. L'opération est une trempe. Intérêt : stopper la réaction avant d'effectuer le titrage du diiode.

g.  $m = 3,9 \text{ g}$ .

i. Indicateur coloré : empois d'amidon. À l'équivalence, la solution passe du bleu-noir à l'incoloré.

## CHAPITRE 4

- 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.

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

**6** a.  $\epsilon = \frac{A}{\ell \times c}$

b. Le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  dépend de la longueur d'onde.

- 7** a.  $A = \epsilon \times \ell \times c$   $\epsilon$  :  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$   
 $\ell$  : cm  
 $c$  :  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $A$  : sans unité.

b. Si  $\lambda = C^{\text{te}}$  et  $\ell = C^{\text{te}}$  alors  $A$  est proportionnelle à  $c$  :  $A = k \times c$ .

c.  $A = k \times c$  ;  $A' = k \times c'$   $\Rightarrow A' = A \times \frac{c'}{c}$   
 $A' = 0,93 \times \frac{8,0 \times 10^{-4}}{5,0 \times 10^{-4}}$  ;  $A' = 1,49$ .

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

• 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.

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

Sur le graphique, on lit :

$$c_d = 6,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

Il faut diluer car l'absorbance de la solution est trop grande. Il y aurait saturation du spectrophotomètre.

- 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.  $\epsilon = 22 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

c. Sur la représentation graphique, on lit :  $c' = 3,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

d. • Avec une cuve de longueur  $\ell = 2 \text{ cm}$ , on aurait doublé l'absorbance.

On arriverait alors à une absorbance de 2,2 pour  $V_0 = 25 \text{ mL}$ .

Cela sature le spectrophotomètre.

•  $A = k c$  avec  $k$  : coefficient directeur et  $k = 22 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Donc  $A_{\max} = k c_{\max} \Rightarrow c_{\max} = \frac{A_{\max}}{k} = \frac{2,0}{22} = 9,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## CHAPITRE 6

**1** a. Fournir; 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**  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**10** a.  $c = 0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . b.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = c$ ;  $\text{pH} = 1,4$ . c.  $\text{pH} = 2,7 \Rightarrow c = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .  $c_1 V_1 = c_2 V_2$ . Introduire 10 mL de la solution initiale (pipette jaugée) dans une fiole jaugée de 200 mL et ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée.

**13** a.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = c = 10^{-\text{pH}}$ ;  $c = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . b.  $n_{\text{HCl}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ;  $v = 25 \times 10^{-2} \text{ L} = 0,25 \text{ L}$ . c.  $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \times c = 8,5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ .

**18** a.  $\text{pH} = 3,9 > -\log_{10} c = 2,7$ . Donc acide faible.

b.  $\text{CH}_3\text{-COOH} (aq) + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{-COO}^- (aq) + \text{H}_3\text{O}^+$ .

c. Dans 1,0 L de solution :  $x_{\max} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  et  $x_f = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = 6,3 \times 10^{-2} = 6,3 \%$ .

## CHAPITRE 7

**1** a. Saturée. b. Précipité. c. Quotient de réaction; initial. d. Conductance.

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

**3** a.  $Q_{r,i} = \frac{[\text{C}]_i^c [\text{D}]_i^d}{[\text{A}]_i^a [\text{B}]_i^b}$

b.  $K = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}$

c.  $Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i}$

d.  $K = [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{eq}}^2 [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}^3$ .

**6** a.  $\text{CH}_3\text{-COO}^- (aq) + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{-COOH} (aq) + \text{H}_2\text{O}$ .

b.  $Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{-COOH}]_i}{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]_i [\text{H}_3\text{O}^+]_i}$

**8** a. Réaction entre l'acide HF et la base  $\text{NH}_3$ .

b.  $\text{HF} (aq) + \text{NH}_3 (aq) \rightarrow \text{F}^- (aq) + \text{NH}_4^+ (aq)$ .

c.  $Q_r = \frac{[\text{F}^-] [\text{NH}_4^+]}{[\text{HF}] [\text{NH}_3]}$

**10** a.  $5 \text{ Fe}^{2+} (aq) + \text{MnO}_4^- (aq) + 8 \text{ H}^+ (aq) \rightarrow 5 \text{ Fe}^{3+} (aq) + \text{Mn}^{2+} (aq) + 4 \text{ H}_2\text{O}$ .

b.  $Q_{r,i} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_i^5 [\text{Mn}^{2+}]_i}{[\text{Fe}^{2+}]_i^5 [\text{MnO}_4^-]_i [\text{H}^+]_i^8}$

**14** a.  $\text{Fe}^{2+} (aq) + 2 \text{ HO}^- (aq) \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 (s)$ ;  
 $\text{Fe}^{3+} (aq) + 3 \text{ HO}^- (aq) \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 (s)$ .

b.  $Q_{r,i} = \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_i [\text{HO}^-]_i^2}$ ;  $Q_{r,i} = \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]_i [\text{HO}^-]_i^3}$

## CHAPITRE 8

**1** a. Produit ionique; autoprotolyse.

b. Constante d'acidité; d'un acide.

c. Petit; constante d'acidité; grande.

d. Faible.

**2** a. Vrai. b. Vrai (pour  $c > 5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

c. Faux. d. Faux. e. Faux. f. Vrai.

**3** a.  $\text{p}K_A = -\log_{10} K_A$ . b.  $\text{pH} = 14 + \log_{10} c$ .

c.  $K_A = \frac{[\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$ . d.  $K = \frac{K_e}{K_A}$ .

e.  $10^{\text{p}K_A - \text{p}K_{A_1}}$ .

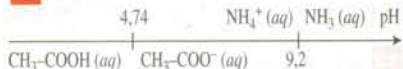
**6** a.  $\text{pH} = -\frac{1}{2} \log_{10} K_e = 6,81$ .

b. La salive est légèrement basique.

**8** a.  $[\text{HO}^- (aq)] = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} = 3,16 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

b.  $m = 1,26 \text{ g}$ . c.  $\text{pH} = 12,2$ .

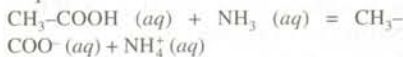
**10** a.



b. Les espèces  $\text{CH}_3\text{-COOH} (aq)$  et  $\text{NH}_3 (aq)$  ont des domaines de prédominance dis-joints : elles ne peuvent être les espèces majoritaires de la même solution.

c. Les espèces  $\text{CH}_3\text{-COO}^- (aq)$  et  $\text{NH}_4^+ (aq)$  ont un domaine de prédominance commun : elles peuvent être majoritaires dans la même solution.

La réaction se produit selon le sens direct de l'équation :



d. La constante d'équilibre est :

$K = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]_{\text{eq}} [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]_{\text{eq}} [\text{NH}_3]_{\text{eq}}}$

$K = 10^{\text{p}K_{A_2} - \text{p}K_{A_1}} = 2,9 \times 10^4$ .

**13** 1. a.  $-\log_{10} c_A = 2,6 = \text{pH}$ ;  $\text{HClO}_4$  est un acide fort.

b.  $\text{HClO}_4 (aq) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_4^- (aq) + \text{H}_3\text{O}^+$ .

c. Dilution au  $\frac{1}{5} \rightarrow v = 4,0 \text{ mL}$  prélevés avec la pipette de 2 mL et placés dans la fiole jaugée de 100 mL que l'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

2. a.  $\text{pH} > -\log_{10} c \rightarrow$  acide faible puisque  $[\text{H}_3\text{O}^+] < c$ .

b.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} (aq) + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^- (aq) + \text{H}_3\text{O}^+$ .

## CHAPITRE 9

**1** a. pH; réactif titrant. b. Saut de pH; point d'inflexion; concavité; d'équi-valence; 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.  $c_f = 7,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $c_a = 6,75 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . c. 7,0. d. Bleu de bromothymol.

**8** 1.  $\text{H-COOH} (aq) + \text{H}_2\text{O} = \text{H-COO}^- (aq) + \text{H}_3\text{O}^+$ .

2. a.  $\text{H-COOH} (aq) + \text{HO}^- (aq) \rightarrow \text{H-COO}^- (aq) + \text{H}_2\text{O}$ .

b.  $V_{b,E} = 8,0 \text{ mL}$ .

c. Solution de la base  $\text{H-COO}^- (aq)$ .

d. pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; soit :  $\text{pH} = 1,0$ .

e. Tracer la courbe en passant par les points connus.

**13** a.  $\text{HA}_1$  est un acide fort et  $\text{HA}_2$  un acide faible (amplitude du saut de pH).

b.  $c_1 = 0,080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $c_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## CHAPITRE 10

**1** a. Dissoutes. b. Solides. c. Quotient de réaction; constante d'équilibre. d. Quasi totales; très grande.

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

**3** a.  $S_1$ ; sens direct;  $S_2$ ; sens inverse.

b. Extrêmement rapides. c.  $\text{HF} (aq) + \text{NH}_3 (aq)$ ; quasi totale.

**7** a.  $\text{H-COOH} (aq) + \text{CH}_3\text{-COO}^- (aq) = \text{H-COO}^- (aq) + \text{CH}_3\text{-COOH} (aq)$ .

b.  $K = 10^{\text{p}K_{A_2} - \text{p}K_{A_1}} = 10$ .

c.  $M_1 : \frac{Q_{r,i}}{K} = \frac{1}{10} \rightarrow$  sens direct

$M_2 : \frac{Q_{r,i}}{K} = 1 \rightarrow$  équilibre

$M_3 : \frac{Q_{r,i}}{K} = 2,5 \rightarrow$  sens inverse

$M_4 : \frac{Q_{r,i}}{K} = 0 \rightarrow$  sens direct.

**9** a.  $\text{H-COOH}$  est l'acide le plus fort ( $\text{p}K_A$  le plus petit),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$  est la base la plus forte ( $\text{p}K_A$  le plus grand).

b.  $\text{H-COOH} (aq) + \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^- (aq) = \text{H-COO}^- (aq) + \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} (aq)$

$K = 10^{\text{p}K_{A_2} - \text{p}K_{A_1}} = 2,5$ .

c.  $S_1 : Q_{r,i} = 0,25$ ;  $S_2 : Q_{r,i} = 4$ ;

$S_3 : Q_{r,i} = 20,25$ .

d.  $S_1$ ; sens direct ( $Q_{r,i} < K$ );  $S_2$  et  $S_3$ ; sens inverse ( $Q_{r,i} > K$ ).

- 11 a.**  $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) = Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$ .  
**b.**  $Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_f}{[Cu^{2+}]_f} = \frac{c_2 \times v_2}{c_1 \times v_1} = 10$ .  
**c.**  $\frac{Q_{r,i}}{K} \ll 1 \rightarrow$  sens direct.

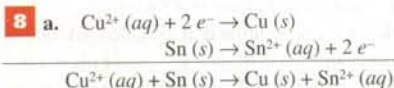
**d.** Transformation quasi totale.  
**e.**  $Cu^{2+}(aq)$  est le réactif limitant  $\rightarrow x_f = 0,01$  mol ;  $n_{Zn^{2+}} = 0,11$  mol ;  $n_{Cu} = 0,06$  mol ;  $n_{Zn} = 0,04$  mol ;  $n_{Cu^{2+}} = 2,5 \times 10^{-20}$  mol.

## CHAPITRE 11

**1 a.** Demi-piles ; pont salin. **b.** Oxydant / réducteur. **c.** Électron.

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

**3 a.** Ions contenus dans le pont ;  $M^{p+}$  ;  $M$ .  
**b.** Fer vers argent ;  $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$ .  
**c.** Le zinc.



**b.** Dans la pile :  
 – les ions  $Cu^{2+}(aq)$  vont vers l'électrode de cuivre.  
 – les ions  $Sn^{2+}(aq)$  s'éloignent de l'électrode d'étain.  
 – les ions  $K^+(aq)$  se déplacent dans le pont salin vers l'électrode de cuivre.  
 – les ions  $NO_3^-(aq)$  se déplacent dans le pont salin vers l'électrode d'étain.  
 À l'extérieur de la pile, les électrons vont de l'étain vers le cuivre.

**10 a.**  $Ag^+(aq) + e^- = Ag(s)$ .  
**b.**  $AgCl(s) + e^- = Ag(s) + Cl^-(aq)$ .  
**c.**  $Fe(s) + 2AgCl(s) = Fe^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) + 2Ag(s)$ .  
**d.**  $Q_r = [Cl^-]^2 [Fe^{2+}] = 10^{-10} \times 10^{-5} = 10^{-15} < 10^{22}$ . Réaction spontanée dans le sens direct. Le fer est le pôle négatif.

## CHAPITRE 12

**1 a.** Force électromotrice ; positive.  
**b.** Hors ;  $Q_r$  ;  $K$ . **c.** Zinc ; Dioxyde de manganèse ; Alcalinité.

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

**3 a.**  $E-rI$ . **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.**  $n = 2 \cdot \frac{1}{F} \Delta n_{Zn^{2+}} = 2 \cdot \frac{1}{F} \Delta n_{Cu^{2+}}$ .  
**b.**  $n = 2 \cdot \frac{1}{F} \Delta n_{Zn^{2+}} = \frac{1}{F} \Delta n_{Ag^+}$ .

**8 a.**  $R = 2 \Omega$ . **b.**  $Q = 36\,000 C = 10 Ah$ .  
**c.**  $m = 12,2 g$ . **d.**  $m' = 32,4 g$ .

**10 a.** Négative. **b.**  $\Delta m = 2,64 g$ . **c.**  $Q = 2\,360 C$ .

**13 a.**  $\ominus$  :  $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$  ;

$\oplus$  :  $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ . **b.**  $Cu^{2+}$ .  
**c.** 5 h 21 mn 40 s.

## CHAPITRE 13

**1 a.** Pile. **b.** Électrolyseur. **c.** Cathode.  
**d.** Forcée.

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

**3 a.** Positif. **b.** Anode. **c.** Récepteur électrique.  
**d.** Quantité et masse des produits. **e.** Coûteux. **f.** Cathode.

**6**  $Q_r = \frac{[O_2][H^+]^2}{[Ag^+]^2}$  avec  $[O_2] = \frac{V}{V_m}$   
 $= \frac{5,0 \times 10^{-3}}{24} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$Q_r = 2 \times 10^{-8}$  ;  $[Ag^+] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .  
 $K \ll Q_r$ , 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.

**8 a.**  $Br_2(aq) / Br^-(aq)$  ;  $H_2O / H_2(g)$  ;  $O_2(g) / H_2O$ .

**b.** À la cathode :  $2H_2O + 2e^- = H_2(g) + 2HO^-(aq)$ .

À l'anode :  $2Br^-(aq) = Br_2(aq) + 2e^-$

**c.** Bilan  $2H_2O + 2Br^-(aq) = H_2(g) + Br_2(aq) + 2HO^-(aq)$

**d.** L'autre produit est  $HO^-(aq)$ .

Tests possibles : papier-pH ; phénolphtaléine rose.

**12 a.** Le tube placé à la cathode.

**b.**  $H_2$  résulte de la réduction des ions  $H^+(aq)$  (à la cathode) :  $2H^+(aq) + 2e^- = H_2(g)$ .

**c.** Quantité de gaz contenu dans un tube à essais (de volume  $V$ ) :  $n_{H_2} = \frac{V}{V_m}$ .

Quantité d'électricité :  $Q = I \Delta t = n(e) F = 2n_{H_2} F$

Durée de l'électrolyse :  $\Delta t = \frac{2VF}{VmI} = 1,3 \times 10^2 s$  ; 2 min 11 s.

**17 a.** À l'anode :  $2HO^-(aq) + Cd(s) = Cd(OH)_2(s) + 2e^-$

À la cathode :  $e^- + NiO_2H(s) + H_2O = Ni(OH)_2(s) + HO^-(aq)$  ( $\times 2$ )

Équation de décharge :  $2NiO_2H(s) + 2H_2O + Cd(s) = Cd(OH)_2(s) + 2Ni(OH)_2(s)$

**b.** À l'anode :  $Ni(OH)_2(s) + HO^-(aq) = NiO_2H(s) + e^- + H_2O$  ( $\times 2$ )

À la cathode :  $Cd(OH)_2(s) + 2e^- = 2HO^-(aq) + Cd(s)$

Équation de charge :

$Cd(OH)_2(s) + 2Ni(OH)_2(s) = Cd(s) + 2NiO_2H(s) + 2H_2O$

**20 a.**  $m_{Ni} = \rho_{Ni} \times V_{Ni} = \rho_{Ni} \times 2\pi \frac{D}{2} h \times d$ .

**b.** À la cathode, réduction des ions  $Ni^{2+}(aq)$  :  $Ni^{2+}(aq) + 2e^- = Ni(s)$

Quantité d'électricité échangée :  $Q = 2n_{Ni} F = I \Delta t$

$I = \frac{2m_{Ni} F}{M_{Ni} \times \Delta t} = 1,4 \times 10^3 A$ .

## CHAPITRE 14

**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 un mélange équimolaire).

**7 a.** Méthanoate de propyle.  
**b.** Méthylpropanoate d'éthyle.  
**c.** Benzoate de méthyléthyle.  
**d.** Propanoate de méthyle.  
**e.** Propanoate de diméthyléthyle.

**9 a.** Méthanoate de propyle ( $H-COO-CH_2-CH_2-CH_3$ ) ; méthanoate de méthyléthyle ( $H-COO-CH(CH_2)_2$ ) ; éthanoate d'éthyle ( $CH_3-COOCH_2-CH_3$ ) ; propanoate de méthyle ( $CH_3-CH_2-COOCH_3$ ).

**b.** 8 isomères dont 3 méthanoates (de butyle, de 1-méthylpropyle, de 2-méthylpropyle), 2 éthanoates (de propyle et de méthyléthyle), 1 propanoate (d'éthyle), 1 méthylpropanoate (de méthyle) et 1 butanoate (de méthyle).

**11 a.** Oui, la formule comporte le groupe caractéristique ester.

**b.** L'acide éthanoïque  $CH_3-COOH$  et  $C_6H_5-OH$  (phénol).

**c.** On obtient un acide carboxylique et un phénol : il ne s'agit pas d'un alcool car le groupe  $-OH$  n'est pas lié à un atome de carbone portant 4 liaisons simples.

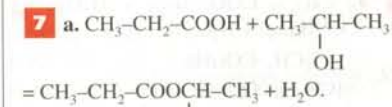
**13 a.**  $CH_3-COO-CH_2-C_6H_5$   
**b.**  $CH_3-COOH + C_6H_5-CH_2-OH = CH_3-COO-CH_2-C_6H_5 + H_2O$

## CHAPITRE 15

**1 a.** Acide restant ; acide apparu.  
**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 ou utiliser un excès de l'un des réactifs.

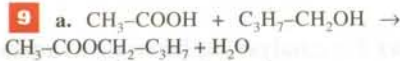


**b.**  $K = \frac{(0,6)^2}{(0,4)^2} = 2,25$ .

**c.**  $Q_{r,i} = 1$  ;  $\frac{Q_{r,i}}{K} < 1 \rightarrow$  évolution dans le sens direct.

**d.** On calcule un avancement  $x_{eq} = 0,2$  mol.

D'où la composition :  $n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = 0,8 \text{ mol}$  ;  
 $n_{\text{ester}} = n_{\text{eau}} = 1,2 \text{ mol}$ .



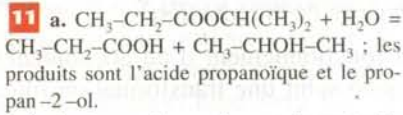
L'ester est l'éthanoate de butyle.

**b.** Le réactif limitant est l'acide éthanoïque ; le rendement est :

$$\eta = \frac{n_{\text{ester}}}{n_{\text{acide}}} = \frac{0,422}{0,50} = 0,844 ; \text{ soit } 84,4 \%$$

**c.**  $Q_{rf} = \frac{(0,422)^2}{0,078 \times 0,578} = 3,95$ .

**d.**  $Q_{rf} \approx K$ , l'état d'équilibre est pratiquement atteint.



**b.** À chaud, en présence d'un catalyseur (acide fort).

**c.** En utilisant un large excès d'eau.

**d.**  $\eta = \frac{n_{\text{acide}}}{n_{\text{ester}}} = 0,90 = 90 \%$ .

**e.** Traiter le milieu réactionnel par une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en excès. Extraire à l'éther et écarter les extraits. Acidifier la phase aqueuse par l'acide chlorhydrique ; extraire à l'éther et écarter la phase aqueuse.

## CHAPITRE 16

**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.

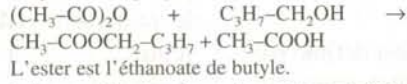
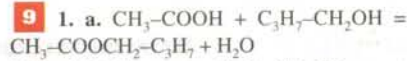
**3 a.** Rapide. **b.** Ester et carboxyle. **c.** L'anhydride éthanoïque. **d.** Le groupe carboxyle. **e.** Alcools primaire et secondaire.

**7 a.**  $\text{CH}_3\text{-COOCH}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $x_{\text{max}}$  non atteint (alcool + acide carboxylique).

**b.**  $\text{CH}_3\text{-COOCH}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{-COOH}$ ,  $x_{\text{max}}$  atteint (alcool + anhydride d'acide).

**c.**  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ,  $x_{\text{max}}$  atteint (alcool + anhydride d'acide).

**d.**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $x_{\text{max}}$  non atteint (acide carboxylique + alcool).



L'ester est l'éthanoate de butyle.

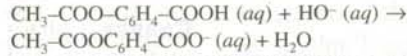
**b.** La première transformation est lente et limitée. La seconde est rapide et totale.

**2. a.**  $v = \frac{m}{p} = 9,1 \text{ mL}$ .

**b.**  $n_{\text{ester}} = 0,075 \text{ mol}$  ;  $\eta = 75 \%$ .

**13 a.** Groupe ester et groupe carboxyle.

**b.** Transformation acido-basique :



**c.** La constante d'équilibre associée a pour valeur :

$K = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}} = 10^{10,5} = 3,2 \times 10^{10}$ .

La transformation est quasi totale : l'avancement maximal est atteint.

**d.** Une réaction d'hydrolyse basique de l'ester vient se superposer à la réaction acido-basique précédente :

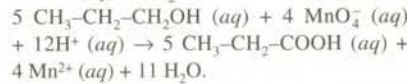
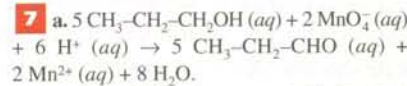


## CHAPITRE 17

**1 a.** Réactifs ; conditions expérimentales. **b.** Primaire ; aldéhyde ; acide carboxylique. **c.** Aldéhyde ; cétone ; alcène. **d.** Réactions ; acido-basique ; carboxyle ; hydrolyse basique ; ester.

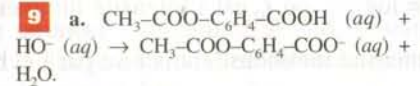
**2 a.** Vrai. **b.** Faux. **c.** Faux. **d.** Faux. **e.** Faux.

**3 a.** Diluée ; à froid ; en ajoutant la soude à l'acide ; par colorimétrie. **b.** Enzymatique. **c.** De sa surface. **d.** Enzymatique.



**b.**  $P = \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$  ;  
 $Q = \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ .

**c.** Dans le protocole A, l'addition progressive de l'oxydant fait qu'il n'est pas en excès. Dans le protocole B, l'addition progressive de l'alcool fait que l'oxydant est toujours en excès.



$K = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}} = 3,2 \times 10^{10} \rightarrow$  transformation quasi totale.

**b.**  $\text{pH}_{\text{eq}} > 7,0$  : le bleu de bromothymol ou la phénolphtaléine peuvent convenir.

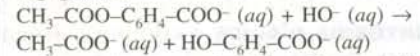
**c.** L'équivalence est atteinte lorsque la quantité de base ajoutée est égale à la quantité d'acide mis en solution.

$n_{\text{HO}^-} = n_{\text{acide}} \rightarrow n_{\text{acide}} = c_b \cdot V_{bE}$

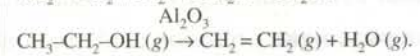
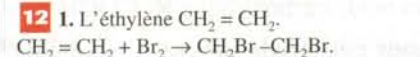
**d.**  $n_{\text{acide}} = 1,75 \times 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow m_{\text{acide}} = 0,315 \text{ g}$ .

**e.**  $304 \text{ mg} \leq m_{\text{acide}} \leq 336 \text{ mg}$  : la valeur trouvée (315 mg) est bien compatible avec l'indication donnée.

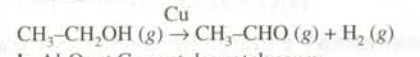
**f.** L'hydrolyse basique de l'ester doit être négligeable :



**g.** Pour éviter tout excès d'ions  $\text{HO}^- (aq)$ , il est préférable d'utiliser le bleu de bromothymol comme indicateur coloré.

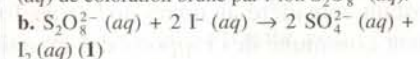


**2. a.** Le produit est un aldéhyde (dérivé carbonyle aux propriétés réductrices) ; c'est l'éthanal  $\text{CH}_3\text{-CHO}$  :



**b.**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Cu sont des catalyseurs.  
**c.** La sélectivité de la catalyse.

**14 a.** L'ion  $\text{I}^- (aq)$  est oxydé en diiode  $\text{I}_2 (aq)$  de coloration brune par l'ion  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} (aq)$ .



**c.** On remplace une transformation lente par une succession de 2 transformations rapides.

**d.** Modifier la quantité de catalyseur.

## A

**ABSORBANCE** : s'exprimant sans unité, elle est définie par :

$A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$  où  $I_0$  est l'intensité lumineuse incidente et  $I$  l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon.

**ACCUMULATEUR** : générateur électrochimique rechargeable.

**ACIDE ACÉTYLSALICYLIQUE (OU ASPIRINE)** : composé de formule  $\text{CH}_3\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  résultant de l'acétylation de l'acide salicylique  $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  par l'anhydride éthanoïque.

**ACIDE** : en théorie de Brønsted, espèce chimique capable de fournir un proton.

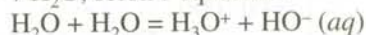
**AGITATION THERMIQUE** : mouvements désordonnés rapides et incessants des entités chimiques (atomes, molécules ou ions) présentes dans un corps.

**ANHYDRIDE D'ACIDE** : composé organique de formule  $\text{R-CO-O-CO-R}$  comportant le groupe caractéristique

$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{-C-O-C-} \end{array}$  résultant de la déshydratation intermoléculaire d'un acide carboxylique  $\text{R-COOH}$ .

**ANODE** : électrode siège de l'oxydation.

**AUTOPROTOLYSE** : réaction acido-basique où l'eau, acide du couple  $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^- (\text{aq})$ , réagit avec l'eau, base du couple  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ , selon l'équation :



**AVANCEMENT** : grandeur notée  $x$ , s'exprimant en moles, permettant de caractériser l'état d'un système chimique au cours de sa transformation. Il peut s'interpréter comme le nombre de fois que la réaction chimique, selon l'équation considérée, se produit entre l'instant initial et l'instant considéré au cours de la transformation. C'est la valeur commune des rapports des quantités de matière de produits apparus ou de réactifs disparus et de leurs nombres stœchiométriques respectifs.

## B

**BASE** : en théorie de Brønsted, espèce chimique capable de capter un proton.

## C

**CATALYSE** : augmentation de la vitesse de réaction par action d'un catalyseur.

**CATALYSE ENZYMATIQUE** : catalyse exercée par une enzyme, protéine présentant un site actif n'accueillant qu'un substrat bien déterminé.

**CATALYSE HÉTÉROGÈNE** : la catalyse est hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans des phases différentes.

**CATALYSE HOMOGÈNE** : la catalyse est homogène lorsque le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase.

**CATALYSEUR** : 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.

**CATHODE** : électrode siège de la réduction.

**CHARGE** : phase du fonctionnement d'un accumulateur où le système chimique subit une transformation forcée (comportement en récepteur).

**CHAUFFAGE À REFLUX** : chauffage à ébullition d'un mélange réactionnel avec condensation des vapeurs émises à l'aide d'un réfrigérant ascendant.

**CHOCs EFFICACES** : chocs suffisamment énergétiques pour rompre les liaisons chimiques des entités considérées.

**CHROMATOGRAPHIE** : technique de séparation d'un mélange de corps chimiques basée sur la différence d'affinité qu'ils présentent vis à vis d'une phase fixe qui les absorbe et d'une phase mobile qui les élue.

**COEFFICIENT D'EXTINCTION MOLAIRE** : coefficient de proportionnalité  $\epsilon$  entre l'absorbance  $A$  d'une solution et le produit de sa concentration molaire par la longueur de solution traversée ( $A = \epsilon lc$ ).

**CONDUCTIVITÉ MOLAIRE IONIQUE** : grandeur caractéristique d'un ion dans une solution ; c'est la constante de proportionnalité entre la conductivité et la concentration de l'ion :

$$\sigma_+ = \lambda_{M^+} \times [M^+ (\text{aq})] \text{ et } \sigma_- = \lambda_{X^-} \times [X^- (\text{aq})]$$

**CONDUCTIVITÉ** : grandeur caractéristique d'une solution ionique. La conductance  $G$ , les caractéristiques  $S$  et  $\ell$  de la cellule conductimétrique et la conductivité  $\sigma$  de la solution sont liées par la relation :  $G = \sigma \frac{S}{\ell}$ .

**CONSTANTE D'ACIDITÉ** : constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'un acide avec l'eau. Si l'équation s'écrit  $\text{HA} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$ , la constante

d'acidité est  $K_A = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$  ; elle est caractéristique du couple  $\text{HA} (\text{aq}) / \text{A}^- (\text{aq})$ .

**CONSTANTE D'ÉQUILIBRE** : valeur que prend le quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système chimique :  $K = Q_{r \text{ éq}}$

**COULEUR COMPLÉMENTAIRE** : deux couleurs sont complémentaires si leur superposition donne du blanc.

**COUPLE OXYDANT/RÉDUCTEUR** : ensemble de deux espèces dérivées d'un même élément qui échangent un ou plusieurs électrons : Oxydant +  $n e^-$  = Réducteur.

**COURBE DE TITRAGE :** la courbe d'un titrage acido-basique est la courbe donnant la variation du pH de la solution titrée en fonction du volume versé de solution titrante.

**COURBE DÉRIVÉE :** courbe donnant la variation de la dérivée de la fonction étudiée en fonction de la même variable ; la courbe représentant  $\frac{dpH}{dv_b}$  est la courbe dérivée de la courbe de titrage  $pH = f(v_b)$ .

**CRITÈRE D'ÉVOLUTION SPONTANÉE :** critère permettant de déterminer dans quel sens évolue un système chimique à partir d'un état donné : c'est le sens pour lequel le quotient de réaction tend vers la valeur de la constante d'équilibre.

## D

**DÉCHARGE :** phase du fonctionnement d'un accumulateur où le système chimique évolue spontanément vers son état d'équilibre (comportement en générateur).

**DEMI-ÉQUATION D'OXYDORÉDUCTION :** équation traduisant le transfert d'électrons entre l'oxydant et le réducteur d'un couple d'oxydoréduction ; elle s'écrit avec le signe =.

**DÉPLACEMENT D'UN ÉQUILIBRE :** passage d'un état d'équilibre donné à un autre état du système résultant de la modification d'un ou de plusieurs de ses paramètres (ajout d'un réactif, élimination d'un produit, modification de la pression ou de la température).

**DISTILLATION :** procédé de séparation d'un mélange de liquides par chauffage du mélange à ébullition ; on la réalise à l'aide d'une colonne Vigreux et d'un réfrigérant descendant.

## E

**ÉLECTROLYSE :** transformation forcée d'oxydoréduction réalisée par apport d'énergie électrique.

**ÉQUIVALENCE :** on est à l'équivalence d'un titrage lorsque les deux réactifs ont été entièrement consommés ; l'équivalence correspond au changement de réactif limitant.

**ESPÈCE PRÉDOMINANTE :** une espèce A est prédominante devant une espèce B si  $[A] > [B]$ .

**ESTER :** composé organique de formule  $R-COOR'$  (avec

$R' \neq H$ ) comportant le groupe caractéristique  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O- \end{array}$  résultant de l'action d'un acide carboxylique  $R-COOH$  sur un alcool  $R'-OH$  avec élimination d'une molécule d'eau.

**ESTÉRIFICATION :** réaction réversible d'un acide carboxylique avec un alcool conduisant à un ester et à de l'eau :



**ÉTAT D'ÉQUILIBRE :** état d'un système chimique ne subissant plus d'évolution macroscopique : dans l'état d'équilibre, les concentrations des différents constituants physico-chimiques demeurent invariables.

**EXTRACTION PAR SOLVANT :** séparation d'une substance contenue dans un mélange à l'aide d'un solvant non miscible dans lequel elle est soluble.

## F

**FACTEURS CINÉTIQUES :** facteurs qui influent sur la durée d'une transformation ; ce sont notamment la température, la concentration initiale des réactifs, l'emploi d'un catalyseur.

**FARADAY :** charge d'une mole d'électrons (en valeur absolue) ;  $1 \mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 96\,500 \text{ C}$ .

**FILTRATION :** opération permettant de séparer un solide d'un liquide à l'aide d'un filtre, matériau poreux qui retient au passage du fluide les particules solides qui s'y trouvent.

**FILTRATION SUR BÜCHNER :** filtration sous vide partiel permettant de séparer un solide d'un liquide.

**FORCE ÉLECTROMOTRICE :** tension à vide aux bornes d'un générateur.

**FRÉQUENCE DES CHOCS :** nombre de chocs entre entités réactives par unité de temps.

## H

**HYDROLYSE D'UN ESTER :** réaction réversible d'un ester avec l'eau conduisant à un acide carboxylique et à un alcool :  $R-COO-R' + H_2O = R-COOH + R'-OH$ .

**HYDROPHILE :** qui présente une affinité pour l'eau et confère une solubilité dans l'eau.

**HYDROPHOBE :** qui ne présente pas d'affinité pour l'eau mais qui présente une affinité pour les corps gras (lipophile).

## I

**IDENTIFICATION :** opération permettant de déterminer l'identité d'un corps chimique par exemple par chromatographie sur couche mince ou par détermination de constantes physiques (point de fusion, point d'ébullition, densité, indice de réfraction...).

**INDICATEUR COLORÉ :** un indicateur coloré acido-basique est constitué par un couple acide/base, noté  $HIn / In^-$ , dont les deux espèces conjuguées ont des couleurs différentes.

## L

**LOI DE BEER-LAMBERT** : elle indique que l'absorbance  $A$  d'une solution est proportionnelle à sa concentration molaire  $c$  :  $A = \epsilon l c$  ;  $l$  : longueur de solution traversée en cm ;  $\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

## M

**MOUVEMENT BROWNIEN** : agitation permanente et désordonnée de petites particules solides en suspension dans un liquide ou un gaz, due à la répartition aléatoire des chocs des molécules du fluide sur ces particules.

## O

**OXYDANT** : espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

## P

**pH** : grandeur sans dimension, définie par la relation :

$$pH = -\log_{10} [H_3O^+]$$

**pH-MÈTRE** : millivoltmètre électronique relié à deux électrodes (éventuellement combinées au sein d'une sonde unique) qui, plongées dans une solution aqueuse, permettent d'en mesurer le pH.

**PILE** : générateur transformant de l'énergie chimique, issue d'une réaction d'oxydoréduction, en énergie électrique.

**$pK_A$**  : opposé du logarithme décimal de la constante d'acidité  $K_A$ .

**POINT D'ÉQUIVALENCE** : point singulier de la courbe de titrage : point d'inflexion autour duquel se produit un saut de pH.

**POLARITÉ D'UNE PILE** : signe des pôles d'une pile : le pôle positif est l'électrode siège d'une réduction et le pôle négatif est l'électrode siège d'une oxydation.

**PONT SALIN** : tube en U rempli d'une solution ionique gélifiée permettant d'assurer la conduction électrique entre deux demi-piles.

**PORTEURS DE CHARGE** : entités assurant la circulation d'un courant électrique : électrons dans un conducteur métallique, ions dans une solution aqueuse.

**PRODUIT IONIQUE** : la constante d'équilibre associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau :  $K_c = [H_3O^+]_{eq} [HO^-]_{eq}$ .

## Q

**QUOTIENT DE RÉACTION** : pour un état donné d'un système chimique, le quotient de réaction associé à la réaction :  $a A (aq) + b B (aq) = c C (aq) + d D (aq)$  est défini par la relation :

$$Q_r = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

## R

**RÉACTIFS** : espèces chimiques qui, mises en présence, sont susceptibles d'entrer en réaction ; ils figurent au premier membre de l'équation de la réaction.

**RÉACTION ACIDO-BASIQUE** : réaction de transfert de protons mettant en jeu deux couples acide/base.

**RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION** : réaction de transfert d'électrons mettant en jeu deux couples oxydant/réducteur.

**RÉACTION RÉVERSIBLE** : réaction pouvant s'effectuer dans les deux sens et conduire à un état d'équilibre.

**RÉDUCTEUR** : espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

**RENDEMENT** : rapport entre la quantité de produit effectivement obtenue et la quantité que l'on obtiendrait si la transformation était totale.

## S

**SAPONIFICATION** : réaction des ions hydroxyde  $HO^- (aq)$  avec un ester conduisant à un alcool et à un ion carboxylate ; cette hydrolyse basique réalisée sur les corps gras (triesters du glycérol et d'acides carboxyliques à longue chaîne) conduit à des savons.

**SAUT DE pH** : brusque variation de pH qui se produit de part et d'autre de l'équivalence lors d'un titrage acido-basique.

**SAVON** : mélange de carboxylates de sodium  $R-COONa$ , à longue chaîne carbonée, obtenus par hydrolyse basique de corps gras.

**SÉLECTIVITÉ D'UN CATALYSEUR** : propriété que présente un catalyseur de favoriser une réaction déterminée parmi plusieurs réactions possibles.

**SPECTROPHOTOMÈTRE** : appareil permettant de déterminer l'intensité lumineuse transmise après traversée d'un échantillon.

**SYNTHÈSE** : préparation d'un composé à partir des corps simples correspondant aux éléments présents dans la molécule (synthèse totale) ou à partir de composés plus simples fournis par l'industrie chimique (hémisynthèse).

**SYSTÈME À L'ÉQUILIBRE** : système chimique stable dont la composition demeure invariable (la valeur du quotient de réaction est alors égale à la valeur de la constante d'équilibre).

**SYSTÈME HORS ÉQUILIBRE** : système chimique pour lequel la valeur du quotient de réaction est différente de la valeur de la constante d'équilibre. En général, un tel système est en évolution.

## T

**TABLEAU D'ÉVOLUTION :** tableau décrivant l'évolution d'un système chimique au cours d'une transformation grâce à l'avancement  $x$ .

**TAUX D'AVANCEMENT FINAL :** rapport de l'avancement final à l'avancement maximal.

**TEMPS DE DEMI-RÉACTION :** durée au bout de laquelle l'avancement  $x$  est égal à la moitié de l'avancement final  $x_f$ .

**TITRAGE :** opération permettant de déterminer la concentration d'une espèce chimique dans une solution; un titrage volumétrique consiste à ajouter progressivement la solution titrante (de concentration connue) à la solution titrée (de concentration inconnue) jusqu'à l'équivalence.

**TITRAGE COLORIMÉTRIQUE :** titrage effectué en présence d'un indicateur coloré dont le changement de couleur permet de déterminer l'équivalence.

**TRANSFORMATION FORCÉE :** évolution d'un système chimique dans le sens opposé au sens spontané.

**TRANSFORMATION LIMITÉE :** transformation à l'issue de laquelle le réactif limitant n'a pas complètement disparu.

**TRANSFORMATION TOTALE :** transformation se déroulant jusqu'à disparition complète du réactif limitant.

## V

**VITESSE VOLUMIQUE DE RÉACTION :** s'exprimant en moles par unité de temps et de volume, elle est définie par

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

## A

Absorbance ..... 70, 73  
 Accumulateur ..... 231, 235  
 Acide acétylsalicylique ..... 287, 308, 309  
 Acide salicylique ..... 217  
 Adsorption ..... 314  
 Agitation thermique ..... 85  
 Anhydride d'acide ..... 250, 285  
 Anode soluble ..... 231  
 Aspirine ..... 287, 294, 317  
 Autoprotolyse ..... 129  
 Avancement maximal ..... 102  
 Avancement ..... 49

## B

Beer-Lambert ..... 71  
 Blocage cinétique ..... 34  
 Bouteille bleue ..... 30  
 Brönsted ..... 97

## C

Catalase ..... 312  
 Catalyse ..... 310, 313  
 Catalyseur ..... 16, 269, 312  
 Charge d'un accumulateur .. 23, 235  
 Chauffage à reflux ..... 271  
 Chocs efficaces ..... 87  
 Chromatographie ..... 8, 317  
 Classe d'un alcool ..... 249  
 Conductance ..... 115  
 Conductimétrie ..... 115  
 Conductivité molaire  
 ionique ..... 115  
 Conductivité ..... 115  
 Constante d'acidité ..... 131  
 Constante d'équilibre ..... 117, 178, 267  
 Corps gras ..... 284, 290, 296  
 Couple acide/base ..... 97  
 Couple oxydant/  
 réducteur ..... 31  
 Courbe de titrage ..... 149  
 Courbe dérivée ..... 150  
 Critère d'évolution  
 spontanée ..... 175, 179, 180,  
 227

## D

Dean et Stark ..... 264  
 Décharge ..... 213, 231  
 Demi-équation  
 acido-basique ..... 97  
 Demi-équation  
 d'oxydoréduction ..... 31  
 Demi-pile ..... 197, 199  
 Désorption ..... 314  
 Détergence ..... 292  
 Diester ..... 257  
 Dioxine ..... 19  
 Dismutation ..... 36, 37, 310, 311

## E

Eau régale ..... 121  
 Électrolyse ..... 228  
 Électrolyseur ..... 228  
 Élimination d'un produit .... 16, 271  
 Enzyme ..... 313, 314, 315  
 Équilibre ..... 102, 254, 265,  
 267  
 Équivalence ..... 51, 150, 154  
 Ester ..... 249  
 Estérification ..... 251, 254  
 Excès d'un réactif ..... 16, 270  
 Extinction molaire ..... 72  
 Extraction par solvant ..... 12

## F

Facteurs cinétiques ..... 35, 54, 89, 307  
 Filtration sur büchner ..... 12  
 Force électromotrice ..... 211  
 Formulation ..... 13  
 Fréquence des chocs ..... 88

## G

Galvanoplastie ..... 232  
 Galvanostégie ..... 232

## H

Hydrolyse basique ..... 289  
 Hydrolyse d'un ester ..... 253, 254  
 Hydrophile ..... 292  
 Hydrophobe ..... 292

## I

Indicateur coloré ..... 137, 139, 143,  
 153, 157

## L

Lipophile ..... 292  
 Liqueur de Fehling ..... 35

## M

Micelle ..... 292  
 Mouvement brownien ..... 85

## O

Oxydoréduction ..... 31

## P

Parachimie ..... 11  
 pH à l'équivalence ..... 151, 155, 158  
 pH de solutions ..... 98, 130, 132  
 Pile ..... 197, 199, 211,  
 212  
 Pile alcaline ..... 215  
 Pile bouton ..... 216  
 Pile Daniell ..... 196

Pile saline ..... 214  
 Pile usée ..... 212  
 pK<sub>A</sub> ..... 131-135  
 Point d'équivalence ..... 151, 155, 157,  
 158  
 Polarité d'une pile ..... 198  
 Pont salin ..... 197  
 Porteurs de charge ..... 198  
 Précipitation ..... 32, 112, 114,  
 124  
 Prédominance ..... 136  
 Produit ionique ..... 129

## Q

Quantité d'électricité ..... 212  
 Quotient de réaction ..... 113, 115, 117,  
 175, 178

## R

Réaction acido-basique ..... 97, 134, 135,  
 175, 180  
 Réaction aux électrodes ..... 198, 214, 215,  
 228  
 Réaction d'oxydoréduction .. 176, 181  
 Recristallisation ..... 13, 288  
 Relargage ..... 291  
 Rendement ..... 15, 252, 269

## S

Saponification ..... 290, 295  
 Saut de pH ..... 150, 154  
 Savon ..... 290, 295  
 Sélectivité d'un catalyseur .. 313  
 Seveso ..... 19  
 Site actif ..... 314  
 Solution hétérogène ..... 114  
 Spectrophotomètre ..... 69, 139  
 Suivi pH-métrique ..... 149, 154  
 Système chimique ..... 49

## T

Taux d'avancement final .... 100, 102, 118,  
 155, 269  
 Teinte sensible ..... 137  
 Titrage ..... 13, 50, 73, 149,  
 158  
 Titrage colorimétrique ..... 152, 156, 161  
 Titrage pH-métrique ..... 147, 160  
 Transformation forcée ..... 227  
 Transformation limitée ..... 14, 100, 266  
 Transformation totale ..... 14, 99, 287,  
 289  
 Trempe ..... 36, 51

## V

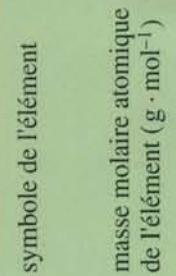
Vitesse volumique  
 de réaction ..... 53  
 Volume à l'équivalence ..... 151

## LES PRINCIPAUX ÉLÉMENTS CHIMIQUES ET LEUR MASSE MOLAIRE ATOMIQUE

Nom	Symbole	Numéro atomique	Masse molaire « atomique » (g · mol <sup>-1</sup> )	Nom	Symbole	Numéro atomique	Masse molaire « atomique » (g · mol <sup>-1</sup> )
Aluminium	Al	13	27	Lithium	Li	3	7
Antimoine	Sb	51	122	Magnésium	Mg	12	24,3
Argent	Ag	47	108	Manganèse	Mn	25	55
Argon	Ar	18	40	Mercure	Hg	80	200,6
Arsenic	As	33	75	Molybdène	Mo	42	96
Azote	N	7	14	Néon	Ne	10	20
Baryum	Ba	56	137,3	Nickel	Ni	28	58,7
Béryllium	Be	4	9	Or	Au	79	197
Bismuth	Bi	83	209	Oxygène	O	8	16
Bore	B	5	11	Palladium	Pd	46	106,4
Brome	Br	35	80	Phosphore	P	15	31
Cadmium	Cd	48	112,4	Platine	Pt	78	195
Calcium	Ca	20	40	Plomb	Pb	82	207
Carbone	C	6	12	Potassium	K	19	39
Césium	Cs	55	133	Radium	Ra	88	226
Chlore	Cl	17	35,5	Radon	Rn	86	222
Chrome	Cr	24	52	Rubidium	Rb	37	85,5
Cobalt	Co	27	59	Silicium	Si	14	28
Cuivre	Cu	29	63,5	Sodium	Na	11	23
Étain	Sn	50	118,7	Soufre	S	16	32
Fer	Fe	26	56	Strontium	Sr	38	87,6
Fluor	F	9	19	Titane	Ti	22	48
Germanium	Ge	32	72,6	Tungstène	W	74	184
Hélium	He	2	4	Uranium	U	92	238
Hydrogène	H	1	1	Vanadium	V	23	51
Iode	I	53	127	Xénon	Xe	54	131,3
Iridium	Ir	77	192	Zinc	Zn	30	65,4
Krypton	Kr	36	84	Zirconium	Zr	40	91,2

# LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES

colonnes périodes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	<sup>1</sup> <sub>1</sub> H hydrogène 1,0																	<sup>4</sup> <sub>2</sub> He hélium 4,0	
2	<sup>7</sup> <sub>3</sub> Li lithium 6,9	<sup>9</sup> <sub>4</sub> Be béryllium 9,0												<sup>12</sup> <sub>6</sub> C carbone 12,0	<sup>14</sup> <sub>7</sub> N azote 14,0	<sup>16</sup> <sub>8</sub> O oxygène 16,0	<sup>19</sup> <sub>9</sub> F fluor 19,0	<sup>20</sup> <sub>10</sub> Ne néon 20,2	
3	<sup>23</sup> <sub>11</sub> Na sodium 23,0	<sup>24</sup> <sub>12</sub> Mg magnésium 24,3												<sup>28</sup> <sub>14</sub> Si silicium 28,1	<sup>31</sup> <sub>15</sub> P phosphore 31,0	<sup>32</sup> <sub>16</sub> S soufre 32,1	<sup>35</sup> <sub>17</sub> Cl chlore 35,5	<sup>40</sup> <sub>18</sub> Ar argon 39,9	
4	<sup>39</sup> <sub>19</sub> K potassium 39,1	<sup>40</sup> <sub>20</sub> Ca calcium 40,1	<sup>45</sup> <sub>21</sub> Sc scandium 45,0	<sup>48</sup> <sub>22</sub> Ti titane 47,9	<sup>51</sup> <sub>23</sub> V vanadium 50,9	<sup>52</sup> <sub>24</sub> Cr chrome 52,0	<sup>55</sup> <sub>25</sub> Mn manganèse 54,9	<sup>56</sup> <sub>26</sub> Fe fer 55,8	<sup>58</sup> <sub>28</sub> Ni nickel 58,7	<sup>59</sup> <sub>27</sub> Co cobalt 58,9	<sup>63</sup> <sub>29</sub> Cu cuivre 63,5	<sup>64</sup> <sub>30</sub> Zn zinc 65,4		<sup>69</sup> <sub>31</sub> Ga gallium 69,7	<sup>74</sup> <sub>32</sub> Ge germanium 72,6	<sup>75</sup> <sub>33</sub> As arsenic 74,9	<sup>80</sup> <sub>34</sub> Se sélénium 79,0	<sup>79</sup> <sub>35</sub> Br brome 79,9	<sup>84</sup> <sub>36</sub> Kr krypton 83,8
5	<sup>85</sup> <sub>37</sub> Rb rubidium 85,5	<sup>88</sup> <sub>38</sub> Sr strontium 87,6	<sup>89</sup> <sub>39</sub> Y yttrium 88,9	<sup>90</sup> <sub>40</sub> Zr zirconium 91,2	<sup>93</sup> <sub>41</sub> Nb niobium 92,9	<sup>98</sup> <sub>42</sub> Mo molybdène 95,9	<sup>98</sup> <sub>43</sub> Tc technétium 98,9	<sup>102</sup> <sub>44</sub> Ru ruthénium 101,1	<sup>106</sup> <sub>46</sub> Pd palladium 106,4	<sup>107</sup> <sub>47</sub> Ag argent 107,9	<sup>114</sup> <sub>48</sub> Cd cadmium 112,4		<sup>115</sup> <sub>49</sub> In indium 114,8	<sup>121</sup> <sub>51</sub> Sb antimoine 121,7	<sup>120</sup> <sub>50</sub> Sn étain 118,7	<sup>127</sup> <sub>53</sub> I iode 126,9	<sup>130</sup> <sub>52</sub> Te tellure 127,6	<sup>129</sup> <sub>54</sub> Xe xénon 131,3	
6	<sup>133</sup> <sub>55</sub> Cs césium 132,9	<sup>138</sup> <sub>56</sub> Ba baryum 137,3	L	<sup>180</sup> <sub>72</sub> Hf hafnium 178,5	<sup>181</sup> <sub>73</sub> Ta tantalé 180,9	<sup>184</sup> <sub>74</sub> W tungstène 183,9	<sup>187</sup> <sub>75</sub> Re rénéium 186,2	<sup>192</sup> <sub>76</sub> Os osmium 192,2	<sup>195</sup> <sub>78</sub> Pt platine 195,1	<sup>197</sup> <sub>79</sub> Au or 197,0	<sup>202</sup> <sub>80</sub> Hg mercure 200,6		<sup>205</sup> <sub>81</sub> Tl thallium 204,4	<sup>208</sup> <sub>82</sub> Pb plomb 207,2	<sup>208</sup> <sub>82</sub> Pb plomb 207,2	<sup>210</sup> <sub>84</sub> Po polonium ~209	<sup>210</sup> <sub>85</sub> At astate ~210	<sup>222</sup> <sub>86</sub> Rn radon ~222	
7	<sup>223</sup> <sub>87</sub> Fr francium ~223	<sup>226</sup> <sub>88</sub> Ra radium 226,0	A	<sup>261</sup> <sub>104</sub> Ku kurchatovium ~261	<sup>262</sup> <sub>105</sub> Ha hahnium ~262	<sup>106</sup> <sub>106</sub> Sg seaborgium ~262	<sup>107</sup> <sub>107</sub> Ns nielsbohrium ~262	<sup>108</sup> <sub>108</sub> Hs hassium ~262	<sup>110</sup> <sub>110</sub> X ~110	<sup>111</sup> <sub>111</sub> X ~111	<sup>112</sup> <sub>112</sub> X ~112		<sup>114</sup> <sub>114</sub> X ~114	<sup>116</sup> <sub>116</sub> X ~116	<sup>118</sup> <sub>118</sub> X ~118	<sup>116</sup> <sub>116</sub> X ~116	<sup>175</sup> <sub>71</sub> Lu lutétium 175,0	<sup>175</sup> <sub>71</sub> Lu lutétium 175,0	



L = Lanthanides : 57 à 71

<sup>139</sup> <sub>57</sub> La lanthane 138,9	<sup>140</sup> <sub>58</sub> Ce cérium 140,1	<sup>141</sup> <sub>59</sub> Pr praseodyme 140,9	<sup>142</sup> <sub>60</sub> Nd néodyme 144,2	<sup>146</sup> <sub>61</sub> Pm prométhium ~145	<sup>152</sup> <sub>62</sub> Sm samarium 150,4	<sup>153</sup> <sub>63</sub> Eu europium 152,0	<sup>158</sup> <sub>64</sub> Gd gadolinium 157,2	<sup>159</sup> <sub>65</sub> Tb terbium 158,9	<sup>164</sup> <sub>66</sub> Dy dysprosium 162,5	<sup>165</sup> <sub>67</sub> Ho holmium 164,9	<sup>166</sup> <sub>68</sub> Er erbium 167,3	<sup>169</sup> <sub>69</sub> Tm thulium 168,9	<sup>174</sup> <sub>70</sub> Yb ytterbium 173,0	<sup>175</sup> <sub>71</sub> Lu lutétium 175,0
--	--	--	---	---	--	--	--	---	--	---	--	---	---	--

A = Actinides : 89 à 103

<sup>227</sup> <sub>89</sub> Ac actinium ~227	<sup>232</sup> <sub>90</sub> Th thorium 232,0	<sup>231</sup> <sub>91</sub> Pa protactinium 231,0	<sup>238</sup> <sub>92</sub> U uranium 238,0	<sup>237</sup> <sub>93</sub> Np néptunium ~237	<sup>244</sup> <sub>94</sub> Pu plutonium ~244	<sup>243</sup> <sub>95</sub> Am américium ~243	<sup>247</sup> <sub>96</sub> Cm curium ~247	<sup>247</sup> <sub>97</sub> Bk berkélium ~247	<sup>251</sup> <sub>98</sub> Cf californium ~251	<sup>254</sup> <sub>99</sub> Es einsteinium ~254	<sup>257</sup> <sub>100</sub> Fm fermium ~257	<sup>258</sup> <sub>101</sub> Md mendélévium ~258	<sup>259</sup> <sub>102</sub> No nobélium ~259	<sup>260</sup> <sub>103</sub> Lr lawrencium ~260
---	---	--	--	--	--	--	---	--	--	--	---	---	--	--

## LES PRINCIPAUX ÉLÉMENTS CHIMIQUES ET LEUR MASSE MOLAIRE ATOMIQUE

Nom	Symbole	Numéro atomique	Masse molaire « atomique » (g · mol <sup>-1</sup> )	Nom	Symbole	Numéro atomique	Masse molaire « atomique » (g · mol <sup>-1</sup> )
Aluminium	Al	13	27	Lithium	Li	3	7
Antimoine	Sb	51	122	Magnésium	Mg	12	24,3
Argent	Ag	47	108	Manganèse	Mn	25	55
Argon	Ar	18	40	Mercure	Hg	80	200,6
Arsenic	As	33	75	Molybdène	Mo	42	96
Azote	N	7	14	Néon	Ne	10	20
Baryum	Ba	56	137,3	Nickel	Ni	28	58,7
Béryllium	Be	4	9	Or	Au	79	197
Bismuth	Bi	83	209	Oxygène	O	8	16
Bore	B	5	11	Palladium	Pd	46	106,4
Brome	Br	35	80	Phosphore	P	15	31
Cadmium	Cd	48	112,4	Platine	Pt	78	195
Calcium	Ca	20	40	Plomb	Pb	82	207
Carbone	C	6	12	Potassium	K	19	39
Césium	Cs	55	133	Radium	Ra	88	226
Chlore	Cl	17	35,5	Radon	Rn	86	222
Chrome	Cr	24	52	Rubidium	Rb	37	85,5
Cobalt	Co	27	59	Silicium	Si	14	28
Cuivre	Cu	29	63,5	Sodium	Na	11	23
Étain	Sn	50	118,7	Soufre	S	16	32
Fer	Fe	26	56	Strontium	Sr	38	87,6
Fluor	F	9	19	Titane	Ti	22	48
Germanium	Ge	32	72,6	Tungstène	W	74	184
Hélium	He	2	4	Uranium	U	92	238
Hydrogène	H	1	1	Vanadium	V	23	51
Iode	I	53	127	Xénon	Xe	54	131,3
Iridium	Ir	77	192	Zinc	Zn	30	65,4
Krypton	Kr	36	84	Zirconium	Zr	40	91,2

## L'ÉTIQUETAGE DES SUBSTANCES DANGEREUSES



• **substance inflammable  
ou très inflammable**

⇒ tenir loin des flammes ;  
toujours refermer le flacon



• **substance explosive**

⇒ éviter les chocs et tenir  
loin des flammes



• **substance comburante**

⇒ tenir loin des substances  
combustibles



• **substance corrosive**

⇒ éviter le contact  
avec la peau et les yeux



• **substance irritante  
ou nocive**

⇒ éviter le contact  
avec la peau et les yeux ;  
ne pas respirer les vapeurs



• **substance toxique**

⇒ éviter le contact  
avec la peau et les yeux ;  
ne pas respirer les vapeurs



• **substance présentant  
un danger écologique**

⇒ ne pas jeter à l'évier  
ou à la poubelle



• **substance radioactive**

⇒ éviter toute exposition

## CONSTANTES ET VALEURS NUMÉRIQUES UTILES

Charge élémentaire .....	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron .....	$m_e = 9,110 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Masse du proton .....	$m_p = 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Masse du neutron .....	$m_n = 1,675 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante d'Avogadro .....	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Volume molaire (conditions usuelles : $P \approx 1,0 \text{ bar}$ ; $\theta \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) .....	$V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$
Volume molaire (conditions normales : $P = 1,013 \text{ bar}$ ; $\theta = 0,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) .....	$V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits .....	$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Produit ionique de l'eau (à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) .....	$K_e = 1,0 \times 10^{-14}$
Valeur du faraday .....	$1 \mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}$

## COUPLES ACIDE/BASE

Nom des couples acide/base	Formule	$K_A$	$\text{p}K_A$
Éthanol/ion éthanolate	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH (aq)/CH}_3\text{—CH}_2\text{O}^- \text{ (aq)}$	$10^{-16}$	16,0
Eau/ion hydroxyde	$\text{H}_2\text{O/HO}^- \text{ (aq)}$	$10^{-14}$	14,0
Ion méthylammonium/méthylamine	$\text{CH}_3\text{—NH}_3^+ \text{ (aq)/CH}_3\text{—NH}_2 \text{ (aq)}$	$1,9 \times 10^{-11}$	10,7
Ion hydrogénocarbonate/ion carbonate	$\text{HCO}_3^- \text{ (aq)/CO}_3^{2-} \text{ (aq)}$	$4,8 \times 10^{-11}$	10,3
Ion ammonium/ammoniac	$\text{NH}_4^+ \text{ (aq)/NH}_3 \text{ (aq)}$	$6,3 \times 10^{-10}$	9,20
Acide hypochloreux/ion hypochlorite	$\text{HClO (aq)/ClO}^- \text{ (aq)}$	$5,0 \times 10^{-8}$	7,30
Dioxyde de carbone/ion hydrogénocarbonate	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O/HCO}_3^- \text{ (aq)}$	$4,5 \times 10^{-7}$	6,35
Acide éthanoïque/ion éthanoate	$\text{CH}_3\text{—COOH (aq)/CH}_3\text{—COO}^- \text{ (aq)}$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
Acide benzoïque/ion benzoate	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH (aq)/C}_6\text{H}_5\text{—COO}^- \text{ (aq)}$	$6,3 \times 10^{-5}$	4,20
Acide méthanoïque/ion méthanoate	$\text{H—COOH (aq)/H—COO}^- \text{ (aq)}$	$1,8 \times 10^{-4}$	3,75
Fluorure d'hydrogène/ion fluorure	$\text{HF (aq)/F}^- \text{ (aq)}$	$6,8 \times 10^{-4}$	3,17
Acide chloroéthanoïque/ion chloroéthanoate	$\text{CH}_2\text{Cl—COOH (aq)/CH}_2\text{Cl—COO}^- \text{ (aq)}$	$1,4 \times 10^{-3}$	2,86
Ion oxonium/eau	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	1,0	0
Acide nitrique/ion nitrate	$\text{HNO}_3 \text{ (aq)/NO}_3^- \text{ (aq)}$	$1,0 \times 10^3$	- 3,0
Chlorure d'hydrogène/ion chlorure	$\text{HCl (aq)/Cl}^- \text{ (aq)}$	$1,0 \times 10^7$	- 7,0

## COUPLES D'OXYDORÉDUCTION

Nom des espèces	Formule
Ion hydrogène en solution/dihydrogène .....	$H^+(aq)/H_2(g)$
Dioxygène/eau .....	$O_2(g)/H_2O(l)$
Cation cuivre (II)/cuivre métal .....	$Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$
Cation zinc (II)/zinc métal .....	$Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$
Cation fer (II)/fer métal .....	$Fe^{2+}(aq)/Fe(s)$
Cation fer (III)/cation fer (II) .....	$Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$
Ion permanganate/cation manganèse (milieu acide) .....	$MnO_4^-(aq)/Mn^{2+}(aq)$
Ion dichromate/cation chrome (III) .....	$Cr_2O_7^{2-}(aq)/Cr^{3+}(aq)$
Ion sulfate/dioxyde de soufre .....	$SO_4^{2-}(aq)/SO_2(aq)$
Diode/ion iodure .....	$I_2(aq)/I^-(aq)$
Ion tétrathionate/ion thiosulfate .....	$S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)$
Ion peroxodisulfate/ion sulfate .....	$S_2O_8^{2-}(aq)/SO_4^{2-}(aq)$
Ion thiosulfate/soufre .....	$S_2O_3^{2-}(aq)/S(s)$
Dioxyde de soufre/ion thiosulfate .....	$SO_2(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)$
Eau oxygénée/eau .....	$H_2O_2(g)/H_2O$
Dioxygène/eau oxygénée .....	$O_2(g)/H_2O_2(aq)$

## INDICATEURS COLORÉS

Indicateur coloré	Couleur de la forme acide	Zone de virage	Couleur de la forme basique
Rouge de métracésol	rouge	1,2 – 2,8	jaune
Héliantine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
Vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu
Rouge de chlorophénol	jaune	4,8 – 6,4	rouge
Rouge de bromophénol	jaune	5,2 – 6,8	rouge
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Rouge neutre	rouge	6,8 – 8,0	jaune
Rouge de crésol	jaune	7,2 – 8,8	rouge
Phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10,0	rouge violacé
Jaune d'alizarine R	jaune	10,0 – 12,1	rouge
Carmin d'indigo	bleu	11,6 – 14,0	jaune

## CONDUCTIVITÉS MOLAIRES IONIQUES (à 25 °C)

Cations	λ (S · m <sup>2</sup> · mol <sup>-1</sup> )	Anions	λ (S · m <sup>2</sup> · mol <sup>-1</sup> )
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	3,5 × 10 <sup>-2</sup>	HO <sup>-</sup> (aq)	2,0 × 10 <sup>-2</sup>
K <sup>+</sup> (aq)	7,4 × 10 <sup>-3</sup>	Br <sup>-</sup> (aq)	7,8 × 10 <sup>-3</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (aq)	7,4 × 10 <sup>-3</sup>	I <sup>-</sup> (aq)	7,7 × 10 <sup>-3</sup>
Ag <sup>+</sup> (aq)	6,2 × 10 <sup>-3</sup>	Cl <sup>-</sup> (aq)	7,6 × 10 <sup>-3</sup>
Ca <sup>2+</sup> (aq)	6,0 × 10 <sup>-3</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	7,1 × 10 <sup>-3</sup>
Na <sup>+</sup> (aq)	5,0 × 10 <sup>-3</sup>	CH <sub>3</sub> —COO <sup>-</sup> (aq)	4,1 × 10 <sup>-3</sup>
Li <sup>+</sup> (aq)	3,9 × 10 <sup>-3</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —COO <sup>-</sup> (aq)	3,2 × 10 <sup>-3</sup>

## FORMULES SEMI-DÉVELOPPÉES EN CHIMIE ORGANIQUE

<p><b>Alcool</b></p> $\text{R} - \text{OH}$ <p>Ex. : CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—OH</p> <p>Éthanol</p>	<p><b>Aldéhyde</b></p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$ <p>Ex. : CH<sub>3</sub>—CHO</p> <p>Éthanal</p>	<p><b>Cétone</b></p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} \\   \\ \text{R}' \end{array}$ <p>Ex. : CH<sub>3</sub>—CO—CH<sub>3</sub></p> <p>Propanone</p>
<p><b>Acide carboxylique</b></p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ <p>Ex. : CH<sub>3</sub>—COOH</p> <p>Acide éthanoïque</p>	<p><b>Ester</b></p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} \\   \\ \text{O} - \text{R}' \end{array}$ <p>Ex. : CH<sub>3</sub>—COO—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></p> <p>Éthanoate d'éthyle</p>	<p><b>Anhydride d'acide</b></p> $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{R} - \text{C} \quad \quad \text{C} - \text{R} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ <p>Ex. : CH<sub>3</sub>—CO—O—OC—CH<sub>3</sub></p> <p>Anhydride éthanoïque</p>



# TOUTE UNE GAMME POUR RÉVISER UTILE

## ASSURER LES BASES



### LES GUIDES

- 2 séries complémentaires
- Cours + exercices
  - Spécial exercices

## RÉVISER RAPIDEMENT



### LES BLOCS-FICHES

L'essentiel  
en fiches détachables

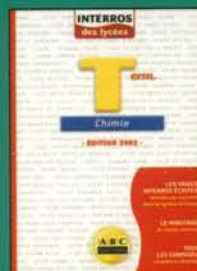
## SE PRÉPARER À L'ÉPREUVE



### LES SUJETS

Toutes les annales du bac,  
avec ou sans corrigés

## LE SANS-FAUTE EN SCIENCES



### LES INTERROS DES LYCÉES

Les vraies interros  
données  
par les professeurs



ISBN 2-09-172067-4



9 782091 720678

28 07 06

27,90



NATHAN