

Aide-mémoire

Chimie

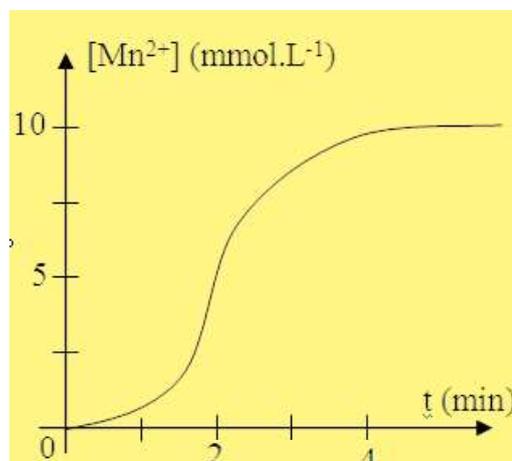
Bac Math

EXERCICE RESOLU

Enoncé

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

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



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

Solution

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

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

– Utiliser correctement la définition de la concentration molaire.

3. a)

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

D'où :

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

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

b)

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

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

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

4.

A l'état final, on a :

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

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

et par suite :

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

L'ESSENTIEL DU COURS

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

Exercice d'entraînement

Énoncé

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

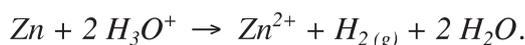
Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

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

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

Solution

- L'équation chimique qui symbolise cette réaction est :



b)

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

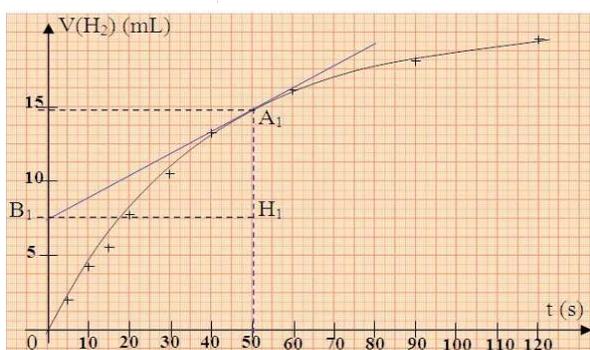
c) D'après le tableau ci-dessus, on a : $x(t) = n(\text{H}_2)(t) = \frac{V(\text{H}_2)(t)}{V_m}$.

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

2) Voir courbe ci-contre.

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

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

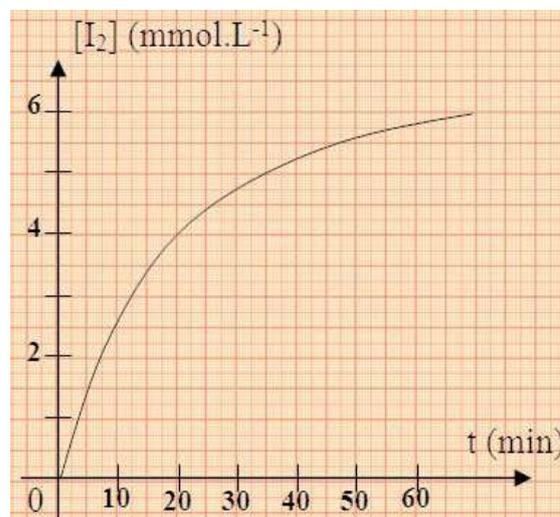


EXERCICE RESOLU

Enoncé

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

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



Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
<p>* Tracer soigneusement la tangente à la courbe au point d'abscisse t donné.</p>	<p>1. L'équation chimique qui symbolise la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate est :</p> $S_2O_8^{2-} + 2 I^- \rightarrow 2 SO_4^{2-} + I_2 ;$ <p>d'où : $x(t) = n(I_2)(t) = [I_2](t) \cdot V$.</p> <p>Or, on a : $v_{\text{vol moy}}(t) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$;</p> <p>d'où : $v_{\text{vol moy}}(t) = \frac{1}{V} \frac{d([I_2] \cdot V)}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt}$</p>

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

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

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

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

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

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

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

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

On lit sur la courbe : $t_1 = 12$ min.

L'ESSENTIEL DU COURS

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

EXERCICE RESOLU

Énoncé

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

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

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

2. À l'aide du dosage du diiode formé à différents instants t par une solution de thiosulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$, il a été possible de tracer la courbe représentant les variations du nombre de moles de H_2O_2 restant en fonction du temps.

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

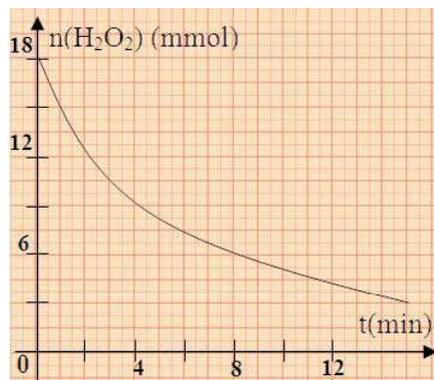
b) Le dosage est réalisé avec des prélèvements, effectués dans le milieu réactionnel, de prises d'essai successives auxquelles on y ajoute de l'eau glacée.

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

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

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

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



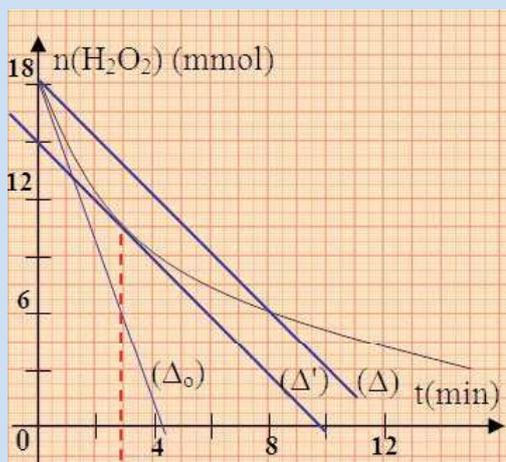
Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION		SOLUTION				
* Pour trouver l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction passer par les deux équations formelles des deux couples rédox mis en jeu.		<p>1. a) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$.</p> <p>b) On peut utiliser comme catalyseur soit les ions Fer(II) Fe^{2+} soit les ions Fer (III) Fe^{3+}.</p> <p>2. a) $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$.</p> <p>b) Les facteurs cinétiques mis en jeu par ajout d'eau glacée sont : la concentration des réactifs (ajout d'eau) et la température (eau glacée).</p> <p>3. a)</p>				
<i>Equation de la réaction</i>		$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$				
<i>Etat du système</i>	<i>Avancement (mmol)</i>	<i>Quantités de matière (mmol)</i>				
à $t_0 = 0$	0	18	-	-	-	$x_0 = 0$
à $t_1 = 8 \text{ min}$	x_1	$6 = 18 - x_1$	-	-	-	$x_1 = 12$

EXERCICE RESOLU

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

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



- $n(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - x$
d'où : $\frac{dx}{dt} = - \frac{dn(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}$

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

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

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

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

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

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

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

L'ESSENTIEL DU COURS

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

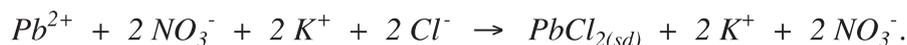
Exercice d'entraînement

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

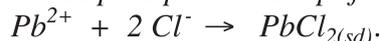
- 1- Ecrire l'équation chimique de la réaction de précipitation.
 - 2- Déterminer les quantités initiales des réactifs et dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique étudié en précisant :
 - a) le réactif limitant ;
 - b) la valeur de l'avancement maximal de la réaction.
 - 3- Déterminer la valeur de l'avancement final de la réaction ainsi que son taux d'avancement final.
 - 4- La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?
- On donne : $M_{PbCl_2} = 278,2 \text{ g.mol}^{-1}$.

Solution

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



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



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

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

La quantité de chlorure de potassium entièrement dissociée est :

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

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

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

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

Comme :

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

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

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

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

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

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

EXERCICE RESOLU

Énoncé

Le salicylate de méthyle $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3$ est utilisé en parfumerie et comme arôme alimentaire sous le nom d'essence de Wintergreen. On le prépare à partir d'acide salicylique et de méthanol. Pour cela on introduit dans un ballon équipé d'un réfrigérant à eau vertical ascendant; 0,20 mol d'acide salicylique, 60 mL de méthanol et 2 mL d'acide sulfurique de concentration égale à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Le mélange est chauffé à reflux pendant une heure et demie environ. A la fin de la réaction, on récupère une masse de 21,0 g d'essence de Wintergreen.

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

Données

Les masses molaires en g.mol^{-1} sont :

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

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

Solution

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

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

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

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

- Appliquer la définition du taux d'avancement final.

on peut écrire :

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

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

d'où :

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

La quantité de méthanol contenu dans un litre est :

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

La quantité de méthanol contenu dans 60 mL est :

$$n_{\text{méthanol}} = \frac{24,69 \times 60}{1000} = 1,48 \text{ mol}.$$

6/ Soit x l'avancement de la réaction. Le tableau descriptif de l'évolution du système est :

Equation chimique		$\text{RCO}_2\text{H} + \text{R}'\text{-OH} \rightleftharpoons \text{RCO}_2\text{R}' + \text{H}_2\text{O}$			
Etat	avancement	$n(\text{RCO}_2\text{H})$	$n(\text{R}'\text{OH})$	$n(\text{RCO}_2\text{R}')$	$n(\text{H}_2\text{O})$
Initial	0	0,20	1,48	0	0
Intermédiaire	x	$0,20 - x$	$1,48 - x$	x	x

7/ La quantité d'ester est :

$$n_{\text{ester}} = \frac{m_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}} = \frac{21}{152} = 0,138 \text{ mol}.$$

Cette quantité de matière est égale à la valeur de l'avancement final $x_f : x_f = 0,138 \text{ mol}$.

8/ Le réactif limitant est l'acide salicylique car :

- la réaction d'estérification se produit mol à mol ;
- la quantité d'acide salicylique est inférieure à celle du méthanol.

A l'équilibre la quantité maximale de l'ester est tel que :

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

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

9/ Le taux d'avancement final est donc égal à :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{0,138}{0,20} = 0,69.$$

L'ESSENTIEL DU COURS

- L'avancement maximal d'une réaction chimique, noté x_{\max} , est la valeur de son avancement final x_f lorsque le réactif limitant a disparu entièrement.
- Pour une réaction totale l'avancement final est égal à l'avancement maximal.
- Pour une réaction limitée l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal.
- Le taux d'avancement final d'une réaction chimique noté τ_f est égal au quotient de son avancement final x_f par son avancement maximal x_{\max} :

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

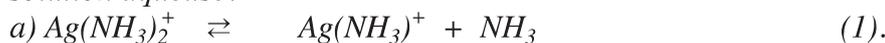
- Un système est dit en état d'équilibre chimique si, en dehors de toute intervention du milieu extérieur, les réactifs et les produits de la réaction sont présents dans le système et leurs quantités de matière ne changent pas.
- Un équilibre chimique est un équilibre dynamique. Pour ce type d'équilibre :

$$v(1)_{\text{moléc}} = v(-1)_{\text{moléc}} \neq 0.$$

Exercice d'entraînement

Énoncé

1/ Donner l'expression de la loi d'action de masse pour les équations chimiques suivantes en solution aqueuse.



2/ Soit l'équation chimique $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3$ (3).

a) Donner l'expression de la loi d'action de masse pour cette réaction et pour la réaction inverse.

b) Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction directe et de la réaction inverse à 25°C sachant qu'à cette température les constantes d'équilibre pour les équations (1) et (2) sont respectivement égales à K_1 et à K_2 telles que $K_1 = 5 \cdot 10^{-4}$ et $K_2 = 1,26 \cdot 10^{-4}$.

Solution

1/ L'expression de la loi d'action de masse pour les équations chimiques (1) et (2) est telle que:

$$a) \Pi_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = K_1 \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

$$b) \Pi_2 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]} = K_2 \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

2/ a) L'expression de la loi d'action de masse pour la réaction chimique (3) est telle que :

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

Pour la réaction inverse $\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ l'expression de la loi d'action de masse est :

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

b) Pour la réaction directe (3), somme des deux équations (1) et (2), on a : $\Pi_3 = \Pi_1 \cdot \Pi_2$; donc, à l'équilibre dynamique, on a :

$$K_3 = K_1 \cdot K_2 = 5 \cdot 10^{-4} \times 1,26 \cdot 10^{-4} = 6,3 \cdot 10^{-8}.$$

Pour la réaction inverse on a : $\Pi_3' = \frac{1}{\Pi_3}$;

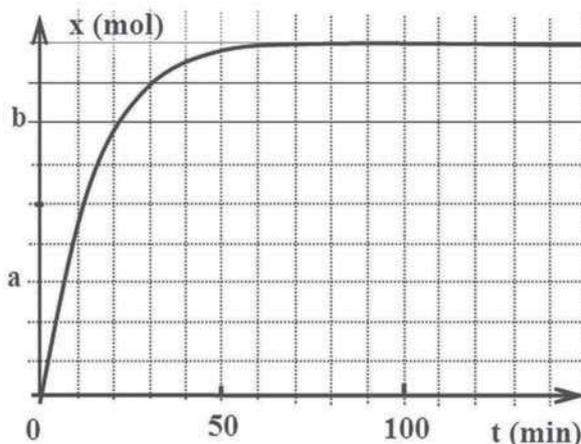
d'où :

$$K_3' = \frac{1}{K_3} = \frac{1}{6,3 \cdot 10^{-8}} = 1,58 \cdot 10^7.$$

EXERCICE RESOLU

Énoncé

A l'origine des dates ($t = 0$), on mélange trois moles de propan-1-ol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ et deux moles d'acide éthanóique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique comme catalyseur. A chaque instant, on détermine la quantité de matière d'acide éthanóique restant dans le mélange. On trace ensuite la courbe qui donne la variation de l'avancement de la réaction au cours du temps (voir figure ci-contre).



- 1/ Écrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
- 2/ Préciser les caractères de cette réaction.
- 3/ Donner l'expression de la loi d'action de masse pour cette réaction sachant que tous les constituants sont dans une même phase.
- 4/ Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
- 5/ Déterminer la composition du mélange à l'équilibre chimique sachant que la constante d'équilibre est égale à 4.
- 6/ Préciser les valeurs de a et b.
- 7/ Calculer le taux d'avancement final de cette réaction à l'équilibre chimique. La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?
- 8/ On considère un système contenant à l'état initial 0,06 mol de propan-1-ol, 4,06 mol d'acide éthanóique, 0,95 mol de l'ester correspondant et 1,45 mol d'eau.
 - a) Quelle est la réaction possible spontanément dans ce système ?
 - b) Donner la nouvelle composition du système à l'équilibre dynamique.

Solution

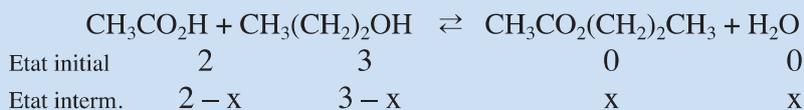
METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION	SOLUTION
- L'équation chimique de la réaction d'estérification est de la forme : $\text{RCO}_2\text{H} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCO}_2\text{R}' + \text{H}_2\text{O}$. - A l'équilibre dynamique la fonction des concentrations est égale à la constante d'équilibre K.	1/ L'équation chimique de la réaction d'estérification est : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. 2/ La réaction d'estérification est lente, athermique, limitée. Elle aboutit à un équilibre dynamique. 3/ L'expression de la loi d'action de masse pour cette réaction est : $K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]}$ à l'équilibre dynamique.

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

- Exploiter toutes les données figurant sur une courbe expérimentale.

- Appliquer la définition du taux d'avancement final.

4/



5/ A l'équilibre dynamique on a :

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

En développant l'expression précédente on obtient l'équation du second degré suivante : $3x_f^2 - 20x_f + 24 = 0$.

La résolution de cette équation donne deux valeurs pour la variable x_f : $x_{1f} = 5,097$ et $x_{2f} = 1,57$.

La valeur de x_1 est à rejeter car elle est supérieure à la quantité du réactif limitant qui est égal à 2.

A l'équilibre dynamique on a donc :

0,43 mol d'acide éthanóique;

1,43 mol de propan-1-ol;

1,57 mol d'ester;

1,57 mol d'eau.

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

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

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

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

D'où : $b = \frac{7 \cdot x_{\max}}{9} = \frac{7 \times 1,57}{9} = 1,221 \text{ mol}$.

7/ Le taux d'avancement final à l'équilibre dynamique est égal à :

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

x_{\max} est l'avancement maximum si la réaction d'estérification était totale.

Comme l'acide éthanóique est le réactif limitant, on a alors :

$$x_{\max} = 2 \text{ mol}$$

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

Soit : $\tau_f = \frac{1,57}{2} = 0,785$. Le taux d'avancement final est inférieur à l'unité : la réaction est limitée.

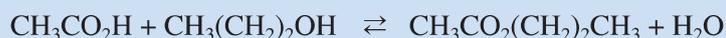
8/

a) Calculons la valeur de la fonction des concentrations Π :

$$\Pi = \frac{0,95 \times 1,45}{0,06 \times 4,06} = 5,65.$$

$\Pi > K$: la réaction inverse est possible spontanément.

b)



Etat initial	4,06	0,06	0,95	1,45
Etat interm.	4,06 + x	0,06 + x	0,95 - x	1,45 - x

A l'équilibre dynamique on a :

$$K = \frac{\frac{(0,95-x)}{V} \cdot \frac{(1,45-x)}{V}}{\frac{(4,06+x)}{V} \cdot \frac{(0,06+x)}{V}} = \frac{(0,95-x)(1,45-x)}{(4,06+x)(0,06+x)} = 4.$$

$$\text{Soit : } 3x^2 + 18,88x - 0,4 = 0.$$

La résolution de cette équation donne deux valeurs pour la variable x : $x_1 = 0,02$ mol et $x_2 = -6,30$ mol.

La valeur de x_2 est à rejeter car elle est négative.

A l'équilibre dynamique on a donc :

4,08 mol d'acide éthanóique;
0,08 mol de propan-1-ol;
0,93 mol d'ester;
1,43 mol d'eau.

- Pour l'équation chimique :



la fonction des concentrations Π est définie par :

$$\Pi = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- Pour un système en équilibre dynamique, la fonction des concentrations Π prend une valeur constante nommée **constante d'équilibre K** qui ne dépend que de la température (la valeur de cette constante ne dépend pas de la composition initiale du système) : **c'est la loi d'action de masse** (qui est une loi expérimentale) :

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

- Pour un système chimique quelconque et à une température donnée, la réaction possible spontanément est celle qui rapproche la valeur de Π à celle K :
 - a) pour que la réaction directe soit possible spontanément, il faut avoir : $\Pi < K$;
 - b) pour que la réaction inverse soit possible spontanément, il faut avoir : $\Pi > K$.
 - c) pour qu'un système soit en équilibre chimique, il faut avoir : $\Pi = K$.

EXERCICE RESOLU

Enoncé

On introduit 0,275 mol de PCl_5 gaz à 167°C dans un récipient de volume fixe égal à 4,75 L. Il se forme à l'équilibre 0,025 mol de dichlore Cl_2 gaz par la réaction endothermique symbolisée par l'équation chimique suivante :



- 1/ Déterminer la valeur du taux d'avancement final τ_f de la réaction. .
- 2/ Dans quels sens se déplace l'équilibre si :
 - a) on comprime le système à température constante ;
 - b) on diminue la température à pression constante.
- 3/ On introduit 0,2 mol de dichlore dans le système en équilibre à 167°C et en maintenant le volume fixe.
 - a) Dans quels sens se déplace l'équilibre ?
 - b) Déterminer la nouvelle composition du système à l'équilibre sachant que la quantité de matière totale du système est égale à 0,478 mol.

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION	SOLUTION																			
<p>- Exprimer la composition du système en utilisant l'avancement de la réaction.</p>	<p>1/ Le tableau descriptif d'évolution du système est :</p> <table border="1" style="margin: 10px auto;"> <thead> <tr> <th>Equation chimique</th> <th colspan="3">$\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$</th> </tr> <tr> <th>Etat</th> <th>Avancement</th> <th>$n(\text{PCl}_5)$</th> <th>$n(\text{PCl}_3)$</th> <th>$n(\text{Cl}_2)$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Initial</td> <td>$x = 0$</td> <td>0,275</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>final</td> <td>x_f</td> <td>$0,275 - x_f$</td> <td>x_f</td> <td>x_f</td> </tr> </tbody> </table> <p>$x_{\max} = 0,275$ mol.</p> <p>Or, $x_f = 0,025$ mol.</p> <p>donc :</p> $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{0,025}{0,275} = 0,091$	Equation chimique	$\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$			Etat	Avancement	$n(\text{PCl}_5)$	$n(\text{PCl}_3)$	$n(\text{Cl}_2)$	Initial	$x = 0$	0,275	0	0	final	x_f	$0,275 - x_f$	x_f	x_f
Equation chimique	$\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$																			
Etat	Avancement	$n(\text{PCl}_5)$	$n(\text{PCl}_3)$	$n(\text{Cl}_2)$																
Initial	$x = 0$	0,275	0	0																
final	x_f	$0,275 - x_f$	x_f	x_f																

- Appliquer la loi de modération relative à la variation de la pression à température constante.

- Appliquer la loi de modération relative à la variation de la température à pression constante.

- Appliquer la loi de modération relative à la variation d'une concentration.

2/

a) La compression est une augmentation de pression. Suite à une augmentation de pression, le système en équilibre dynamique répond par la réaction qui tend à diminuer la pression en diminuant la quantité de matière des gaz ; dans ce cas c'est la réaction inverse.

b) À une diminution de la température, le système répond par la réaction qui tend à augmenter la température soit la réaction exothermique. Comme la réaction étudiée est endothermique le système répond à la perturbation en subissant la réaction inverse.

3/

a) L'addition de Cl_2 gaz à volume constant augmente la concentration du dichlore. Suite à cette perturbation le système en équilibre dynamique répond par la réaction qui tend à diminuer la concentration de Cl_2 soit la réaction inverse.

b)

Equation chimique		$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$		
Etat	Avancement	$n(\text{PCl}_5)$	$n(\text{PCl}_3)$	$n(\text{Cl}_2)$
Initial	$x = 0$	0,25	0,025	$0,025 + 0,2$
final	x_f	$0,25 + x_f$	$0,025 - x_f$	$0,225 - x_f$

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

$$\text{d'où } x_f = 0,022 \text{ mol.}$$

La nouvelle composition du système à l'équilibre est :

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

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

L'ESSENTIEL DU COURS

Si, dans un système initialement en équilibre dynamique, une perturbation fait varier:

- a) soit la température à pression constante pour un système fermé;
- b) soit la pression à température constante pour un système fermé ;
- c) soit la concentration d'une entité chimique à température constante (le système est alors ouvert),

le système subit, en réponse à cette perturbation, la réaction qui tend à modérer la variation de la température, de la pression ou de la concentration.

EXERCICE RESOLU

Énoncé

On considère les couples $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ dont les pK_a sont respectivement égaux à $\text{pK}_{a1} = 3,8$ et $\text{pK}_{a2} = 10,8$.

1/ Écrire l'équation chimique de la réaction acide-base qui met en jeu ces deux couples en plaçant l'entité $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ à gauche.

2/ Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

3/ Comparer la force des acides d'après la valeur des constantes d'acidité.

4/ Comparer la force des bases d'après la valeur des constantes de basicité.

5/ Quelle réaction se produit spontanément dans les systèmes S_1 et S_2 dont la composition est la suivante :

(S_1) : $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+] = [\text{HCO}_2^-] = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2] = [\text{HCO}_2\text{H}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

(S_2) : $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+] = [\text{HCO}_2^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HCO}_2\text{H}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Conclure.

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION	SOLUTION
<p>- A l'équilibre dynamique, on a : $\Pi = K$.</p> <p>- Ecrire l'équation chimique qui permet de définir la constante d'acidité d'un couple acide/base.</p> <p>- Appliquer la loi d'action de masse à cette réaction.</p>	<p>1/ L'équation chimique de la réaction acide-base est :</p> $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{HCO}_2^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HCO}_2\text{H}.$ <p>2/ L'expression de la loi d'action de masse pour cette réaction est :</p> $\Pi = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2][\text{HCO}_2\text{H}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HCO}_2^-]} = K, \text{ à l'équilibre dynamique.}$ <p>En multipliant le numérateur et le dénominateur de la fonction des concentrations Π par $[\text{H}_3\text{O}^+]$ on obtient :</p> $\Pi = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2][\text{HCO}_2\text{H}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = K, \text{ à l'équilibre dynamique.}$ <p>D'autre part considérons les équations chimiques (1) et (2) qui permettent de définir les constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} :</p> $\text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad (1)$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \quad (2)$ <p>En appliquant la loi d'action de masse pour ces réactions, on a :</p> $\Pi_1 = \frac{[\text{HCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_2\text{H}]} = K_{a1} \text{ à l'équilibre dynamique.}$ $\Pi_2 = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]} = K_{a2} \text{ à l'équilibre dynamique.}$

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

En comparant les expressions des fonctions Π , Π_1 et Π_2 on peut écrire :

$$\Pi = \frac{\Pi_2}{\Pi_1} .$$

A l'équilibre dynamique on a également :

$$K = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} .$$

Application numérique : $K = \frac{10^{-10,8}}{10^{-3,8}} = 10^{-7}$.

3/ $pK_{a1} < pK_{a2}$ en conséquence $K_{a1} > K_{a2}$: l'acide méthanoïque HCO_2H est plus fort que l'acide éthylammonium $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$.

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

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

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

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

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

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

Système S_1 :

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

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

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

Système S_2 :

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

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

Exercice d'entraînement

Énoncé

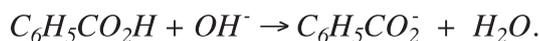
Le dosage de 20 mL d'une solution aqueuse d'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$ de concentration molaire initiale C_A inconnue avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire initiale C_B égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ a donné les résultats suivants :

$V_{\text{Base}} \text{ (mL)}$	0,0	2,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0
pH	2,61	3,27	3,84	4,03	4,20	4,36	4,57	4,80	5,15
$V_{\text{Base}} \text{ (mL)}$	19,0	19,6	19,8	20,2	21,0	22,0	23,0	24,0	25,0
pH	5,48	5,9	6,2	10,7	11,39	11,68	11,84	11,96	12,05

- 1/ Écrire l'équation chimique de la réaction de dosage.
- 2/ Tracer la courbe $\{\text{pH} = f(V_B)\}$ et en déduire le volume de base ajouté au point d'équivalence.
- 3/ Calculer la concentration molaire initiale C_A de l'acide benzoïque.
- 4/ Déterminer la valeur du pK_a du couple $C_6H_5CO_2H / C_6H_5CO_2^-$ et montrer que la réaction de dosage est pratiquement totale.
- 5/ Expliquer pourquoi le pH à l'équivalence est supérieur à 7.

Solution

1/ L'équation chimique de la réaction de dosage est :



2/ La courbe $\text{pH} = f(V_B)$ a l'allure suivante :



Le volume de base ajouté à l'équivalence est : $V_{B,E} = 20 \text{ mL}$

3/ La concentration molaire initiale C_A de l'acide benzoïque est :

$$C_A = \frac{C_B V_{B,E}}{V_A} = \frac{0,1 \times 20 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}.$$

4/ A la demi-équivalence, on a : $\text{pH} = \text{p}K_a$; d'où : $\text{p}K_a = 4,2$.

La constante de la loi d'action de masse K pour la réaction de dosage est :

$$K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{OH}^-][\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-][\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{6,31 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} = 6,31 \cdot 10^9.$$

La valeur de K est très grande, donc la réaction directe de titrage est pratiquement totale.

5/ Le pH de la solution obtenue au point d'équivalence est supérieur à 7 à 25°C; la solution est basique. En effet cette solution est la même que si on avait dissous le sel $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$ dans l'eau dont la dissociation donne l'ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ qui est une base faible (base conjuguée de l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$) et l'ion sodium Na^+ qui est un acide inerte (acide conjugué de la base forte NaOH).

VI- LES SOLUTIONS TAMPONS

Au cours du dosage d'une solution d'acide éthanóïque par une solution d'hydroxyde de sodium nous avons remarqué l'existence sur la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ (**fig.4**) un point d'inflexion à tangente presque parallèle à l'axe des abscisses appelé point de demi-équivalence. En ce point le volume

de base ajouté V_B égal à $\frac{V_{B,E}}{2}$ et le pH est égal au $\text{p}K_a$ du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$:

$$\text{pH} = \text{p}K_a (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,75.$$

Nous avons également montré que la solution obtenue à la demi-équivalence contient de l'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et des ions éthanóate CH_3CO_2^- avec des concentrations molaires égales :

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

En examinant la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ (**fig.7**), on constate que dans un large domaine contenant le point de demi-équivalence, le pH varie peu quand on ajoute des quantités modérées de la solution de soude. Par exemple, quand on passe de 7 mL à 14 mL de solution de soude ajoutée, le pH augmente de 0,1 unité environ par mL de solution de base ajouté.

De même lorsque nous avons réalisé le dosage d'une solution d'ammoniac par une solution d'acide chlorhydrique nous avons constaté que la courbe $\text{pH} = f(V_A)$ (**fig.8**) présente un point d'inflexion à tangente presque parallèle à l'axe des abscisses, pour un volume V_A d'acide ajouté

égal à $\frac{V_{B,E}}{2}$.

Ce point correspond à la demi-équivalence. En ce point les concentrations molaires de NH_3 et de NH_4^+ sont égales :

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$$

et le pH est égal au pK_a du couple NH_4^+/NH_3 :

$$pH = pK_a (NH_4^+ / NH_3) = 9,25.$$

Là aussi, il existe un large domaine contenant le point de demi-équivalence où la pente de la courbe est faible : le pH varie peu quand on ajoute des quantités modérées d'acide fort. Par exemple en passant de 6 à 14 mL de solution d'acide ajoutée, le pH diminue de 0,1 unité environ par mL de solution d'acide ajoutée.

Pour les deux courbes examinées (**fig. 7** et **fig. 8**), la variation de pH est beaucoup plus modérée autour du point de demi-équivalence qu'au début du titrage, ou juste avant ou juste après le point d'équivalence. Toutes ces constatations sont valables pour n'importe quel acide faible et n'importe quelle base faible. Ce type de solution caractérise **les mélanges tampons**.

Un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée dont le pH :

- diminue très faiblement lors de l'addition d'un acide (fort ou faible) en proportion modérée;
 - augmente très légèrement lors de l'addition d'une base (forte ou faible) en proportion modérée ;
 - varie très légèrement suite à une dilution modérée;
- est dit **solution tampon**.

Remarque

Quand les concentrations de l'acide faible et de sa base conjuguée sont assez proches, le pH des solutions tampons est très proche du pK_a du couple Acide_i/Base_i utilisé. Dans le cas particulier où $[Acide_i]$ est égale à $[Base_i]$, le pH est égal au pK_a . En effet, nous avons :

$$pH = pK_a + \log \frac{[Base_i]}{[Acide_i]} = pK_a.$$

Dans les cas les plus simples, une solution tampon est obtenue :

a) soit par le mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée en concentration du même ordre de grandeur;

b) soit par la réaction entre un acide faible et une base forte, en quantités telles que le mélange se situe au voisinage de la demi-équivalence ;

c) soit par la réaction entre une base faible et un acide fort, en quantités telles que le mélange se situe au voisinage de la demi-équivalence.

Préparation d'une solution tampon

Dans un laboratoire nous avons souvent besoin des solutions tampons pour étalonner les pH-mètres avant leur utilisation. Parmi ces solutions nous indiquons les plus utilisées :

a) Solution de pH égal à 4,8 obtenue en mélangeant 50 mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ avec 50 mL d'une solution d'éthanoate de sodium de même concentration.

b) Solution de pH égal à 7,0 obtenue en mélangeant 50 mL d'une solution de dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ avec 29,1 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de même concentration; on ajuste avec de l'eau distillée pour obtenir un volume final de 100 mL.

EXERCICE RESOLU

Enoncé

Pour déterminer la teneur d'un vinaigre commercial en acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, on procède au dosage de 20 mL d'une solution de vinaigre, après l'avoir dilué 100 fois, par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le dosage est suivi par pH-métrie. Les résultats obtenus sont les suivants :

$V_{\text{Base}} \text{ (mL)}$	0,0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	9,0	10,0	11,0	11,5
pH	3,34	3,75	4,04	4,41	4,69	4,96	5,10	5,27	5,49	5,64
$V_{\text{Base}} \text{ (mL)}$	12,0	12,4	12,6	12,8	13,0	13,2	13,4	13,6	14,0	15,0
pH	5,83	6,07	6,25	6,56	8,32	10,08	10,38	10,55	10,77	11,06

- 1/ Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_B)$.
 - 2/ En déduire le volume $V_{B,E}$ de la solution de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence ainsi que le pH à l'équivalence.
 - 3/ Déterminer les coordonnées du point de demi-équivalence et la valeur du pK_a du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$.
 - 4/ Justifier la valeur trouvée pour le pH au point d'équivalence.
 - 5/ Déterminer la concentration molaire de l'acide éthanoïque dans le vinaigre à partir :
 - a) de la valeur du pH initial ;
 - b) du volume $V_{B,E}$ de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence.
 - 6/ Déterminer le degré acétique de la solution de vinaigre avant dilution.
- Le **degré acétique** exprime la masse d'acide éthanoïque dans 100 mL de solution de vinaigre.

Solution

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

EXERCICE RESOLU

- Une réaction acide-base fait intervenir deux couples acide-base.

- Un acide faible est conjugué à une base faible.

- Utiliser la relation entre les concentrations et les volumes de l'acide et de la base valable à l'équivalence.

- Utiliser la définition du degré acétique.

Le pH au point d'équivalence est :

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

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

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

Le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ est donc égal à 4,8.

4/ La solution est basique au point d'équivalence car son pH est supérieur à 7. En effet l'équation chimique de la réaction de dosage est :



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



A l'équivalence on a en solution de l'éthanoate de sodium $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$

et le pH doit être supérieur à 7 à 25°C, car CH_3CO_2^- est une base faible et Na^+ est un ion inerte.

5/ a) Le pH d'une solution d'acide faible de concentration C est égal

$$\text{à : } \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C).$$

Application numérique :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (4,8 - \log C) = 3,34.$$

D'où : $\log C = -1,88$; soit : $C = 0,013 \text{ mol.L}^{-1}$.

b) A l'équivalence, on a :

$$C_A V_A = C_B V_B ;$$

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

Application numérique :

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

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

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

où n représente la quantité d'acide éthanoïque et M sa masse molaire.

Application numérique : $C' = 0,013 \times 60 = 0,78 \text{ g.L}^{-1}$.

La concentration massique de la solution de vinaigre non diluée est :

$$C_1 = C' \times 100 = 78 \text{ g.L}^{-1}.$$

La masse d'acide éthanoïque dans 100 mL de solution de vinaigre non diluée est : $m_1 = 7,8 \text{ g}$.

Le degré acétique de la solution de vinaigre est donc égal à 7,8 %.

L'ESSENTIEL DU COURS

- Dans le cas du dosage d'un acide fort par une base forte le pH à l'équivalence est égal à 7 à 25°C.
- Dans le cas du dosage d'un acide faible par une base forte :
 - le pH à l'équivalence est supérieur à 7 à 25°C ;
 - le pH est égal au pK_a à la demi-équivalence.
- Dans le cas du dosage d'une base faible par un acide fort :
 - le pH à l'équivalence est inférieur à 7 à 25°C ;
 - le pH est égal au pK_a à la demi-équivalence.
- La teinte sensible d'un indicateur coloré de pH est la teinte qu'il prend lorsqu'il est introduit dans une solution de pH appartenant à sa zone de virage.
- Un indicateur coloré est dit convenable à un dosage acide-base si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.
- Un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée dont le pH :
 - diminue très faiblement lors de l'addition d'un acide (fort ou faible) en proportion modérée;
 - augmente très légèrement lors de l'addition d'une base (forte ou faible) en proportion modérée.
 - varie très légèrement suite à une dilution modérée ;est dit solution tampon.

EXERCICE RESOLU

Enoncé

1/ Schématiser, avec toutes les indications utiles, la pile associée à l'équation chimique :



2/ Donner le symbole de la pile étudiée.

3/ **a)** On réalise la pile avec $[\text{Fe}^{2+}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. La mesure de la f.é.m. donne $E = -0,27 \text{ V}$. Préciser la polarité des bornes et le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur.

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

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION

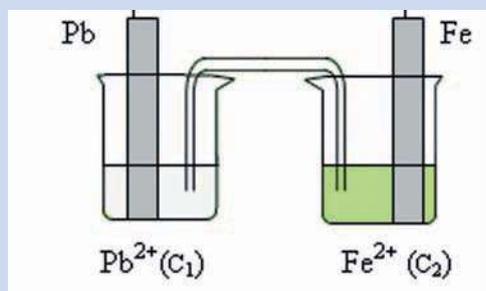
- Les indications utiles qui sont à préciser dans le schéma d'une pile sont : la nature des électrodes, la nature des ions métalliques mis en jeu au cours du fonctionnement de la pile (avec leur concentrations si elles sont données) sans oublier le pont salin.

- Utiliser des traits verticaux pour indiquer la séparation entre les deux phases (métal solide et ions en solution aqueuse) et un double trait vertical pour indiquer la séparation entre les deux demi-piles.

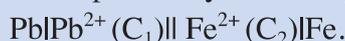
- La f.é.m. mesure la d.d.p aux bornes de la pile en circuit ouvert.
- Une f.é.m. positive indique que la borne positive de la pile est à droite du schéma adopté.

SOLUTION

1/ Les réducteurs sont Pb et Fe. La demi-pile de droite est formée d'une lame de fer plongeant dans une solution contenant Fe^{2+} . La demi-pile de gauche est constituée d'une tige de plomb plongeant dans une solution contenant Pb^{2+} .



2/ La pile est symbolisée par :



3/ **a)** La force électromotrice est définie par :

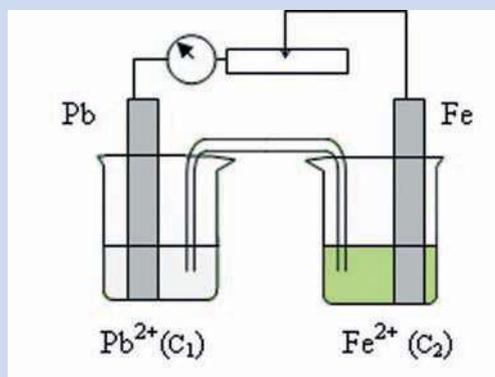
$$E = V_{b,D} - V_{b,G} \text{ en circuit ouvert.}$$

La borne de droite est la borne fer donc :

$$E = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,Fe} - V_{b,Pb}$$

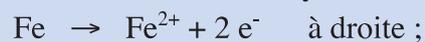
or la f.é.m. E est négative; en conséquence $V_{b,Fe} < V_{b,Pb}$: la borne de gauche (borne plomb) est la borne positive et le courant circule dans le circuit extérieur du plomb vers le fer.

- La polarité des bornes de la pile est liée à la réaction spontanée qui s'y déroule :
si $V_{b,D} - V_{b,G} < 0$ cela veut dire que la réaction inverse de l'équation associée à la pile se produit spontanément.



b) Les électrons circulent dans le circuit extérieur en sens inverse du courant, c'est à dire du fer vers le plomb.
Les transformations qui se produisent dans chaque compartiment sont :

- l'oxydation du fer en ions Fe^{2+} symbolisée par :



- la réduction de Pb^{2+} en plomb symbolisée par :



La transformation qui se produit quand la pile débite est donc la réaction inverse (-3).

Exercice d'entraînement

Énoncé :

1/ La pile formée, à 25°C, par une électrode de cuivre plongeant dans une solution aqueuse d'un sel de cuivre de concentration molaire $C_1 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une électrode d'argent plongeant dans une solution d'un sel d'argent de concentration $C_2 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a une f.é.m E_1 égale à -0,28 V lorsque le métal argent est placé à gauche.

Que représente, pour la pile constituée, la f.é.m E_1 ?

2/ Avec les deux couples redox utilisés dans l'expérience précédente, on constitue la pile symbolisée par : $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{n+} (10^{-4}\text{M}) \parallel \text{Ag}^{n+} (10^{-2}\text{M}) \mid \text{Ag}$.

a- Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.

b- La f.é.m E_2 de la pile, mesurée à 25°C, vaut 0,40 V. Déterminer le degré d'oxydation n de chacun des ions cuivre et argent qui entrent dans la constitution des sels utilisés.

Réponse :

1/

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

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

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

2/

a- L'équation chimique associée à la pile symbolisée par $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{n+} (10^{-4}\text{M}) \parallel \text{Ag}^{n+} (10^{-2}\text{M}) \mid \text{Ag}$ est :



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

Comme le métal cuivre est placé à gauche,

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

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

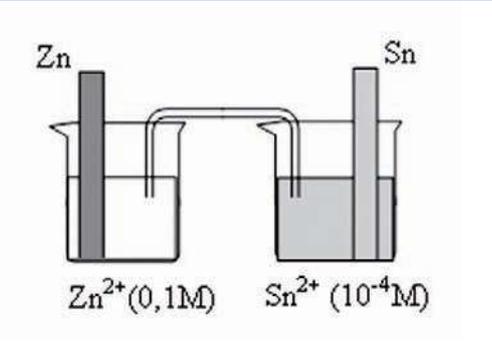
EXERCICE RESOLU

Enoncé

La f.é.m. E de la pile symbolisée par $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}) || \text{Sn}^{2+} (10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}) | \text{Sn}$ est égale à 0,53 V.

- 1/ Schématiser cette pile et écrire l'équation chimique associée.
- 2/ Donner les polarités des bornes et le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur.
- 3/ Calculer la valeur de la f.e.m. normale de la pile.
- 4/ Déduire la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à la pile.
- 5/ Préciser, de deux manières, la réaction qui se produit quand la pile débite du courant.

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION	SOLUTION
<ul style="list-style-type: none"> - Dans le schéma, le réducteur dans la pile doit être placé du même côté que dans le symbole. - Les réducteurs doivent être d'un même coté (gauche ou droite) dans le schéma de la pile et dans l'équation chimique. - Le courant sort toujours par la borne positive de la pile. - Utiliser l'expression de définition de la f.e.m. standard. - Utiliser la relation entre la f.é.m. standard d'une pile et la constante d'équilibre. 	<p>1/</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>L'équation chimique associée est :</p> $\text{Zn} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Sn}.$ <p>2/ $E = V_{b,D} - V_{b,G} = 0,53 \text{ V} \quad E > 0:$</p> <p>le potentiel électrique de la borne de droite est supérieur à celui de la borne de gauche: la borne de droite est la borne positive. Donc le courant circule dans le circuit extérieur de la borne de droite vers la borne de gauche de la pile.</p> <p>3/ $E^\circ = E^\circ_D - E^\circ_G = E^\circ_{\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}.$</p> <p>Les valeurs des potentiels normaux d'électrode sont données dans le tableau 1 :</p> $E^\circ_{\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}} = -0,14 \text{ V} ; E^\circ_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = -0,76 \text{ V}.$ $E^\circ = -0,14 - (-0,76) = -0,14 + 0,76 = 0,62 \text{ V}.$

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

4/ Comme on a : $E^\circ = \frac{0,06}{n} \log K$ on en déduit la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation associée à la pile :

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

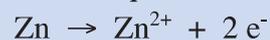
Soit :

$$K = 10^{1,24/0,06} = 4,64 \cdot 10^{20}.$$

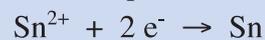
5/ - Premier raisonnement

D'après le signe de E , les électrons circulent dans le circuit extérieur de la borne de gauche vers la borne de droite de la pile.

Dans le compartiment de gauche de la pile, il se produit la transformation qui correspond à une oxydation symbolisée par la demi-équation :



Dans le compartiment de droite de la pile, il se produit la transformation qui correspond à une réduction symbolisée par la demi-équation :



La réaction qui a lieu est donc :



C'est la réaction directe qui se produit spontanément.

- Deuxième raisonnement :

On compare Π à K .

$$\Pi = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = \frac{10^{-1}}{10^{-4}} = 10^3; \quad K = 4,64 \cdot 10^{20}$$

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

EXERCICE RESOLU

Énoncé

Dans les piles boutons à oxyde de manganèse MnO_2 qu'on désigne par (P_1) et à oxyde de mercure HgO qu'on désigne par (P_2), les couples redox mis en jeu sont $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} / \text{Zn}$ et $\text{MnO}_2 / \text{MnOOH}$ dans (P_1) et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} / \text{Zn}$ et HgO / Hg dans (P_2).

1/ Sachant qu'au cours du fonctionnement des piles le zinc en poudre s'oxyde, préciser les constituants du compartiment anodique et ceux du compartiment cathodique de la pile (P_1).

2/ Lequel des deux électrolytes, NH_4Cl ou KOH , est utilisé dans une pile bouton alcaline pour assurer la jonction entre le compartiment anodique et le compartiment cathodique ?

3/ Donner une représentation symbolique de la pile (P_2).

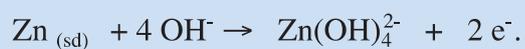
4/ Ecrire les équations des réactions redox qui se produisent dans chacune des piles au cours de leur fonctionnement.

Solution

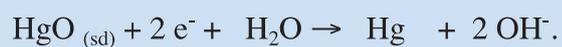
Méthode et Conseils de résolution	Solution
- Le compartiment anodique est là où se produit une oxydation au cours du fonctionnement de la pile.	<p>1/ Les constituants du compartiment anodique de la pile (P_1) sont : Le zinc (Zn) en poudre et le tétrahydroxy de zinc (II) ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$). Les constituants du compartiment cathodique sont : Mélange d'oxyde de manganèse MnO_2 et de carbone graphite tous les deux en poudre et la magnanite MnOOH.</p> <p>2/ Dans les piles alcalines on utilise la potasse KOH comme électrolyte.</p> <p>3/ La pile (P_2) peut être symbolisée par:</p> $\text{Zn} \mid \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \parallel \text{HgO} \mid \text{Hg}.$ <p>4/ Les équations des réactions redox qui se produisent dans chacune des piles au cours de leur fonctionnement sont :</p> <p>Pour la pile (P_1) :</p> <p>A l'anode :</p> $\text{Zn} + 4 \text{OH}^- \rightarrow + 2 \text{e}^-$ <p>A la cathode :</p> $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{MnOOH} + \text{OH}^-.$ <p>La réaction d'oxydoréduction qui se produit quand la pile débite un courant est :</p> $\text{Zn} + 2 \text{OH}^- + 2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2 \text{MnOOH}.$

Pour la pile (P₂) :

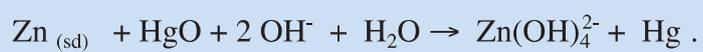
A l'anode :



A la cathode :



La réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite un courant est représentée par l'équation chimique est :



L'ESSENTIEL DU COURS

- L'électrolyte utilisé dans les piles alcalines est une solution d'hydroxyde de potassium gélifiée.
- La pile alcaline à oxyde de manganèse possède une f.é.m. nominale de 1,5 V. Elle est constituée des couples redox $\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}$ et $\text{MnO}_2/\text{MnOOH}$.
- La pile à oxyde d'argent possède une f.é.m. nominale de 1,55 V. Elle est constituée des couples redox $\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}$ et $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$.
- La pile à oxyde de mercure possède une f.é.m. nominale de 1,35 V. Elle est constituée des couples redox $\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}$ et HgO/Hg .