Thermochimie

Chimie
Terminale spécialité

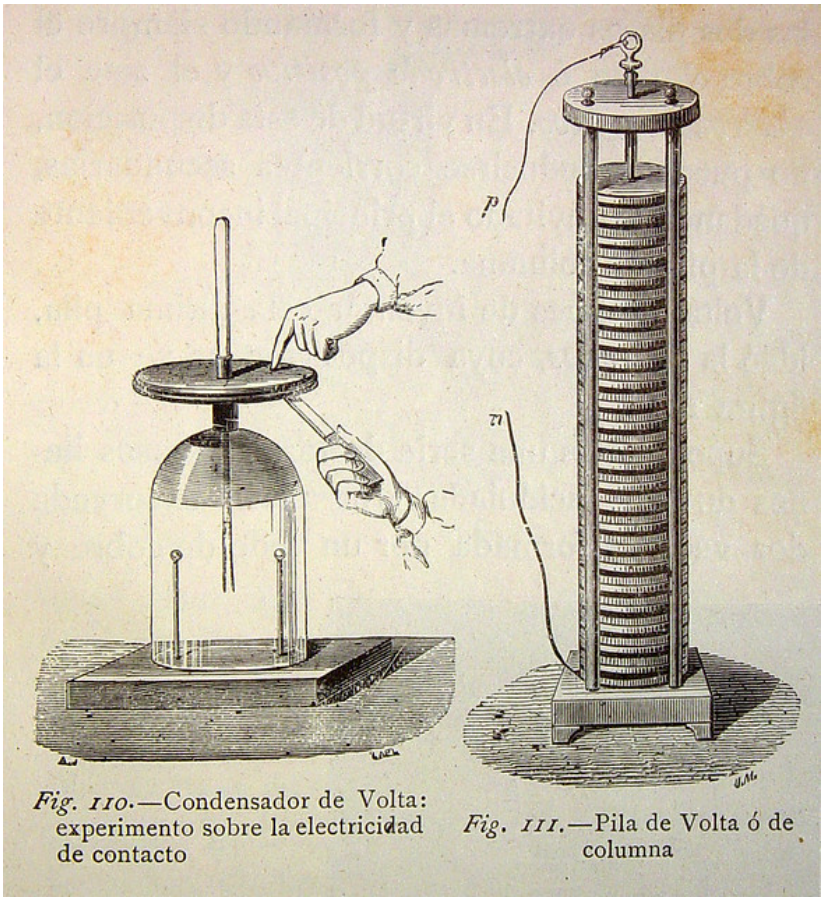


Figure 1: Le condensateur (1782) et la pile (1800) de Volta.

2026 - 2027

Scanne-moi pour travailler avec Socrate Strict 

Une nouvelle conversation pour chaque séance de travail,
en collant le texte de Socrate Strict au début.

Table des matières

Réactions totales et non totales 5
Critère d'évolution spontanée des systèmes chimiques 7
Force des acides et des bases 9
Domaine de prédominance des acides et des bases 11
Indicateurs colorés 13
Solutions tampon 15
Les réactions d'oxydoréduction 17
Les piles 19
Électrolyse 21

Exercices 23
Corrigés des exercices 33

Compte-rendus des séances de Travaux Pratiques 35

Leçon I : Réactions totales et non totales

❑ *Relier transformation non totale et coexistence des réactifs et produits.*
❑ *Déterminer un taux d'avancement final.*

τ "tau"

Le **taux d'avancement final**, noté τ, est un pourcentage qui se calcule par :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

avec :
- x_f l'avancement final réel de la réaction étudiée ;
- x_{max} l'avancement final maximal, en supposant la réaction totale.

Exercice 1 : La dissolution du chlorure de sodium dans l'eau est une réaction totale. On dissout 2,0 g de chlorure de sodium dans $V = 1$ L d'eau distillée.
Q1. Écrire l'équation de la dissolution du solide ionique dans l'eau.
Q2. Déterminer le taux d'avancement final de la dissolution.

Q1 $NaCl(s) \longrightarrow Na^{\oplus}(aq) + Cl^{\ominus}(aq)$ (en solution dans l'eau)

Q2 Réact° totale $\Rightarrow \tau = 100\,\% = \frac{100}{100}$

$\frac{x_f}{x_{max}} = 1 \Rightarrow x_f = x_{max}$

Une **réaction totale** est une réaction pour laquelle l'un des réactifs est limitant : il a disparu dans l'état final, et l'avancement de l'état final (noté x_f) est maximal (noté x_{max}) :

$$x_f = x_{max} \quad \text{et} \quad \tau = 100\ \%$$

L'équation de la réaction s'écrit alors avec une simple flèche :

réactifs $\longrightarrow$ produits

Une transformation chimique est **non totale**, ou **limitée**, ou **équilibrée**, si aucun des réactifs ne disparaît complètement à l'état final. L'état final est alors un état d'équilibre, avec coexistence des réactifs et des produits. On a alors :

$$x_f < x_{max} \quad \text{et} \quad \tau < 100\ \%$$

L'équation de la réaction s'écrit alors avec une double flèche :

réactifs $\rightleftharpoons$ produits

On ne peut pas définir de réactif limitant pour une réaction limitée.

Exercice 2 : On introduit $n_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol d'acide éthanoïque CH_3COOH dans de l'eau distillée de façon à fabriquer un volume $V = 1{,}0$ L de solution. Le pH de cette solution, mesuré à 25 °C, est égal à 3,4. Données : couples CH_3COOH/CH_3COO^- et H_3O^+/H_2O. Déterminer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.

• Calculons τ Par déf $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$
⇒ On fait un tableau d'avancement

•• Equation de la réaction
CH_3COOH CH_3COO^-
H_3O^+ H_2O
$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+$

•• Tableau d'avancement

ETAT	AVCT	$n(CH_3COOH)$	$n(H_2O)$	$n(CH_3COO^-)$	$n(H_3O^+)$
i	0	n_0	EN EXCÈS	0	0
inter	x	$n_0 - x$		x	x
f_{max}	x_{max}	$n_0 - x_{max}$	EN EXCÈS	x_{max}	x_{max}
$f_{réel}$	x_f	$n_0 - x_f$		x_f	x_f

•• Calcul des qtés initiales
$n(CH_3COOH)_i = n_0$

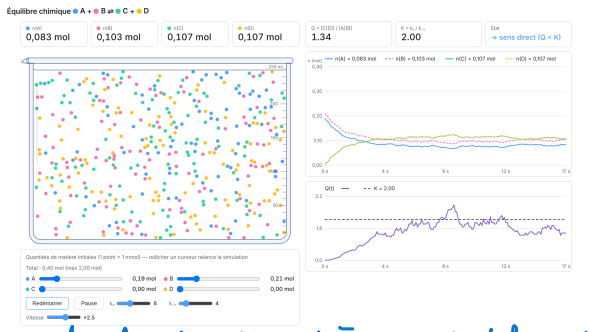
•• x_{max} ? A l'état final maximal, on suppose que l'un des réactifs a disparu. Ici, c'est CH_3COOH donc $n_0 - x_{max} = 0 \Leftrightarrow x_{max} = n_0$

•• x_f ?
On utilise le pH (énoncé)
Par déf $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]_f}{C^\circ}\right)$
et par déf : $[H_3O^+]_f = \frac{n(H_3O^+)_f}{V}$
$= \frac{x_f}{V}$ d'après le tableau d'avancement
donc $pH = -\log\left(\frac{\frac{x_f}{V}}{C^\circ}\right)$
$\Leftrightarrow pH = -\log\left(\frac{x_f}{V \cdot C^\circ}\right)$
$\Leftrightarrow -pH = \log\left(\frac{x_f}{V \cdot C^\circ}\right)$
$\log x = y \Leftrightarrow x = 10^y$
donc $10^{-pH} = \frac{x_f}{V \cdot C^\circ}$
$\Leftrightarrow x_f = V \cdot C^\circ \cdot 10^{-pH}$
donc $\tau = \frac{V \cdot C^\circ \cdot 10^{-pH}}{n_0}$
AN $\tau = \frac{1 \cdot 1\,mol/L \cdot 10^{-3,4}}{10^{-2}}$
$\tau = 0{,}040 = \frac{4}{100} = 4\,\%$

À l'échelle macroscopique, on dit qu'un système chimique est dans un **état d'équilibre chimique** lorsque toutes les grandeurs descriptives du système (avancements, concentrations, pressions...) sont constantes. Cet état d'équilibre est l'état final, auquel on associe l'avancement final noté x_f.

Exercice 3 : On réalise une simulation microscopique↗ d'un système chimique subissant une transformation non totale. Au bout d'un certain temps, indiquer :

- le sens de variation des quantités de matière en réactifs ;
- le sens de variation des quantités de matière en produits ;
- si la réaction s'est terminée.



- Au bout d'un certain, à l'état final réel, les qtés de matière en réactifs sont constantes. De même pour les qtés en produit.
- A l'échelle macroscopique, la réaction a l'air terminé mais à l'échelle microscopique elle a toujours lieu dans les 2 sens.

♡

À l'équilibre chimique, il y a coexistence des réactifs et des produits en quantités constantes :

- L'équilibre chimique est « statique » à l'échelle macroscopique (toutes les grandeurs sont constantes)
- L'équilibre chimique est « dynamique » à l'échelle microscopique : des chocs produisant des réactions inverses ont lieu à chaque instant.

Exercice 4 : L'acide propanoïque un acide faible qui peut se soudre dans l'eau au cours d réaction non totale. Données : ples CH_3CH_2COOH/CH_3CH_2COO H_3O^+/H_2O.

Q1. Écrire l'équation de la réac non totale modélisant la dissolutio l'acide propanoïque dans l'eau.

Q2. Préciser le sens direct et le est indirect, et expliquer pourquoi la dis- tion inverse (sens indirect) peut ane lieu.

xistence des réactifs et des produits en quantités constantes :
statique » à l'échelle macroscopique (toutes les grandeurs sont con-

dynamique » à l'échelle microscopique : des chocs produisant des
à chaque instant.

Acide base base Acide

Q1) $CH_3CH_2COOH + H_2O_{(l)} \underset{\text{indirect}}{\overset{\text{direct}}{\rightleftharpoons}} CH_3CH_2COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

Q2) sens direct : de gauche à droite
sens indirect : de droite à gauche
La réaction inverse peut avoir lieu car la Réaction n'est pas totale, elle peut donc se faire des 2 sens.

La réaction produit 2 espèces qui sont elles-mêmes acide et base => elles peuvent réagir de nouveau dans le sens indirect

Leçon II : Critère d'évolution spontanée des systèmes chimiques

❑ *Déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système.*

Soit l'équation de la réaction limitée suivante :

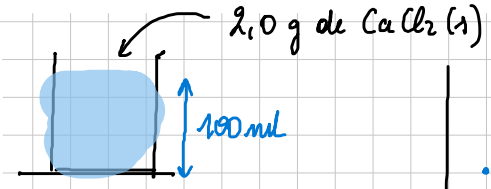
$$a\,\mathrm{A_{(aq)}} + b\,\mathrm{B_{(aq)}} \rightleftharpoons c\,\mathrm{C_{(aq)}} + d\,\mathrm{D_{(aq)}}$$

Le **quotient de réaction** Q_r est le quotient suivant :

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

Si les espèces sont solides ou si c'est le solvant, on met « 1 » à la place des concentrations dans le Q_r. Q_r est sans unité. Si une unité apparaît, on l'enlève en multipliant ou en divisant par $c^\circ = 1$ mol L^{-1}.

Exercice 5 : On dissout totalement une masse $m = 2{,}0$ g de chlorure de calcium $\mathrm{CaCl_2}$ dans 100 mL d'eau. Données : $M(\mathrm{CaCl_2}) = 111{,}0$ g mol^{-1}. Calculer le quotient de réaction de la dissolution du chlorure de calcium dans l'état final.



- Eq. de dissolution : $\mathrm{CaCl_2\,(s)} \rightleftharpoons \mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{Cl^-_{(aq)}}$
- $Q_{r,i} = \frac{[Ca^{2+}]_i^1 \cdot [Cl^-]_i^2}{1 \cdot (c^\circ)^3} = 0$
- Q_r va augmenter jusqu'à atteindre :

$$Q_{r,f} = \frac{[Ca^{2+}]_f \cdot [Cl^-]_f^2}{(c^\circ)^3}$$

- $[Ca^{2+}] = 1 \cdot c = \frac{m}{MV} = \frac{2{,}0}{111 \cdot 100 \cdot 10^{-3}} = 1{,}8 \cdot 10^{-1}$ mol/L
- $[Cl^-] = 2 \cdot c = 3{,}6 \cdot 10^{-1}$ mol/L
- $Q_{r,f} = 1{,}8 \cdot 10^{-1} \cdot (3{,}6 \cdot 10^{-1})^2 = 2{,}3 \cdot 10^{-2}$

♡ Loi d'action de masse de Guldberg et Waage (1879)

À l'équilibre chimique suivant :

$$a\,\mathrm{A_{(aq)}} + b\,\mathrm{B_{(aq)}} \overset{K}{\rightleftharpoons} c\,\mathrm{C_{(aq)}} + d\,\mathrm{D_{(aq)}}$$

est associée une **constante d'équilibre** K, qui ne dépend que de la température. À l'équilibre :

$$Q_{r,\text{éq}} = K$$

♡ Critère d'évolution spontanée

- Le système est à l'équilibre si $Q_r = K$.
- Le système évolue dans le sens direct ($\rightarrow$) si $Q_r < K$.
- Le système évolue dans le sens indirect ($\leftarrow$) si $Q_r > K$.

Exercice 6 : L'acide nitreux $\mathrm{HNO_2}$ réagit avec les ions méthanoate $\mathrm{HCOO^-}$ suivant une transformation acide-base, de constante d'équilibre $K = 4$. Le volume total V vaut 100 mL. On étudie deux états initiaux différents :

- on mélange uniquement de l'acide nitreux avec des ions méthanoate ;
- on mélange 0,20 mol d'ions nitrite $\mathrm{NO_2^-}$, 0,30 mol d'acide méthanoïque HCOOH, 0,10 mol d'acide nitreux et 0,050 mol d'ions méthanoate.

Déterminer le sens d'évolution du système chimique dans chacun des deux cas.

- S'APP -

① Equation de la réaction

$$HNO_2 + HCOO^- \rightleftharpoons NO_2^- + H_2CO_2$$

② $Q_{r,i}$

Par déf : $Q_{r,i} = \frac{[NO_2^-]_i \cdot [H_2CO_2]_i}{[HNO_2]_i \cdot [HCOO^-]_i} = \frac{0 \cdot 0}{[HNO_2]_i \cdot [HCOO^-]_i} = 0$

③ Critère d'évolu° :

D'après le critère d'évolu° spontanée des systèmes chimiques on a $Q_{r,i} < 4$ donc le système évolue dans le sens direct.

Pour le 2° système :

- Par déf : $Q_{r,i} =$

- $[NO_2^\ominus]_i = \dfrac{n(NO_2^\ominus)_i}{V}$

$=$

- $[H_2CO_2]_i =$
- $[NO_2H]_i =$
- $[HCO_2^\ominus]_i =$

Leçon III : Force des acides et des bases

❑ *Associer acide (base) fort(e) et transformation quasi-totale avec l'eau.*
❑ *Associer K_a à l'équation de la réaction correspondante.*

Lorsque l'on introduit un acide ou une base dans l'eau, celui-ci ou celle-ci réagit avec l'eau :
- si la réaction avec l'eau est totale, on dit que l'acide (ou la base) est **fort(e)** ;
- si la réaction avec l'eau n'est pas totale, on dit que l'acide (ou la base) est **faible**.

Exercice 7 :
Q1. L'ion éthanolate $\mathrm{C_2H_5O^-}$ est une base forte. Écrire l'équation de la réaction de l'ion éthanolate avec l'eau.

Q2. L'ion éthanoate $\mathrm{CH_3CO_2^-}$ est une base faible. Écrire l'équation de la réaction de l'ion éthanoate avec l'eau.

Données : couples $\mathrm{C_2H_5OH/C_2H_5O^-}$, $\mathrm{CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-}$ et $\mathrm{H_2O/HO^-}$.

Quand on mélange un acide fort (ou une base forte) dans l'eau, la réaction est exothermique et peut engendrer des projections. On verse toujours l'acide fort dans l'eau, et non l'inverse. On travaille avec blouse, lunettes et gants.

Le pH d'une solution d'acide faible permet de calculer l'avancement final réel :

$$x_f = c^\circ \cdot 10^{-\mathrm{pH}} \cdot V$$

avec :
- $c^\circ = 1$ mol $\mathrm{L^{-1}}$ la concentration standard ;
- V le volume de la solution.

Exercice 8 : On considère une solution d'un acide faible AH, de volume V, dont on a mesuré le pH. On néglige l'autoprotolyse de l'eau. Données : couples $\mathrm{AH/A^-}$ et $\mathrm{H_3O^+/H_2O}$. Établir l'expression de l'avancement final x_f de la réaction de l'acide avec l'eau en fonction de c°, du pH et de V.

On appelle **constante d'acidité** d'un couple acide/base ($\mathrm{AH/A^-}$), et on note K_a, la constante d'équilibre associée à la réaction de l'acide du couple avec l'eau :

$$\mathrm{AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

On a donc :

$$K_a = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\mathrm{A^-}]_{\text{éq}} \cdot [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{AH}]_{\text{éq}} \cdot c^\circ}$$

Exercice 9 : Exprimer la constante d'acidité du couple acide éthanoïque $\mathrm{CH_3COOH}$ / ion éthanoate $\mathrm{CH_3COO^-}$.

Leçon IV : Domaine de prédominance des acides et des bases

❑ *Représenter le diagramme de prédominance d'un couple acide-base.*
❑ *Exploiter un diagramme de prédominance ou de distribution.*
❑ *Associer K_e à l'équation de la réaction correspondante.*

On définit le **pKa** d'un couple acide/base par :

$$\text{pKa} = -\log(K_a)$$

Exercice 10 : Le pKa du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ vaut pKa $= 9{,}2$. Calculer la constante d'acidité K_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

♡ Relation entre le pH et le pKa

À l'équilibre, le pH d'une solution contenant l'acide AH et la base A^- d'un même couple vérifie :

$$\text{pH}_{\text{éq}} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}\right)$$

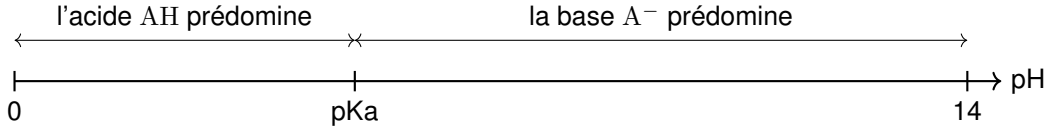
Exercice 11 : On considère une solution contenant, à l'équilibre, l'acide AH et la base A^- d'un même couple, de constante d'acidité K_a. Données : couples AH/A^- et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. Établir la relation entre le pH de la solution, le pKa du couple et les concentrations $[\text{A}^-]_{\text{éq}}$ et $[\text{AH}]_{\text{éq}}$.

Exercice 12 : Une solution contient, en quantités égales, de l'acide acétique et sa base conjuguée, l'ion acétate. Données : couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$; pKa $= 4{,}8$. Calculer le pH de cette solution.

Le **domaine de prédominance** concerne les couples acide/base AH/A^- pour lesquels on observe un équilibre quand l'acide réagit avec l'eau, c'est-à-dire dont le pKa est compris entre 0 et 14. Il permet de connaître la forme qui prédomine dans un couple en fonction du pH :

- pour pH $<$ pKa, c'est l'acide qui prédomine, c'est-à-dire $[\mathrm{AH}] > [\mathrm{A}^-]$;
- pour pH $>$ pKa, c'est la base qui prédomine, c'est-à-dire $[\mathrm{AH}] < [\mathrm{A}^-]$.

Les domaines de prédominance se représentent graphiquement sur un axe orienté en pH :

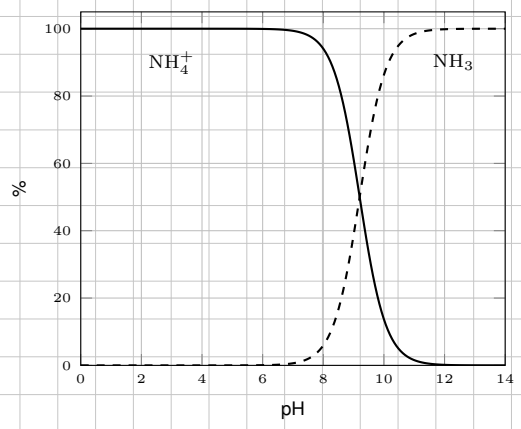


Exercice 13 : Une solution d'acide éthanoïque a un pH égal à 7. Données : couple $\mathrm{CH_3COOH}/\mathrm{CH_3COO^-}$; pKa $= 4{,}8$. Indiquer la liste des espèces contenues dans la solution.

Un **diagramme de distribution** est la représentation graphique, en fonction du pH, des pourcentages de la forme acide et de la forme basique du couple :

$$\frac{[\mathrm{AH}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{AH}]_{\text{éq}} + [\mathrm{A}^-]_{\text{éq}}} = f(\text{pH}) \quad \text{et} \quad \frac{[\mathrm{A}^-]_{\text{éq}}}{[\mathrm{AH}]_{\text{éq}} + [\mathrm{A}^-]_{\text{éq}}} = g(\text{pH})$$

Exercice 14 : On donne ci-contre le diagramme de distribution du couple $\mathrm{NH_4^+}/\mathrm{NH_3}$. Déterminer le diagramme de prédominance et le pKa du couple $\mathrm{NH_4^+}/\mathrm{NH_3}$.



Le **produit ionique de l'eau** est la constante, notée K_e, de l'équilibre :

$$2\,\mathrm{H_2O_{(l)}} \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+_{(aq)}} + \mathrm{HO^-_{(aq)}}$$

c'est-à-dire, à 25 °C :

$$K_e = 10^{-14}$$

Leçon V : Indicateurs colorés

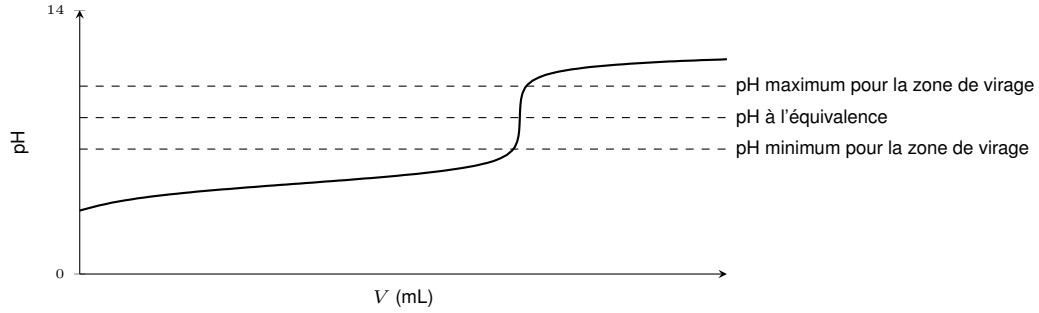
❑ *Justifier le choix d'un indicateur coloré lors d'un titrage.*

Un **indicateur coloré** de pH est un couple acide/base pour lequel l'acide et la base sont de couleurs différentes. La **zone de virage** d'un indicateur coloré correspond à la zone de pH pour laquelle il y a le changement de couleur.
Exemple : le BBT (bleu de bromothymol).

Couleurs du bleu de bromothymol				
Forme acide 1 fuchsia	Zone de virage env. pH 0	Forme acide 2 jaune	Zone de virage pH 6,0 à 7,6	Forme basique bleu

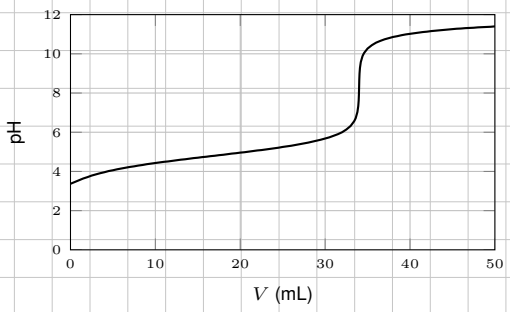


Pour observer un changement de couleur significatif et trouver le volume équivalent lors d'un titrage acide-base, l'indicateur coloré doit être choisi de telle sorte que sa zone de virage soit entièrement contenue dans le saut de pH.

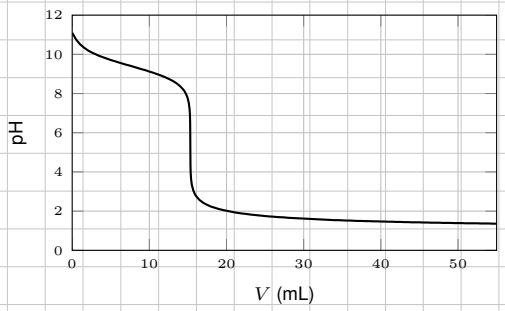


Exercice 15 : On donne ci-contre les courbes pH $= f(V)$ de deux titrages. Indiquer, pour chacun des deux titrages, si le BBT est adapté à son suivi. Justifier.

Titrage 1 :



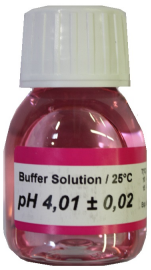
Titrage 2 :



Leçon VI : Solutions tampon

❑ *Citer les propriétés d'une solution tampon.*

Une **solution tampon** est une solution dont le pH varie peu lorsqu'on y ajoute de petites quantités d'acide ou de base. Elle est constituée du mélange d'un acide avec sa base conjuguée.
Les solutions tampon sont par exemple utilisées pour étalonner les pH-mètres.



Un exemple de solution tampon (pH $= 4$)

Exercice 16 : On prépare $V = 100$ mL de solution en mélangeant de l'acide éthanoïque et de l'éthanoate de sodium, de sorte que la solution contienne $n(\mathrm{CH_3COOH}) = 10$ mmol et $n(\mathrm{CH_3COO^-}) = 10$ mmol. On y ajoute $1{,}0$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $1{,}0$ mol $\mathrm{L^{-1}}$, soit $1{,}0$ mmol d'ions oxonium $\mathrm{H_3O^+}$. On compare avec le même ajout dans 100 mL d'eau pure, de pH égal à $7{,}0$; on néglige le volume ajouté devant 100 mL. Données : couples $\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}$ (pKa $= 4{,}8$) et $\mathrm{H_3O^+/H_2O}$.

Q1. Calculer le pH de la solution avant l'ajout d'acide.

Q2. Écrire l'équation de la réaction entre les ions $\mathrm{H_3O^+}$ ajoutés et l'ion éthanoate, puis exprimer sa constante d'équilibre en fonction du pKa. La calculer et en déduire que la réaction peut être considérée comme totale.

Q3. Déterminer les quantités de matière de $\mathrm{CH_3COOH}$ et de $\mathrm{CH_3COO^-}$ après l'ajout, puis calculer le pH de la solution.

Q4. Calculer le pH obtenu après le même ajout dans l'eau pure.

Q5. Comparer les variations de pH dans les deux cas et en déduire une propriété d'une solution tampon.

Leçon VII : Les réactions d'oxydoréduction

❑ *Citer des oxydants et des réducteurs usuels.* ❑ *Justifier le caractère réducteur des métaux du bloc s.*

Une **réaction d'oxydoréduction** est une réaction entre un oxydant et un réducteur : l'oxydant se transforme en réducteur en gagnant les électrons de l'autre réactif, le réducteur, qui se transforme en oxydant.
À chaque oxydant, on peut donc associer un réducteur. On les regroupe par couple : **oxydant/réducteur**.

Méthode pour écrire une équation d'oxydoréduction :

1. Trouver les deux couples oxydant/réducteur qui interviennent dans la transformation.
2. Entourer les deux réactifs.
3. Écrire les deux demi-équations électroniques, en commençant par le réactif entouré dans chaque couple. Les électrons sont notés e^-.
4. Équilibrer les demi-équations à l'aide des espèces $\mathrm{H_2O}$ et H^+ (si milieu acide) ou $\mathrm{H_2O}$ et HO^- (si milieu basique).
5. Faire en sorte que le nombre d'électrons produits et le nombre d'électrons consommés soient égaux en multipliant l'une ou l'autre ou les deux demi-équations par un nombre.
6. Additionner les deux demi-équations de telle sorte à obtenir une équation bilan.

Ne pas faire apparaître les électrons dans l'équation bilan.

Exercice 17 : Lors d'un titrage, on verse une solution de permanganate de potassium dans une solution acidifiée contenant des ions fer II Fe^{2+}. Les ions permanganate $\mathrm{MnO_4^-}$ réagissent avec les ions fer II.
Données : couples $\mathrm{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ et $\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$.
Modéliser la transformation par une équation d'oxydoréduction.

Certaines réactions sont **spontanées**, c'est-à-dire qu'elles se font « naturellement », sans apport d'énergie extérieure, à part le cas échéant une énergie d'activation.
Au contraire, une **réaction forcée** ne peut se faire qu'avec un apport d'énergie extérieure continu : elle se fait dans le sens opposé au sens d'évolution spontanée.

Exercice 18 : Si on place un morceau de fer dans l'eau, il se forme de la rouille (Fe_2O_3) à cause du dioxygène dissous dans l'eau.



Q1. Écrire l'équation de la réaction de formation de la rouille.

Q2. Commenter le caractère forcé ou spontané de la formation de la rouille.

♡

Dans le tableau périodique, les **métaux du bloc s** (deux premières colonnes sauf hydrogène) sont ceux dont la sous-couche de valence est une sous-couche s ; ils sont tous réducteurs.

IA																	VIII
H 1	IIA											IIIB	IVB	VB	VIB		He 2
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12	IIIA	IVA	VA	VIA		VIIIA		IB			Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La * 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	Ac** 89	Unq 104	Unp 105	Unh 106	Uns 107	Uno 108	Une 109									

Exercice 19 : On considère un métal M du bloc s.
Q1. Indiquer le nombre d'électrons de valence de M.

Q2. Écrire la demi-équation électronique correspondant à la perte d'électrons de M, puis établir que ce métal est un réducteur.

Leçon VIII : Les piles

❑ *Modéliser et schématiser le fonctionnement d'une pile.* ❑ *Déterminer la capacité électrique d'une pile.*

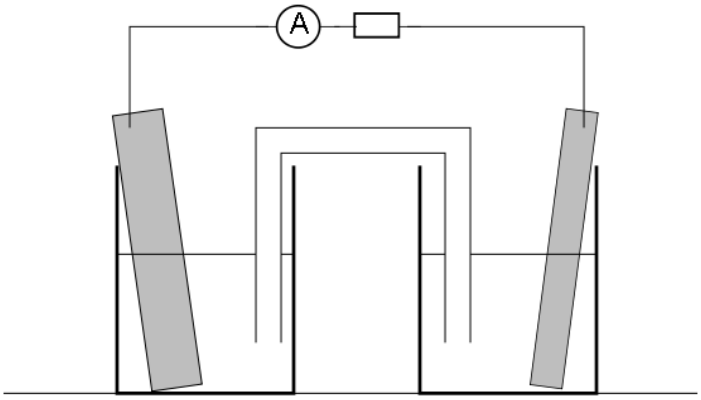
Une **pile électrique** est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie potentielle chimique d'un système chimique constitué d'un oxydant et d'un réducteur en travail électrique récupérable, au cours d'une réaction d'oxydoréduction spontanée.
Pour que le travail électrique soit récupérable par un dipôle récepteur, le transfert d'électrons n'a pas lieu par contact entre les réactifs, mais à travers un fil conducteur reliant les deux électrodes de la pile : on parle de *transfert indirect d'électrons*.

Exercice 20 : En 1800, Volta invente la première pile électrique de l'histoire, à l'aide d'un empilement de plaques de zinc (pôle négatif) et de cuivre (pôle positif) séparées par une couche de tissu imprégné d'eau salée (voir image de couverture).
Données : couples $\mathrm{Zn^{2+}/Zn}$ et $\mathrm{H_2O/H_2}$.

Q1. Écrire les demi-équations électroniques des transformations ayant lieu à chaque électrode de la pile de Volta.

Q2. Expliquer pourquoi cette technologie a été abandonnée.

Une **pile à compartiments séparés** est constituée par deux **demi-piles** séparées par un **pont salin**.



Chaque demi-pile est constituée d'un couple oxydant/réducteur :

- à l'**anode**, lieu de l'oxydation, des électrons sont produits :

$$\text{Réd}_1 \longrightarrow \text{électrons} + \text{Ox}_1$$

- à la **cathode**, lieu de la réduction, des électrons sont consommés :

$$\text{Ox}_2 + \text{électrons} \longrightarrow \text{Réd}_2$$

Pendant le fonctionnement de la pile, $Q_r < K$. Le transfert d'électrons entre anode et cathode est spontané et modélisé par un courant d'intensité I. Dans le pont salin (constitué d'ions spectateurs en solution), un courant d'ions apparaît.
⚠ Le courant I est représenté dans le sens contraire du sens réel de déplacement des électrons.

Quand la pile est **usée** le système chimique a atteint son état final :

$$Q_r = K$$

Exercice 21 : Un modèle de pile Daniell est constitué de deux demi-piles :

- l'une avec une électrode en cuivre qui plonge dans une solution de sulfate de cuivre de concentration $c_1 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} ;
- l'autre avec une électrode en zinc qui plonge dans une solution de sulfate de zinc de concentration $c_2 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}.

La pile fonctionne pendant 24 h. On remarque que l'électrode de zinc est en partie consommée. De plus, un dépôt apparaît sur l'électrode de cuivre. Le pont salin est une solution de nitrate de potassium (NO_3^- ; K^+). Données : couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn ; constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement de la pile Daniell : $K = 10^{37}$.

Q1. Schématiser la pile.

Q2. Déterminer le sens d'évolution spontanée du système chimique constitué par la pile Daniell dans son état initial.

On suppose que la pile produit un courant I constant tout au long de son fonctionnement. La **capacité** Q d'une pile correspond à la charge totale des électrons qui sont susceptibles de circuler pendant sa durée de vie totale Δt :

$$Q = I \cdot \Delta t$$

Dans le SI, son unité est le coulomb (symbole C).
La charge totale qui circule s'exprime aussi en fonction de la quantité de matière d'électrons échangés à l'aide de la **constante de Faraday** F, correspondant à la charge d'une mole d'électrons :

$$Q = n_{\text{électrons échangés}} \cdot F$$

La constante de Faraday s'exprime à l'aide de la constante d'Avogadro selon :

$$F = N_A \cdot e$$

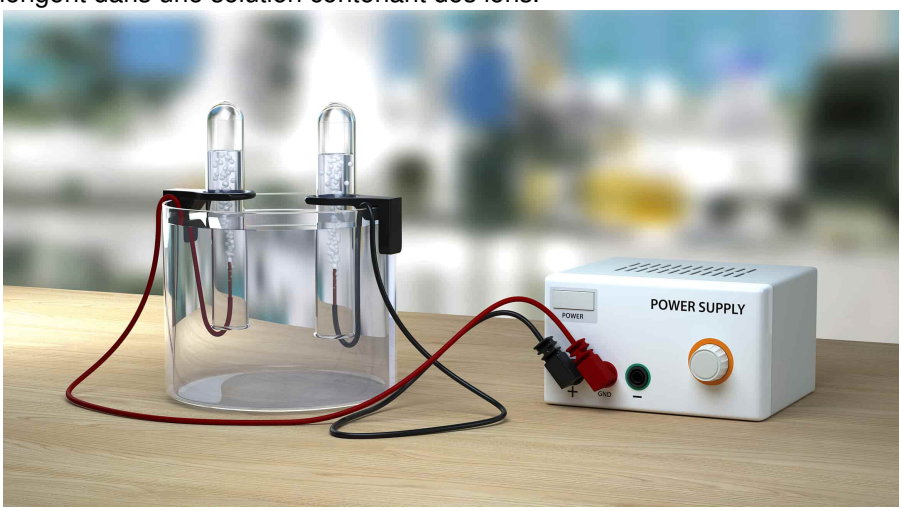
avec $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C la charge élémentaire.
⚠ Ne pas confondre Q, capacité de la pile, et Q_r, le quotient de réaction.

Exercice 22 : La pile Daniell de l'exercice précédent produit un courant d'intensité $I = 0{,}01$ A pendant 24 h. Calculer la charge électrique débitée par la pile Daniell, en mA·h puis en C.

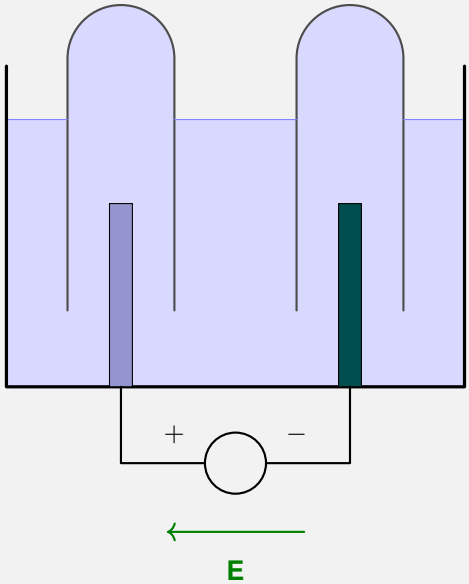
Leçon IX : Électrolyse

❑ *Modéliser les transferts d'électrons aux électrodes.*
❑ *Déterminer les variations de quantité de matière lors d'une électrolyse.*

Certaines transformations chimiques d'oxydoréduction peuvent être « forcées » à l'aide d'un générateur extérieur qui impose le sens du courant au système. Le système chimique considéré va alors s'éloigner de l'état d'équilibre. Le dispositif expérimental utilisé s'appelle un **électrolyseur** : un générateur alimente deux électrodes qui plongent dans une solution contenant des ions.



Exercice 23 : Deux électrodes métalliques plongent dans de l'eau acidifiée.



Données : couples H^+/H_2 et O_2/H_2O.

Q1. Compléter le schéma en indiquant le sens des électrons et du courant, ainsi que le sens de déplacement des ions dans la solution.

Q2. Écrire la demi-équation électronique de la transformation ayant lieu à chaque électrode.

Q3. En déduire la nature des gaz formés à chaque électrode.

On peut calculer la charge électrique qui circule en utilisant la constante de Faraday, notée F : c'est la charge électrique d'une mole d'électrons.

♡ Charge électrique circulant dans un électrolyseur

En supposant un courant I constant circulant pendant la durée Δt, on a :

$$I = \frac{Q}{\Delta t}$$

En utilisant la constante de Faraday F, on a :

$$Q = n(\mathrm{e}^-)_{\text{qui ont circulé}} \cdot F$$

avec $n(\mathrm{e}^-)_{\text{qui ont circulé}}$ la quantité de matière d'électrons qui ont circulé dans le circuit.

$F = 96\,500$ C mol^{-1}

Exercice 24 : Dans l'expérience précédente, un courant d'intensité $I = 400$ mA a circulé pendant 30 min. Données : $V_m = 24$ L mol^{-1}.

Q1. Calculer la quantité de matière d'électrons qui a circulé.

Q2. En déduire le volume de chacun des gaz produits par l'électrolyse.

Exercices

Exercice 25 : LA PLUIE D'OR

L'expérience de la "pluie d'or"↗ est une expérience célèbre de chimie, interdite au lycée à cause de la toxicité de l'élément Plomb. Les ions iodure $\mathrm{I}^-_{(\mathrm{aq})}$ et plomb (II) $\mathrm{Pb}^{2+}_{(\mathrm{aq})}$ réagissent pour former de l'iodure de plomb $\mathrm{PbI}_{2(\mathrm{s})}$. La transformation est modélisée par deux réactions opposées. L'équation s'écrit :

$$\mathrm{Pb}^{2+}_{(\mathrm{aq})} + 2\,\mathrm{I}^-_{(\mathrm{aq})} \rightleftharpoons \mathrm{PbI}_{2(\mathrm{s})}$$

À 25 °C, la constante d'équilibre est $K(25\ ^\circ\mathrm{C}) = 7{,}4 \times 10^7$.
On dissout totalement dans de l'eau distillée une masse $m_1 = 5{,}0$ g d'iodure de potassium $\mathrm{KI}_{(\mathrm{s})}$ et une masse $m_2 = 5{,}0$ g de nitrate de plomb $\mathrm{Pb(NO_3)}_{2(\mathrm{s})}$. Le volume de la solution est $V = 50{,}0$ mL.
Q1. Déterminer s'il se forme des cristaux d'iodure de plomb.

Q2. Lorsque le système n'évolue plus : $[\mathrm{Pb}^{2+}]_{\text{final}} = 1{,}5 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} et $[\mathrm{I}^-]_{\text{final}} = 3{,}0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}.
Calculer le taux d'avancement final et le quotient de réaction $Q_{r,A}$ à l'état final A. Conclure.

Q3. a. Le mélange réactionnel (décrit en Q2) est alors plongé dans un bain-marie thermostaté à 70 °C (état B). Indiquer la valeur du quotient de réaction $Q_{r,B}$ à 70 °C avant toute nouvelle transformation.
b. La solution devient alors limpide. D'après cette observation, à 70 °C, comparer $Q_{r,B}$ à la constante d'équilibre $K(70\ ^\circ\mathrm{C})$.
c. En déduire l'influence de la température sur la constante d'équilibre K de cette réaction.

Q4. La solution limpide est refroidie dans un bain de glace. Quand la solution change d'aspect, après agitation, une « pluie d'or » apparaît. Proposer une explication à la formation des cristaux d'iodure de plomb $\mathrm{PbI}_{2(\mathrm{s})}$.



Q5. La solution est ensuite filtrée. Une pointe de spatule de nitrate de plomb est ajoutée au filtrat. À l'aide du quotient de réaction, discuter du sens d'évolution du système.

Données : $M(\mathrm{Pb(NO_3)_2}) = 331$ g mol^{-1} ; $M(\mathrm{KI}) = 166$ g mol^{-1}.

Exercice 26 : DU VINAIGRE POUR NETTOYER DES PLAQUES DE CUISSON

Pour nettoyer une plaque de cuisson électrique encrassée, une méthode consiste à déposer, avant de frotter, de l'hydrogénocarbonate de sodium solide (vendu sous le nom de bicarbonate de soude) tout autour des plaques électriques puis à verser du vinaigre ménager.

D'après www.delcourt.fr



Dans cet exercice, on étudie la composition d'un vinaigre ménager, puis la cinétique de sa transformation chimique avec de l'hydrogénocarbonate de sodium.

Nom du produit	Vinaigre ménager 14°
Masse volumique ρ	1,0 g mL^{-1}
pH	2,2

D'après http://langle.fr/fiches-securites/6427-test

Figure 1. Fiche sécurité du vinaigre ménager 14°

Données :

- masses molaires atomiques en g mol^{-1} : $M(\mathrm{H}) = 1{,}00$; $M(\mathrm{C}) = 12{,}0$; $M(\mathrm{O}) = 16{,}0$;
- pKa du couple acide éthanoïque / ion éthanoate : pKa $= 4{,}76$;
- couples acide-base : $\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}$, $\mathrm{H_3O^+/H_2O}$ et $\mathrm{H_2O/HO^-}$.

1. Étude de quelques propriétés acido-basiques de l'acide éthanoïque

Le vinaigre ménager est une solution aqueuse d'acide éthanoïque de formule $\mathrm{CH_3COOH}$. Dans cette partie on souhaite vérifier que l'acide éthanoïque est bien un acide faible dans l'eau.

Q1. Indiquer l'espèce majoritaire du couple de l'acide éthanoïque présente dans un vinaigre ménager 14°. Justifier.

Le pH d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration $5{,}0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} est de 3,5.

Q2. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique entre l'acide éthanoïque et l'eau.

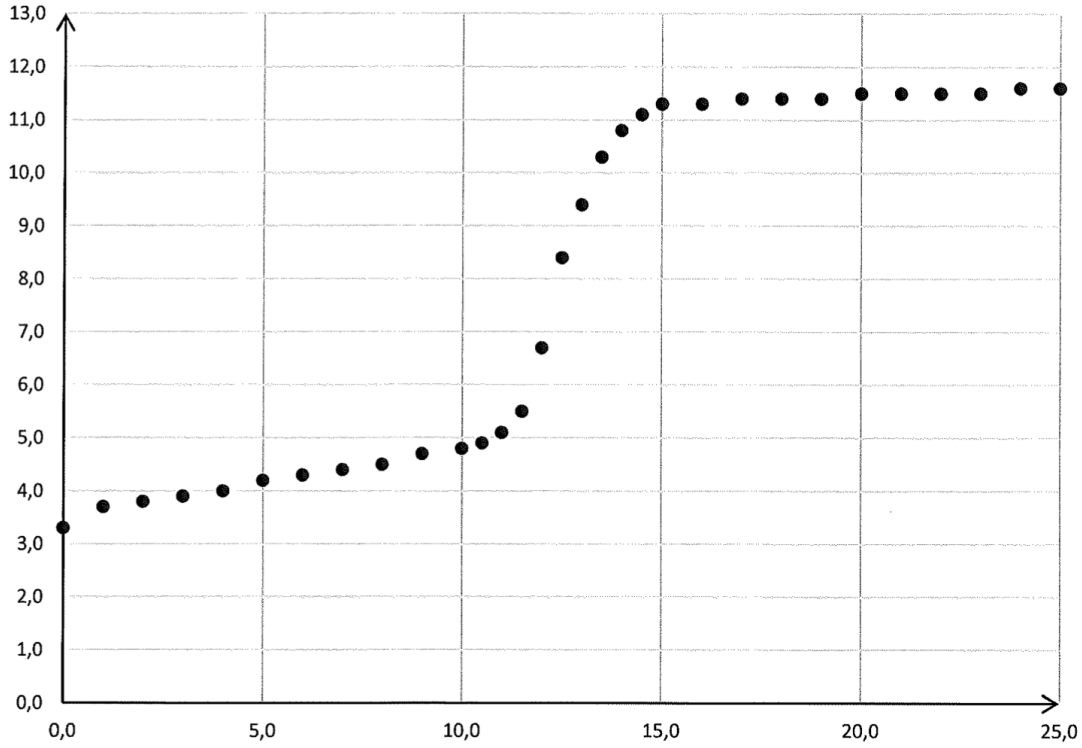
Q3. En utilisant la valeur du pH de la solution, montrer que le taux d'avancement final τ de cette réaction est de l'ordre de 6 %. Commenter ce résultat quant à la force de l'acide éthanoïque dans l'eau.

2. Dosage par titrage du vinaigre ménager 14°

Le degré d'acidité d'un vinaigre ménager est égal au titre massique, exprimé en pourcentage, en acide éthanoïque de ce vinaigre.

On réalise le titrage d'un volume de $10{,}0$ mL d'une solution de vinaigre ménager 14° dilué 100 fois par une solution aqueuse titrante d'hydroxyde de sodium de concentration $2{,}00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}. Le suivi est effectué à l'aide d'un pH-mètre et permet de tracer la courbe représentant le pH en fonction du volume V de solution titrante versée. Cette courbe figure sur l'annexe 1 ci-dessous.

ANNEXE 1 À RENDRE AVEC LA COPIE



Indicateur coloré	Teinte de la forme acide	Zone de virage	Teinte de la forme basique
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8 – 5,4	Bleu
Rouge de crésol	Jaune	7,8 – 8,8	Rouge
Rouge d'alizarine	Violet	10,0 – 12,0	Jaune
Carmin d'indigo	Bleu	11,6 – 14,0	Jaune

Figure 2. Indicateurs colorés acido-basiques

Q4. Écrire l'équation de la réaction support du titrage de l'acide éthanoïque par l'hydroxyde de sodium.

Q5. Déterminer, en réalisant une construction sur l'annexe 1, le volume V_E de solution aqueuse titrante d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence du titrage.

Q6. Expliquer quel aurait été l'indicateur coloré le plus adapté, parmi ceux fournis sur la figure 2, pour réaliser ce titrage par colorimétrie.

Q7. Après avoir exploité le titrage pour déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière de la solution diluée 100 fois, calculer le titre massique du vinaigre ménager étudié. Commenter le résultat.

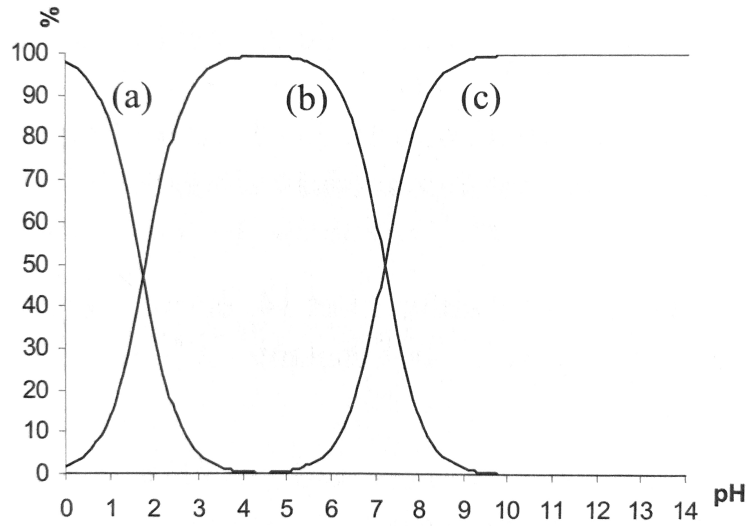
Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

Exercice 27 : pH DE SOLUTIONS D'ACIDE DE PLUS EN PLUS DILUÉES

Données : pKa$(\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}) = 4{,}8$.
On notera h la concentration finale en ions oxonium.
Calculer le pH d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $c = 0{,}01$ mol $\mathrm{L^{-1}}$, puis $c = 0{,}001$ mol $\mathrm{L^{-1}}$, puis $c = 0{,}000\,1$ mol $\mathrm{L^{-1}}$.

Exercice 28 : DIAGRAMME DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE SULFUREUX

On donne ci-dessous le diagramme de distribution de l'acide sulfureux (H_2SO_3) :



Q1. Attribuer les courbes (a), (b) et (c) aux espèces acido-basiques de l'acide sulfureux, en justifiant.

Q2. Déterminer les valeurs des constantes d'acidité successives des couples acido-basiques de l'acide sulfureux, et écrire les équilibres chimiques correspondants.

Q3. Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de l'acide sulfureux.

Q4. On considère une solution de pH $= 3$ telle que la concentration totale en espèces soufrées soit égale à $c_{tot} = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}. Déterminer la composition du système chimique.

Exercice 29 : L'ARBRE DE DIANE



L'arbre de Diane, aussi appelé arbre philosophique, est en chimie une végétation d'argent. Il est obtenu en plaçant un fil de cuivre (Cu) dans une solution contenant l'ion argent Ag^{+}.
Données : couples $\mathrm{Cu}^{2+}/\mathrm{Cu}$ et $\mathrm{Ag}^{+}/\mathrm{Ag}$.

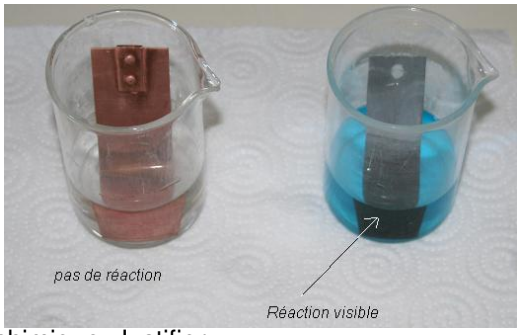
Q1. Écrire l'équation de la réaction qui modélise la formation de l'arbre de Diane.

Q2. Indiquer le caractère spontané ou forcé de cette transformation.

Q3. Indiquer si le transfert d'électrons est direct ou indirect. Justifier.

Q4. Indiquer si l'on a réalisé une pile. Justifier.

Exercice 30 : CUIVRE ET ZINC



Dans le bécher 1, on place une plaque de cuivre (Cu) dans une solution de sulfate de zinc (Zn^{2+} ; SO_4^{2-}). Rien ne se passe.
Dans le bécher 2, on place une plaque de zinc dans une solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+} ; SO_4^{2-}). On remarque un dépôt couleur cuivrée (comme le cuivre) sur la plaque de zinc.
Données : couples $\mathrm{Cu}^{2+}/\mathrm{Cu}$ et $\mathrm{Zn}^{2+}/\mathrm{Zn}$.

Q1. Identifier le bécher dans lequel a eu lieu une transformation chimique. Justifier.

Q2. Identifier le réducteur et l'oxydant qui réagissent dans le bécher 2.

Q3. Écrire l'équation de la réaction qui se produit dans le bécher 2.

Q4. Indiquer si le bécher 2 constitue une pile. Justifier.

Exercice 31 : PILE CUIVRE-ARGENT

On réalise une pile en plongeant une plaque d'argent Ag dans une solution de nitrate d'argent ($\mathrm{NO_3^-}$; $\mathrm{Ag^+}$) dans le premier bécher, et une plaque de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre dans le deuxième bécher. Le pont salin est réalisé avec une solution de nitrate de potassium.
On observe un dépôt d'argent solide sur la plaque en argent.
Les concentrations sont égales à $1{,}0 \times 10^{-2}$ mol $\mathrm{L^{-1}}$. Chaque bécher contient 100 mL de solution. Les deux plaques pèsent 100 g.
Données : couples $\mathrm{Ag^+/Ag}$ et $\mathrm{Cu^{2+}/Cu}$; $M(\mathrm{Ag}) = 107{,}9$ g $\mathrm{mol^{-1}}$; $M(\mathrm{Cu}) = 63{,}5$ g $\mathrm{mol^{-1}}$; $F = 96\,500$ C $\mathrm{mol^{-1}}$.

Q1. Faire le schéma de la pile en précisant : le sens du courant, des électrons, le déplacement des ions dans la solution et dans le pont salin, les polarités des électrodes, l'anode, la cathode, les demi-équations aux électrodes, ainsi que l'équation bilan de la réaction qui a lieu dans la pile.

Q2. Déterminer la masse d'argent déposée pendant tout le fonctionnement de la pile.

Q3. Déterminer la capacité de la pile.

Exercice 32 : ÉTAIN ET ÉTAMAGE DU CUIVRE

Dans l'industrie, l'étamage consiste à recouvrir un solide d'une mince couche d'étain métallique $\mathrm{Sn_{(s)}}$ par la technique de l'électrolyse. Il est principalement utilisé dans le domaine électrique et électronique car le dépôt d'étain permet d'assurer une protection contre la corrosion de la pièce (notamment en cuivre), d'offrir une bonne conductibilité électrique et d'améliorer la soudabilité de la pièce. Dans le domaine alimentaire, divers ustensiles, comme les casseroles en cuivre, sont étamés afin d'éviter que le cuivre ne se mélange aux aliments cuisinés.
On va dans cet exercice travailler sur différentes utilisations de l'étain et étudier la mise en œuvre de l'étamage d'un fil de cuivre.



Une casserole en cuivre avant et après étamage

Données :

- couples : $\mathrm{Ag^+/Ag}$ et $\mathrm{Sn^{2+}/Sn}$;
- constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre l'étain $\mathrm{Sn_{(s)}}$ et les ions argent $\mathrm{Ag^+_{(aq)}}$: $K = 6{,}3 \times 10^{80}$;
- masses molaires atomiques : $M(\mathrm{Ag}) = 108{,}0$ g mol^{-1} ; $M(\mathrm{Sn}) = 118{,}7$ g mol^{-1} ;
- masse molaire du chlorure d'étain dihydraté : $M(\mathrm{SnCl_2{,}2H_2O}) = 225{,}7$ g mol^{-1} ;
- valeur de la constante de Faraday : $F = 9{,}65 \times 10^4$ C mol^{-1} ;
- aire latérale d'un cylindre de rayon r et de longueur L : $S = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot L$;
- masse volumique de l'étain : $\mu_{\mathrm{Sn}} = 7{,}29 \times 10^3$ kg m^{-3}.

On dispose du matériel suivant :

- éprouvettes graduées de 100 mL, 250 mL ;
- divers béchers ;
- fioles jaugées de 50,0 mL, 100,0 mL, 250,0 mL et 500,0 mL ;
- burette de 25,0 mL et pipettes graduées et jaugées de 5,0 mL, 10,0 mL et 20,0 mL ;
- balance de précision ;
- coupelle de pesée ;
- spatule ;
- eau distillée.

1. Préparation des solutions

Q1. On veut préparer un volume $V_1 = 500{,}0$ mL d'une solution aqueuse S_1 de chlorure d'étain à partir du produit commercial, solide ionique dihydraté ($\mathrm{SnCl_2{,}2H_2O}$) ; dans cette solution, les ions étain $\mathrm{Sn^{2+}_{(aq)}}$ doivent avoir une concentration molaire effective $C_1 = 0{,}100$ mol L^{-1}. Calculer la masse de solide m_S à peser et décrire le protocole à suivre pour cette préparation en indiquant clairement le matériel choisi.

Q2. On dispose d'une solution de nitrate d'argent ($\mathrm{Ag^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}}$) de concentration molaire en ions argent C égale à 1,00 mol L^{-1}. À partir de celle-ci, on souhaite préparer un volume $V_2 = 100{,}0$ mL de solution S_2 dans laquelle la concentration molaire des ions argent est $C_2 = 0{,}100$ mol L^{-1}. Décrire le protocole à suivre en précisant clairement le matériel employé pour cette préparation.

2. Étude d'une pile étain-argent

Q3. On réalise deux demi-piles A et B constituées (voir figure 1 ci-dessous) :

- pour A : d'un bécher A contenant un fil d'argent (Ag) plongeant dans environ 80 mL de la solution S_2 préparée à la question Q2 ;
- pour B : d'un bécher B contenant une plaque d'étain (Sn) plongeant dans environ 80 mL de la solution S_1 préparée à la question Q1.

Ces deux demi-piles sont reliées par un pont salin contenant une solution gélifiée de nitrate de potassium ($\mathrm{K^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}}$). On branche un voltmètre aux bornes de la pile de manière à mesurer la tension $U_{A'B'}$. Le résultat obtenu est $U_{A'B'} = 1{,}54$ V.

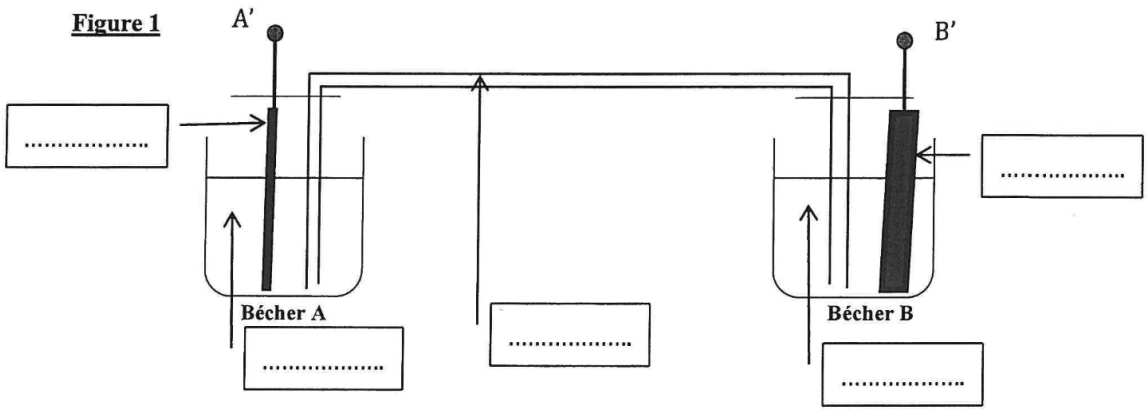


Figure 1

Sur la figure 1, légender le schéma de la pile ainsi constituée.

Q4. Indiquer la borne positive de la pile ainsi réalisée. Indiquer la valeur de la force électromotrice E de la pile étain-argent.

Q5. On branche la pile sur un conducteur ohmique de résistance R. Indiquer quelle est la nature des charges qui circulent à l'intérieur de la pile et à l'extérieur de la pile lorsque la pile débite un courant. Sur le schéma de la figure 1, représenter le conducteur ohmique et préciser le sens de circulation de chaque catégorie de charges.

Fonctionnement de la pile

Q6. Écrire les demi-équations chimiques des transformations qui ont lieu sur chaque électrode.

Q7. Écrire l'équation chimique correspondant au bilan du fonctionnement de la pile.

Q8. Exprimer puis calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ pour la transformation chimique correspondant au fonctionnement de la pile.

Q9. Indiquer si le système chimique va évoluer au cours du temps et, le cas échéant, dans quel sens. Justifier.

3. Étamage du cuivre par électrolyse

Il reste un volume $V_1' = 400$ mL de solution de chlorure d'étain S_1 préparée à la question Q1. On utilise cette solution pour réaliser un dépôt d'étain de protection sur une bobine de fil de cuivre. Le fil, de forme cylindrique, a un rayon $r = 1{,}0$ mm. On enroule le fil en spires non jointives et on en plonge une longueur $L = 2{,}0$ m dans le bain de solution S_1. On ajoute la plaque d'étain dans le bain et on relie le fil de cuivre et la lame d'étain aux bornes d'un générateur G. La tension aux bornes du générateur G est $U = 6{,}0$ V. Un ampèremètre permet de contrôler l'intensité du courant électrique et une résistance réglable permet de la maintenir constante et égale à $I_0 = 0{,}75$ A. Le dispositif est représenté sur la figure 2.

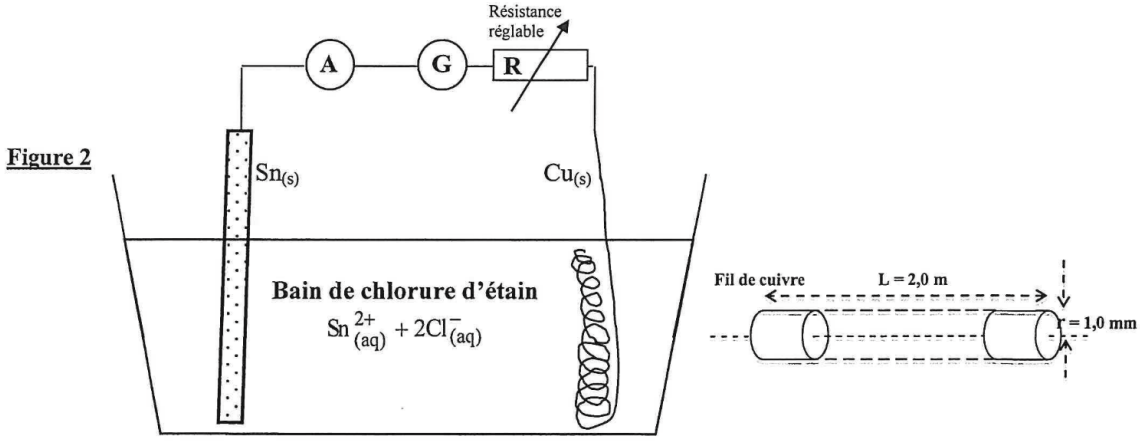


Figure 2

Q10. Indiquer si la réaction d'électrolyse est une réaction spontanée ou forcée. Justifier.

On veut réaliser un dépôt d'étain d'épaisseur $e = 30$ µm sur le fil de cuivre.

Q11. Montrer que l'expression littérale du volume d'étain à déposer sur le fil de cuivre est $V_{\mathrm{Sn}} = (2 \cdot \pi \cdot r \cdot L) \cdot e$.

Q12. En déduire l'expression littérale de la masse m_{Sn} puis de la quantité de matière n_{Sn} d'étain à déposer en fonction des caractéristiques du système chimique (rayon r et longueur L du fil de cuivre, masse volumique de l'étain μ_{Sn}, épaisseur du dépôt e, masse molaire M_{Sn}). Calculer la valeur de la quantité de matière n_{Sn} à déposer.

Q13. Exprimer littéralement, en fonction de n_{Sn}, la quantité d'électricité Q nécessaire pour réaliser ce dépôt et en déduire la durée Δt de l'électrolyse.

Ex. 1. Q1 : $\mathrm{NaCl_{(s)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}}$. Q2 : $\tau = 100\ \%$ (réaction totale).

Ex. 2. $x_f = 4{,}0 \times 10^{-4}$ mol ; $x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol ; $\tau = 4{,}0\ \%$.

Ex. 3. Les quantités de matière des réactifs A et B diminuent, celles des produits C et D augmentent, puis toutes deviennent constantes. La réaction n'est pas terminée : les réactions dans les deux sens se poursuivent à l'échelle microscopique.

Ex. 4. Q1 : $\mathrm{CH_3CH_2COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2COO^- + H_3O^+}$. Q2 : sens direct de gauche à droite, sens indirect de droite à gauche. La réaction étant non totale, les réactifs et les produits coexistent et les produits peuvent réagir entre eux : $\mathrm{CH_3CH_2COO^- + H_3O^+ \longrightarrow CH_3CH_2COOH + H_2O}$.

Ex. 5. $\mathrm{CaCl_{2(s)} \longrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)}}$; $[\mathrm{Ca^{2+}}] = 0{,}180$ mol L^{-1}, $[\mathrm{Cl^-}] = 0{,}360$ mol L^{-1} ; $Q_r = 2{,}3 \times 10^{-2}$.

Ex. 6. $\mathrm{HNO_2 + HCOO^- \rightleftharpoons NO_2^- + HCOOH}$. Cas 1 : $Q_{r,i} = 0 < K$, sens direct. Cas 2 : $Q_{r,i} = 12 > K$, sens indirect.

Ex. 7. Q1 : $\mathrm{C_2H_5O^- + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + HO^-}$. Q2 : $\mathrm{CH_3CO_2^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2H + HO^-}$.

Ex. 8. L'acide AH réagit avec l'eau : $\mathrm{AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+}$. Les ions $\mathrm{H_3O^+}$ sont absents à l'état initial et l'autoprotolyse de l'eau est négligée : $x_f = n(\mathrm{H_3O^+})_f = [\mathrm{H_3O^+}]_f \cdot V$, avec $[\mathrm{H_3O^+}]_f = c^\circ \cdot 10^{-\mathrm{pH}}$, d'où $x_f = c^\circ \cdot 10^{-\mathrm{pH}} \cdot V$.

Ex. 9. $K_a = \dfrac{[\mathrm{CH_3COO^-}]_{\text{éq}} \cdot [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{CH_3COOH}]_{\text{éq}} \cdot c^\circ}$.

Ex. 10. $K_a = 10^{-9{,}2} = 6{,}3 \times 10^{-10}$.

Ex. 11. $-\log K_a = -\log \dfrac{[\mathrm{H_3O^+}]}{c^\circ} - \log \dfrac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{AH}]}$, d'où pH = pKa + $\log \dfrac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{AH}]}$.

Ex. 12. pH = pKa $= 4{,}8$.

Ex. 13. $\mathrm{CH_3COO^-}$ (prédominant), $\mathrm{CH_3COOH}$, $\mathrm{H_3O^+}$, $\mathrm{HO^-}$, $\mathrm{H_2O}$.

Ex. 14. $\mathrm{NH_4^+}$ prédomine pour pH $< 9{,}2$, $\mathrm{NH_3}$ pour pH $> 9{,}2$; pKa $= 9{,}2$.

Ex. 15. Titrage 1 : saut de pH d'environ 7 à 10, zone de virage 6,0 – 7,6 non contenue : BBT non adapté. Titrage 2 : saut d'environ 8 à 3, zone contenue : BBT adapté.

Ex. 16. Q1 : pH = pKa $= 4{,}8$. Q2 : $\mathrm{CH_3COO^- + H_3O^+ \longrightarrow CH_3COOH + H_2O}$; $K = \dfrac{1}{K_a} = 10^{\mathrm{pKa}} = 10^{4{,}8} = 6{,}3 \times 10^4$: K très grand, réaction quasi-totale. Q3 : $n(\mathrm{CH_3COO^-}) = 9{,}0$ mmol ; $n(\mathrm{CH_3COOH}) = 11$ mmol ; pH $= 4{,}8 + \log \dfrac{9{,}0}{11} = 4{,}7$. Q4 : $[\mathrm{H_3O^+}] = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}, pH $= 2{,}0$. Q5 : le pH varie de $-0{,}1$ dans la solution tampon et de $-5{,}0$ dans l'eau pure : le pH d'une solution tampon varie peu lors de l'ajout d'une petite quantité d'acide.

Ex. 17. $\mathrm{MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O}$;
$\mathrm{Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-}$;
$\mathrm{MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8\,H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O}$.

Ex. 18. Q1 : $\mathrm{4\,Fe_{(s)} + 3\,O_{2(aq)} \longrightarrow 2\,Fe_2O_{3(s)}}$. Q2 : la transformation est spontanée ; la transformation inverse (de la rouille en fer et dioxygène) ne se produit pas spontanément : elle serait forcée.

Ex. 19. Q1 : 1 ou 2 électrons de valence (la sous-couche s contient au plus 2 électrons). Q2 : $\mathrm{M \longrightarrow M^{n+} + n\,e^-}$ avec $n = 1$ ou 2 : le métal perd des électrons, c'est un réducteur.

Ex. 20. Q1 : $\mathrm{Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-}$ (pôle négatif) ;
$\mathrm{2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,HO^-}$ (électrode de cuivre, pôle positif). Q2 : le dihydrogène se forme sur le cuivre et ne permet pas d'obtenir un courant constant au cours du temps.

Ex. 21. Q1 : anode : électrode de zinc (pôle $-$) ; cathode : électrode de cuivre (pôle $+$). Dans le fil, les électrons vont du zinc vers le cuivre ; le courant I va du cuivre vers le zinc. Dans le pont salin, les ions $\mathrm{K^+}$ vont vers la demi-pile de cuivre et les ions $\mathrm{NO_3^-}$ vers la demi-pile de zinc. Q2 : $\mathrm{Cu^{2+} + Zn \longrightarrow Cu + Zn^{2+}}$; $Q_{r,i} = 1 < K$: sens direct.

Ex. 22. $Q = 240$ mA h $= 864$ C.

Ex. 23. Q1 : l'électrode reliée à la borne $+$ est l'anode, celle reliée à la borne $-$ est la cathode. Dans les fils, les électrons vont de l'anode vers la borne $+$ du générateur et de la borne $-$ vers la cathode ; le courant circule en sens inverse des électrons. Dans la solution, les cations $\mathrm{H^+}$ vont vers la cathode et les anions vers l'anode. Q2 : $\mathrm{2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2}$ (cathode) ;
$\mathrm{2\,H_2O \longrightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-}$ (anode). Q3 : dihydrogène à la cathode, dioxygène à l'anode.

Ex. 24. Q1 : $n(\mathrm{e^-}) = 7{,}5 \times 10^{-3}$ mol. Q2 : $V(\mathrm{H_2}) = 90$ mL ; $V(\mathrm{O_2}) = 45$ mL.

Ex. 25. Q1 : $Q_{r,i} = 9{,}1 < K$: il se forme des cristaux. Q2 : $\tau = 99{,}5\ \%$; $Q_{r,A} = 7{,}4 \times 10^7 = K$: état d'équilibre. Q3 : a. $Q_{r,B} = 7{,}4 \times 10^7$; b. $Q_{r,B} > K(70\ ^\circ\mathrm{C})$; c. K diminue quand la température augmente. Q4 : K augmente au refroidissement, $Q_r < K$: sens direct, formation de cristaux de $\mathrm{PbI_2}$. Q5 : $[\mathrm{Pb^{2+}}]$ augmente, Q_r diminue sous K : sens direct, formation de $\mathrm{PbI_2}$.

Ex. 26. Q1 : pH $= 2{,}2 <$ pKa $= 4{,}76$: $\mathrm{CH_3COOH}$ majoritaire. Q2 : $\mathrm{CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+}$. Q3 : $x_f = [\mathrm{H_3O^+}]_f \cdot V$; $\tau = \dfrac{10^{-3{,}5}}{5{,}0 \times 10^{-3}} = 6{,}3\ \%$, de l'ordre de 6 % : acide faible. Q4 : $\mathrm{CH_3COOH + HO^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O}$. Q5 : $V_E = 12{,}5$ mL. Q6 : pH$_E \approx 8{,}0$, dans la zone de virage du rouge de crésol (7,8 – 8,8). Q7 : $c_{\text{dilué}} = 2{,}50 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}, $c = 2{,}50$ mol L^{-1} ; titre massique $= \dfrac{c \cdot M}{\rho} = 15\ \%$, proche du 14 % attendu.

Ex. 27. pH $= 3{,}4$; $3{,}9$; $4{,}5$.

Ex. 28. Q1 : (a) $\mathrm{H_2SO_3}$; (b) $\mathrm{HSO_3^-}$; (c) $\mathrm{SO_3^{2-}}$. Q2 : pKa$_1 \approx 1{,}8$, $K_{a1} \approx 1{,}6 \times 10^{-2}$; pKa$_2 \approx 7{,}2$, $K_{a2} \approx 6{,}3 \times 10^{-8}$. Q3 : $\mathrm{H_2SO_3}$ pour pH $< 1{,}8$; $\mathrm{HSO_3^-}$ pour $1{,}8 <$ pH $< 7{,}2$; $\mathrm{SO_3^{2-}}$ pour pH $> 7{,}2$. Q4 : $[\mathrm{HSO_3^-}] = 1{,}9 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} ; $[\mathrm{H_2SO_3}] = 1{,}2 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} ; $[\mathrm{SO_3^{2-}}] = 1{,}2 \times 10^{-7}$ mol L^{-1}.

Ex. 29. Q1 : $\mathrm{Cu + 2\,Ag^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,Ag}$. Q2 : transformation spontanée. Q3 : transfert direct (contact entre les réactifs). Q4 : non, les réactifs sont en contact et aucun fil conducteur ne relie deux électrodes.

Ex. 30. Q1 : bécher 2. Q2 : réducteur Zn, oxydant $\mathrm{Cu^{2+}}$. Q3 : $\mathrm{Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu}$. Q4 : non, transfert d'électrons direct.

Ex. 31. Q1 : anode : cuivre (pôle $-$) ; cathode : argent (pôle $+$) ; $\mathrm{Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-}$; $\mathrm{Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag}$; $\mathrm{Cu + 2\,Ag^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,Ag}$. Électrons du cuivre vers l'argent dans le fil, courant en sens inverse ; dans le pont salin, $\mathrm{K^+}$ vers

la demi-pile d'argent et $\mathrm{NO_3^-}$ vers la demi-pile de cuivre. Q2 : $m(\mathrm{Ag}) = 0{,}11$ g. Q3 : $Q = 97$ C.

Ex. 32. Q1 : $m_S = 11{,}3$ g. Q2 : pipette jaugée de 10,0 mL, fiole jaugée de 100,0 mL. Q4 : borne A' (argent) ; $E = 1{,}54$ V. Q5 : électrons dans les fils, ions dans les solutions et le pont salin. Q6 : $\mathrm{Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag}$; $\mathrm{Sn \longrightarrow Sn^{2+} + 2\,e^-}$. Q7 : $\mathrm{Sn + 2\,Ag^+ \longrightarrow Sn^{2+} + 2\,Ag}$. Q8 : $Q_{r,i} = \dfrac{[\mathrm{Sn^{2+}}]_i \cdot c^\circ}{[\mathrm{Ag^+}]_i^2} = 10$. Q9 : $Q_{r,i} < K$: sens direct. Q10 : forcée. Q12 : $m_{\mathrm{Sn}} = \mu_{\mathrm{Sn}} \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot L \cdot e$; $n_{\mathrm{Sn}} = \dfrac{\mu_{\mathrm{Sn}} \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot L \cdot e}{M_{\mathrm{Sn}}} = 2{,}3 \times 10^{-2}$ mol. Q13 : $Q = 2 \cdot n_{\mathrm{Sn}} \cdot F = 4{,}5 \times 10^3$ C ; $\Delta t = \dfrac{Q}{I_0} = 6{,}0 \times 10^3$ s.

Compte-rendus des séances de Travaux Pratiques

Les pages qui suivent sont les fiches-réponses des séances de travaux pratiques du thème. Chaque fiche occupe deux pages en vis-à-vis : le travail préparatoire, à préparer avant la séance, et le compte-rendu, rédigé pendant la séance. La fiche matériel et les activités sont distribuées séparément.

- TP 1 : Équilibres chimiques
- TP 2 : Détermination de la constante d'acidité de l'aspirine
- TP 3 : Les piles électrochimiques
- TP 4 : L'électrolyse, une transformation forcée

TP 1 : Equilibres chimiques

L'eau déionisée est une eau vendue comme pure : elle sert aux laboratoires de chimie pour fabriquer des solutions aqueuses. L'objectif de ce TP est de montrer que cette eau, vendue comme "pure", contient en fait des ions et qu'il est impossible de les enlever. Comment la notion d'équilibre chimique permet de montrer que l'eau "pure" n'existe pas ?



FIGURE 1 – Une bouteille d'eau déionisée

Objectifs

- **Mettre en évidence la présence de tous les réactifs dans l'état final d'un système siège d'une transformation non totale, par un nouvel ajout de réactifs.**

Démarche

1. Mise en évidence du caractère non total d'une réaction chimique
2. Modélisation de la transformation chimique
3. Etude d'un équilibre acido-basique
4. Détermination de la constante d'équilibre d'un équilibre acido-basique
5. Etude de la composition de l'eau "pure"
6. Déplacement de l'équilibre sous l'effet de la température

Travail préparatoire

Q1. Rappeler la Loi de Kollraush, la signification des symboles utilisés, et les unités.

Q2. Donner le schéma de Lewis de l'acide propanoïque. Mettre en évidence l'hydrogène labile. En déduire la base conjuguée, et le couple acide-base ainsi constitué.

Q3. Rappeler les deux couples acide-base de l'eau.

Q4. Qu'appelle-t-on une réaction d'oxydoréduction ? une réaction acide-base ?

Annexes

ANNEXE I: Mesure du quotient de réaction pour différents états initiaux

Solution	Conductivité		$[H_3O^+]_f$		$Q_{r,f}$
	$\mu S.cm^{-1}$	$mS.m^{-1}$	mol/m^3	mol/L	
S_1 ($c_1 = 1{,}0 \cdot 10^{-1} mol/L$)					
S_2 ($c_2 = 1{,}0 \cdot 10^{-2} mol/L$)					
S_3 ($c_3 = 1{,}0 \cdot 10^{-3} mol/L$)					

Compte-rendu

TP 2 : Détermination de la constante d'acidité de l'aspirine

La **constante d'acidité** K_a est un paramètre clé pour décrire la dissociation des acides dans l'eau et leur équilibre chimique. Elle est propre à chaque acide et reflète sa force. Dans ce TP, nous étudions l'acide acétylsalicylique, le principe actif de l'aspirine, afin de déterminer sa constante d'acidité. Pour cela, nous mesurerons le pH d'une solution contenant cet acide, ce qui nous permettra de calculer K_a. À partir de cette valeur, nous analyserons la **forme prédominante** de la molécule dans un environnement acide tel que l'estomac et évaluerons si cette forme est cohérente avec son efficacité thérapeutique.



FIGURE 1 – Une boîte d'aspirine

Objectifs

- **Déterminer la valeur du quotient de réaction à l'état final d'un système, siège d'une transformation non totale, et montrer son indépendance vis-à-vis de la composition initiale du système à une température donnée.**

Démarche

1. Expression de la constante d'acidité d'un acide faible en fonction du pH
2. Mesure de la constante d'acidité de l'aspirine
3. Validation de la mesure
4. Diagramme de distribution et forme de l'aspirine dans l'estomac

Travail préparatoire

Q1. Qu'est-ce qu'un réaction acide-base ? Illustrer votre propos en écrivant l'équation d'une réaction acidobasique.

Q2. Exprimer le quotient de réaction initial pour la réaction précédente, en fonction des concentrations correctement indicées.

Q3. Idem pour le quotient de réaction final.

Q4. Quelle relation existe entre le quotient de réaction final et la constante d'équilibre de la réaction ?

Q5. Qu'est-ce qu'un acide fort ? Faible ?

Q6. Rappeler les étapes de résolution pour une équation du second degré du type $ax^2 + bx + c = 0$

Q7. Rappeler la relation entre le pKa d'un acide et la constante d'acidité Ka associée.

Annexes

ANNEXE I: Tableau d'avancement

Equation de la réaction	...			
Quantités de matière	$n(....)$	$n(....)$	$n(....)$	$n(....)$
Etat initial ($x = 0$)				
Etat intermédiaire (x)				
Etat final maximal ($x = x_{max}$)				
Etat final réel ($x = x_f$)				

Compte-rendu

TP 3 : Les piles électrochimiques

Au début du XIXè siècle, de nombreuses applications nécessitent des alimentations électriques générant des tensions élevées. Volta invente en 1802 la première pile. Dans cette série de manipulations, nous allons fabriquer des piles électrochimiques et mettre en évidence quelques paramètres qui influencent leur fonctionnement.



FIGURE 1 – Deux piles du commerce

Objectifs

- **Réaliser une pile**
- **Déterminer sa tension à vide et la polarité des électrodes**
- **Identifier la transformation mise en jeu**
- **Illustrer le rôle du pont salin.**

Démarche

1. Réalisation d'une pile à un compartiment
2. Réalisation d'un pile à deux compartiments
3. Modélisation
4. Mise en évidence de l'influence de la concentration des ions sur la tension à vide
5. Capacité et durée de vie de la pile

Travail préparatoire

Q1. Comment mesurer la tension entre les bornes d'une pile ? Faire un schéma.

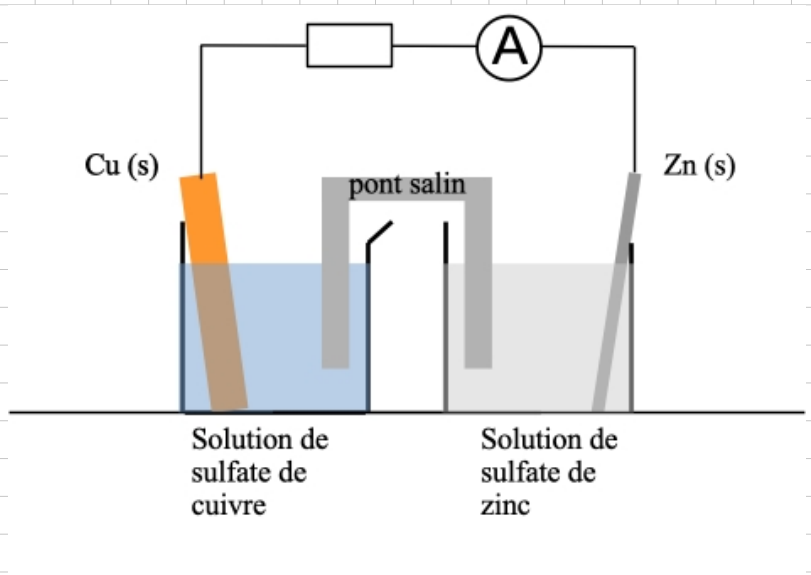
Q2. S'il on a aucune idée de la valeur de la grandeur électrique que l'on va mesurer, quel calibre choisit-on pour un appareil de mesure d'intensité ou de tension ?

Q3. Qu'appelle-t-on oxydant ? Réducteur ? Réaction d'oxydoréduction ?

Q4. Comment faire apparaître le transfert d'électrons en oxydoréduction ?

Annexes

ANNEXE I: Schéma de la pile Daniell



ANNEXE II: Tableau d'avancement

Etat	Avancement	$n(Cu^{2+})$	$n(Zn)$	$n(Cu)$	$n(Zn^{2+})$	$n(e^-)_{échangés}$
initial	0	...	...	...	...	...
en cours	x	...	...	...	...	...
final	x_{max}	...	...	...	...	...

Compte-rendu

TP 4 : L'électrolyse, une transformation forcée

Lors de la respiration, le glucose ($C_6H_{12}O_6$) contenu dans une plante réagit spontanément avec le dioxygène (O_2) présent dans l'air. Cette transformation est modélisée par la réaction suivante :

$$C_6H_{12}O_6(aq) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2O(l)$$

Les réserves de glucose utilisées par la plante sont quant à elles synthétisées lors d'une transformation forcée nécessitant un apport d'énergie lumineuse : la photosynthèse. Cette transformation est modélisée par une équation chimique inverse à celle de la respiration. La nature est ainsi le théâtre de nombreuses transformations spontanées et forcées. **Comment reproduire des transformations forcées en laboratoire ?**

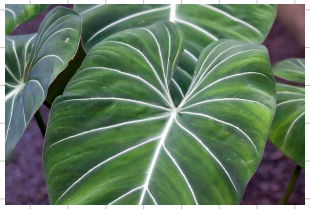


FIGURE 1 – Une feuille de philodendron

Objectifs

- **Identifier les produits formés lors du passage forcé d'un courant dans un électrolyseur.**
- **Relier la durée, l'intensité du courant et les quantités de matière de produits formés.**

Démarche

1. Etude d'une transformation spontanée
2. Electrolyse d'un système chimique à l'équilibre
3. Modélisation électrique et test de la modélisation
4. Electrolyse de l'eau

Travail préparatoire

Q1. Qu'appelle-t-on transformation spontanée ? Forcée ? Totale ? Limitée ?

Q2. Qu'appelle-t-on équilibre ? équivalence ?

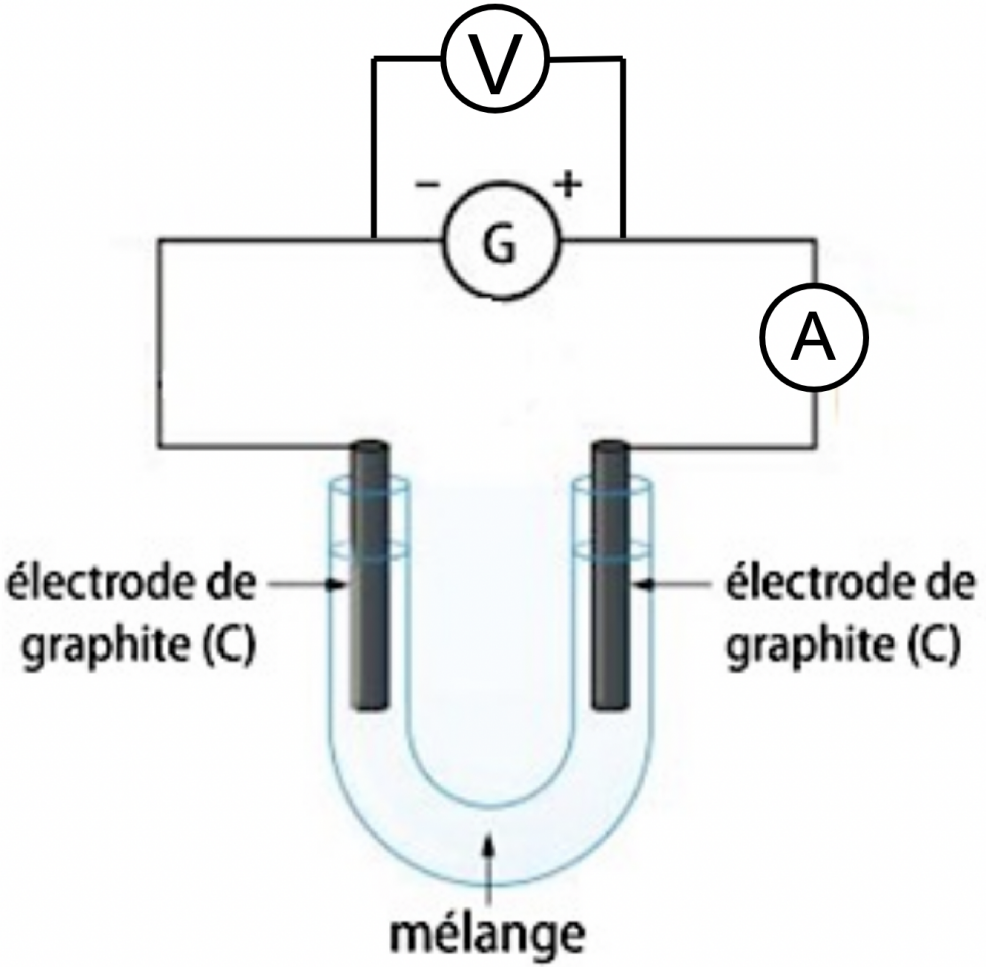
Q3. Quelle grandeur en thermochimie permet de savoir si la réaction aura lieu dans un sens ou dans l'autre ?

Q4. Comment qualifie-t-on un système chimique qui vient de subir une transformation spontanée ?

Q5. Comment branche-t-on un ampèremètre dans un circuit déjà constitué ? Combien doit-on débrancher de fils ? Combien doit-on ajouter de fils ? Illustrer votre propos sur un exemple (avant, après branchement)

Annexes

ANNEXE I: Schéma du dispositif expérimental



Compte-rendu