

## Chimie:

• Le tube capillaire sert à condenser les vapeurs formées et par suite minimiser les pertes de matière. (tube capillaire = tube effilé) (sceller les tubes)

• La persistance de la couleur rose du phénolphthaleïne indique le point d'équivalence acido-basique (fin du dosage).

•  $k_{me}$  dépend que de la température pour les réactions énergétiques.

•  $K_{eq}$  est indépendante de la température pour les réactions athermiques comme l'estérification.

→ L'eau glacée sert à ralentir au maximum la réaction.

• L'équilibre dynamique est un état où les deux réactions se produisent avec deux vitesses égales et non nulles.

• L'équilibre chimique: il y a coexistence de toutes les entités chimiques intervenant à la réaction, et la composition du mélange reste constante en dehors de toute intervention de l'extérieur.

• Pour faire augmenter le taux d'avancement final, on augmente la quantité de matière initiale de l'un des réactifs.

→ • Il est conseillé de "ajouter de l'eau glacée" au tube et non de plonger ce dernier dans la glace:

+ La solution refroidit plus rapidement en ajoutant de l'eau glacée.

+ L'ajout de l'eau diminue la concentration des réactifs, par suite la vitesse de la réaction diminue.

## B/ pH des solutions aqueuses:

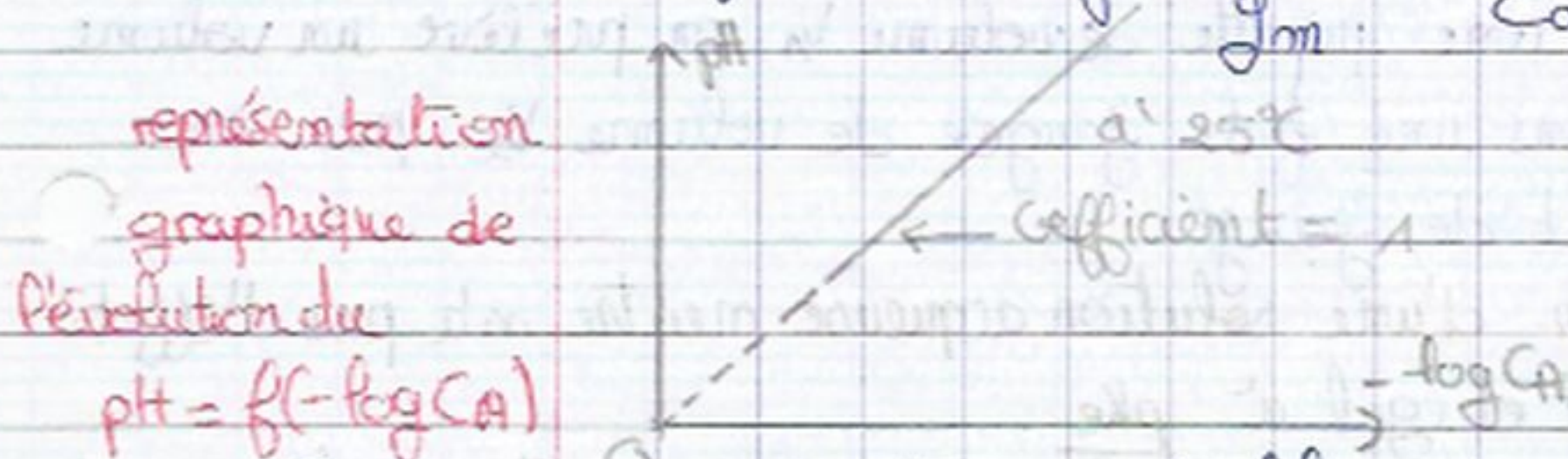
- Toute solution aqueuse dans laquelle  $10^{-13} \text{ mol.l}^{-1} \leq [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 10^0 \text{ mol.l}^{-1}$  ou  $1 \leq \text{pH} \leq 13$ , vérifie:  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  ou  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$  à une température quelconque on a:  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_e = 10^{-\text{p}K_e}$  et  $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-\text{p}K_e}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_e}$ .

à  $25^\circ\text{C}$  on a  $K_e = 10^{-14}$  et  $\text{p}K_e = 14$ .

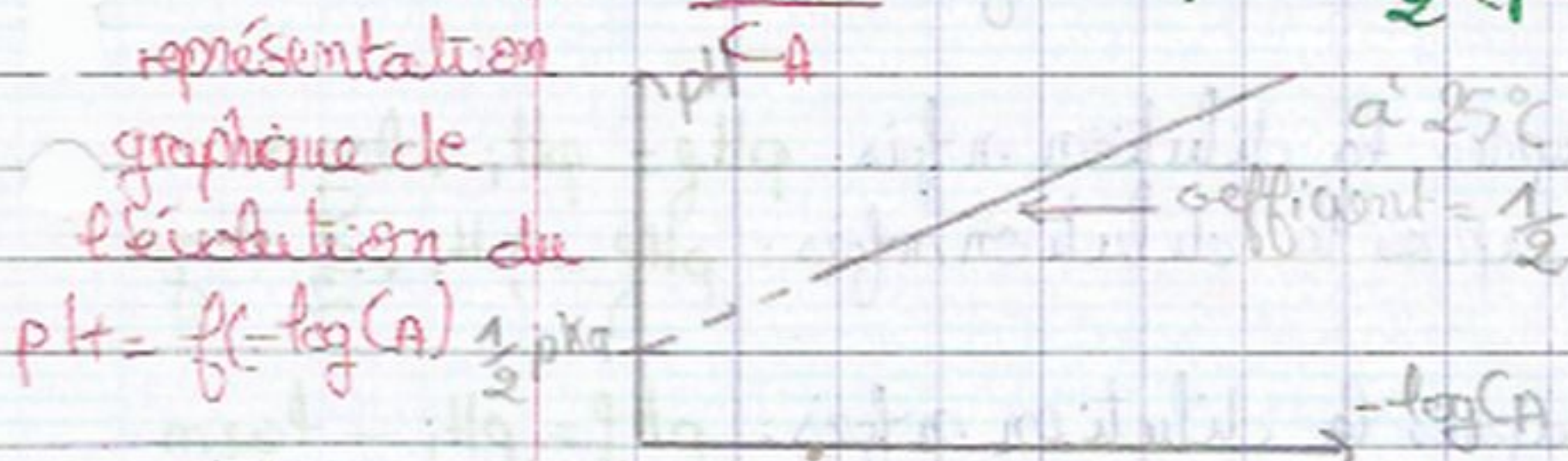
- Lorsque le rapport des concentrations molaires des entités chimiques A et B est tel que  $\frac{[\text{A}]}{[\text{B}]} < 0,05$  alors on néglige [A] par rapport à [B],

c'est-à-dire que  $[\text{A}] + [\text{B}] \approx [\text{B}]$

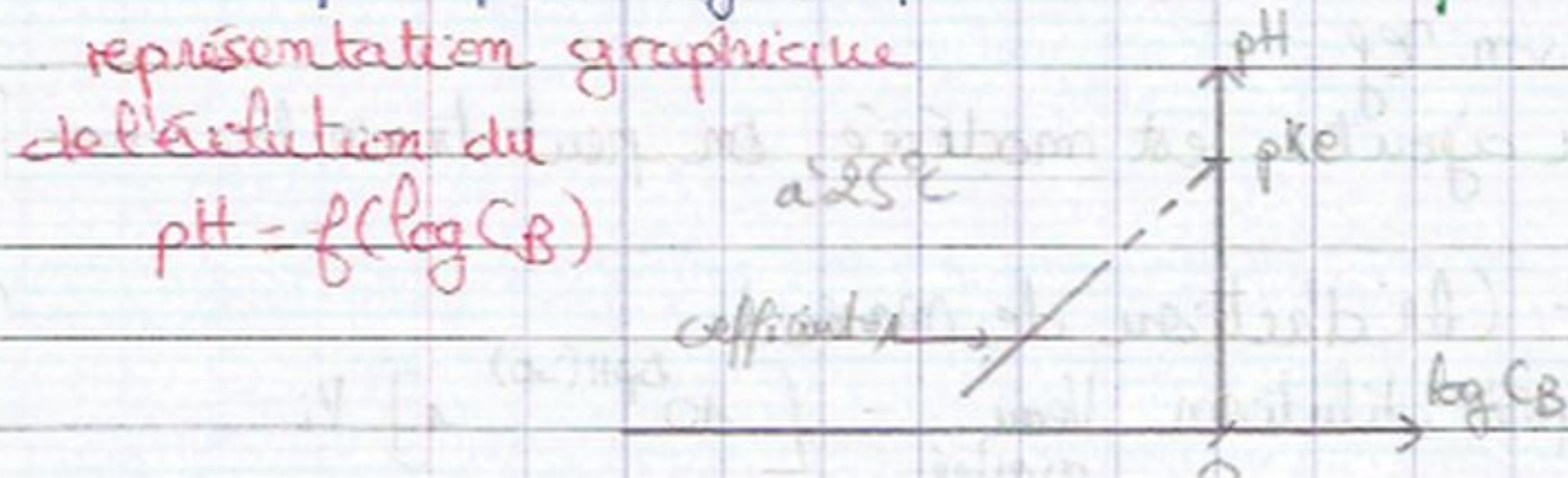
- L'acide est fort alors  $\alpha_f = \frac{y_f}{y_m} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_A} = 1$  d'où  $C_A = 10^{-\text{pH}}$  et  $\text{pH} = -\log C_A$



- Pour un acide faible (et faiblement ionisé / dissocié dans l'eau) on a  $K_e = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_A}$  et  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_A)$

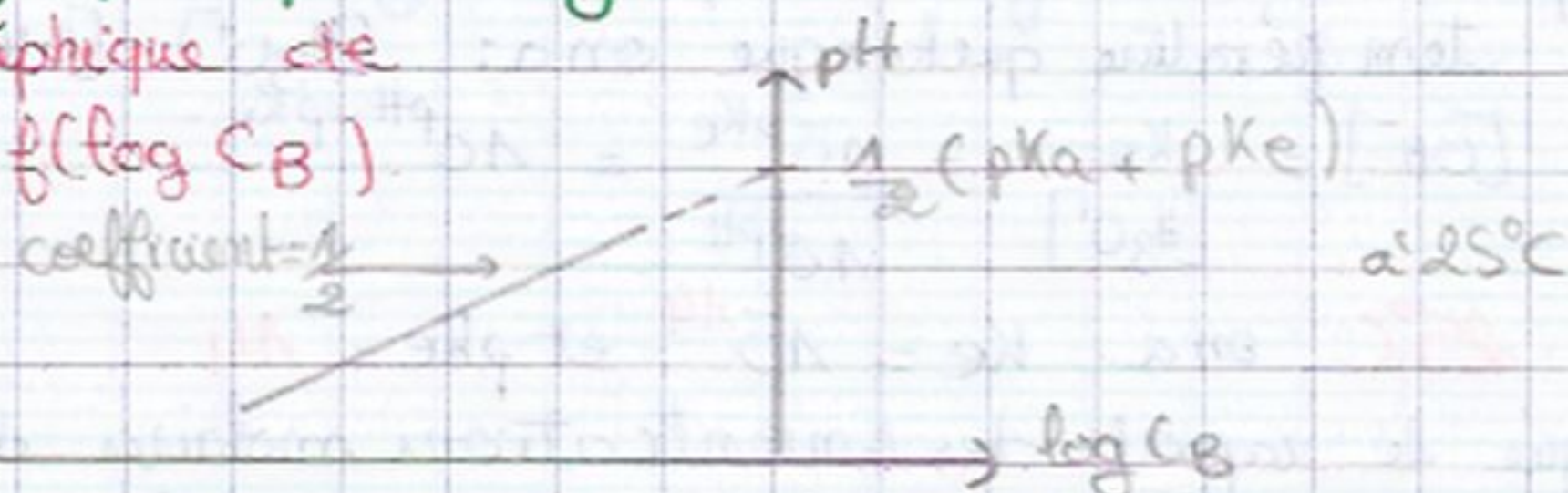


- Pour une base forte on a  $\alpha_f = \frac{y_f}{C_B} = 1$  d'où  $C_B = y_f = 10^{\text{pH} - \text{p}K_e}$  alors  $\text{pH} - \text{p}K_e = \log C_B$  par suite  $\text{pH} = \log C_B + \text{p}K_e$



- Pour une base faible (et faiblement ionisée / dissociée dans l'eau)  
 on a:  $K_a = 10^{-2pH + pK_e} \times C_B$  donc  $\log(K_a) - \log(C_B) = -2pH + pK_e$   
 par suite  $pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_a + \log C_B)$

représentation graphique de l'évolution du pH = f(log C<sub>B</sub>)



La dilution: S<sub>1</sub> (C<sub>1</sub>, V<sub>1</sub>): solution mère / (S<sub>2</sub>) (C<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>): solution fille.

on a  $C_1 V_1 = C_2 V_2$  (conservation du nombre de moles)

et on a  $\frac{C_1}{C_2} = \frac{V_2}{V_1} = m$  (le nombre de fois qu'on a dilué la solution)  
 (m > 1)

- protocole: À l'aide d'une pipette de volume V<sub>1</sub>, on prélève un volume V<sub>1</sub> de (S<sub>1</sub>) qu'on introduit dans une fiole jaugée de volume V<sub>2</sub> puis on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge.

- Remarques:
- La dilution d'une solution aqueuse neutre n'a pas d'effets sur son pH qui reste constant et égal à pK<sub>e</sub>
  - La dilution de la solution aqueuse d'un acide fort ou d'une base forte n'a pas d'effets sur  $\alpha_f$  qui reste constant et égal à 1

- Pour un acide fort on a après la dilution n fois:  $pH_f = pH_i + \log m$
- Pour un acide faible on a après la dilution n fois:  $pH_f = pH_i + \frac{1}{2} \log m$
- Pour une base forte on a après la dilution n fois:  $pH_f = pH_i - \log m$
- Pour une base faible on a après la dilution n fois:  $pH_f = pH_i - \frac{1}{2} \log m$

Remarques: La dilution d'une solution aqueuse de base ou d'acide faible fait augmenter son  $\alpha_f$ .

- Si la quantité d'eau ajoutée est modérée on peut travailler avec la loi de modération.

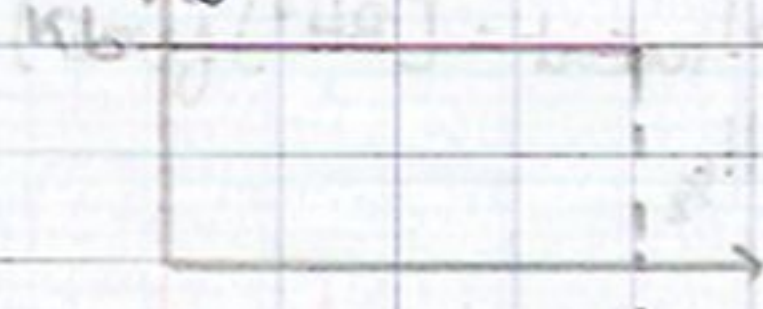
• Si on en calcule  $\pi$  (loi d'action de masse.)

- Pour un acide fort et après dilution  $V_{eau\ ajoutée} = [10^{\Delta pH(\infty)} - 1] V_i$

pour un acide faible:  $V_{eau\ ajoutée} = [10^{2\Delta pH} - 1] \cdot V_i$

- Le p*H* d'une entité amphotère est constant.
- Le principe d'électroneutralité:  $[-] = [+]$

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[A^-]}$$



$$K_b = f(T)$$

$K_b$  ne dépend que de la température.

- Si on mélange une base avec son acide conjugué, pour chercher le p*H* d'une solution, il faut procéder par  $K_a$ , c-à-d:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [B]}{[A]}$$

$$10^{-pK_a} = 10^{-pH} \cdot \frac{[B]}{[A]}$$

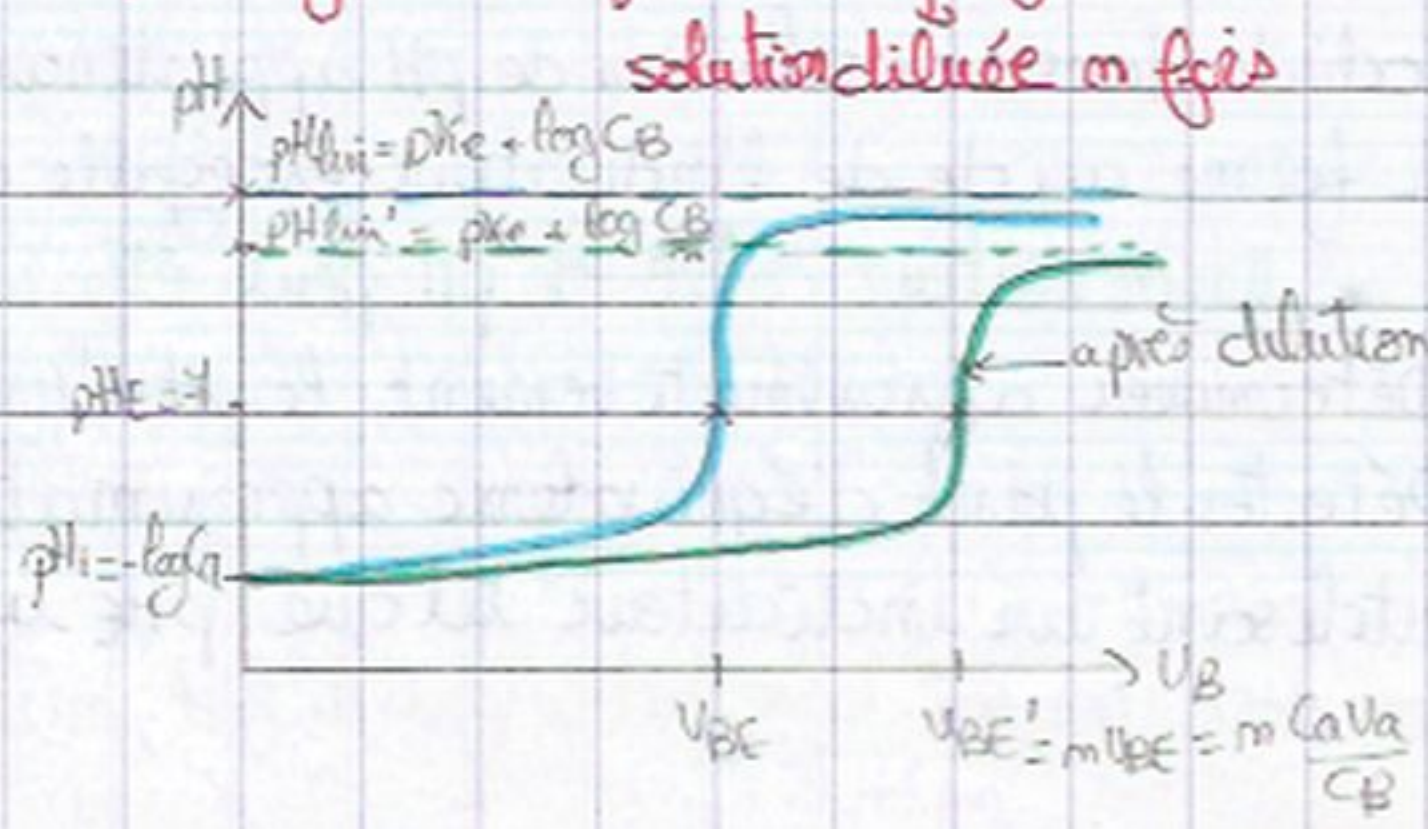
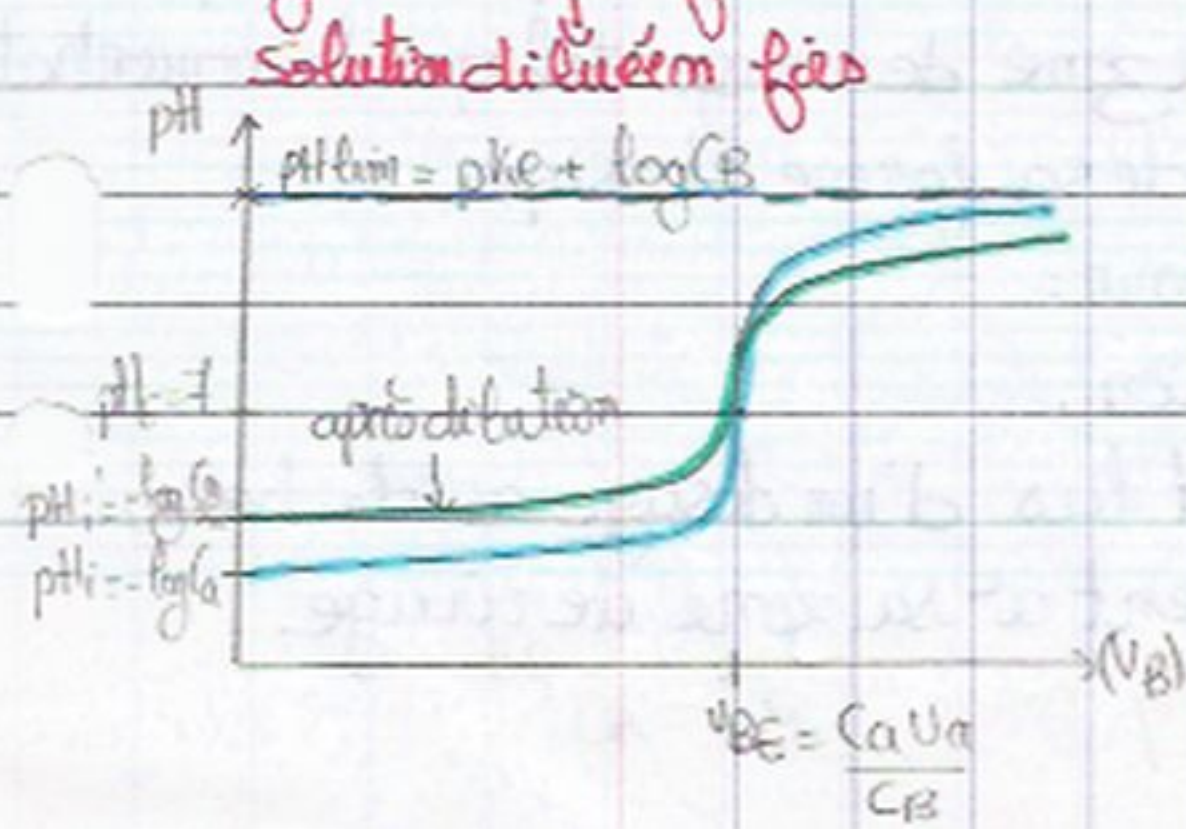
$$pH = pK_a + \log \left( \frac{[B]}{[A]} \right)$$

- La substitution d'un atome H par un CH<sub>3</sub> diminue l'acidité. (on compare les p*K<sub>a</sub>*.)
- faiblement transformé = faiblement ionisé
- L'ajout de l'eau dans une solution rend la valeur du p*H* plus précise puisque l'électrode du p*H*-mètre devient plus immergée dans la solution.

c) Variation du p*H* au cours d'une réaction acido-basique:

**Définition de l'équivalence acido-basique:** L'équivalence acide-base est un état du système chimique dans lequel l'acide et la base sont pris en proportions stœchiométriques alors  $n_{acide} = n_{base}$  d'où  $C_a V_a = C_b V_{BE}$  ou  $C_b V_b = C_a V_{ae}$

Dosage: acide fort - base forte / Dosage acide fort - base forte



- La réaction acide-base est totale, spontanée, rapide et exothermique.
- Le caractère acide (ou basique) de la solution à l'équivalence est justifié par la présence de la base (ou acide conjugué) qui réagit avec l'eau et donne le caractère basique (ou acide).

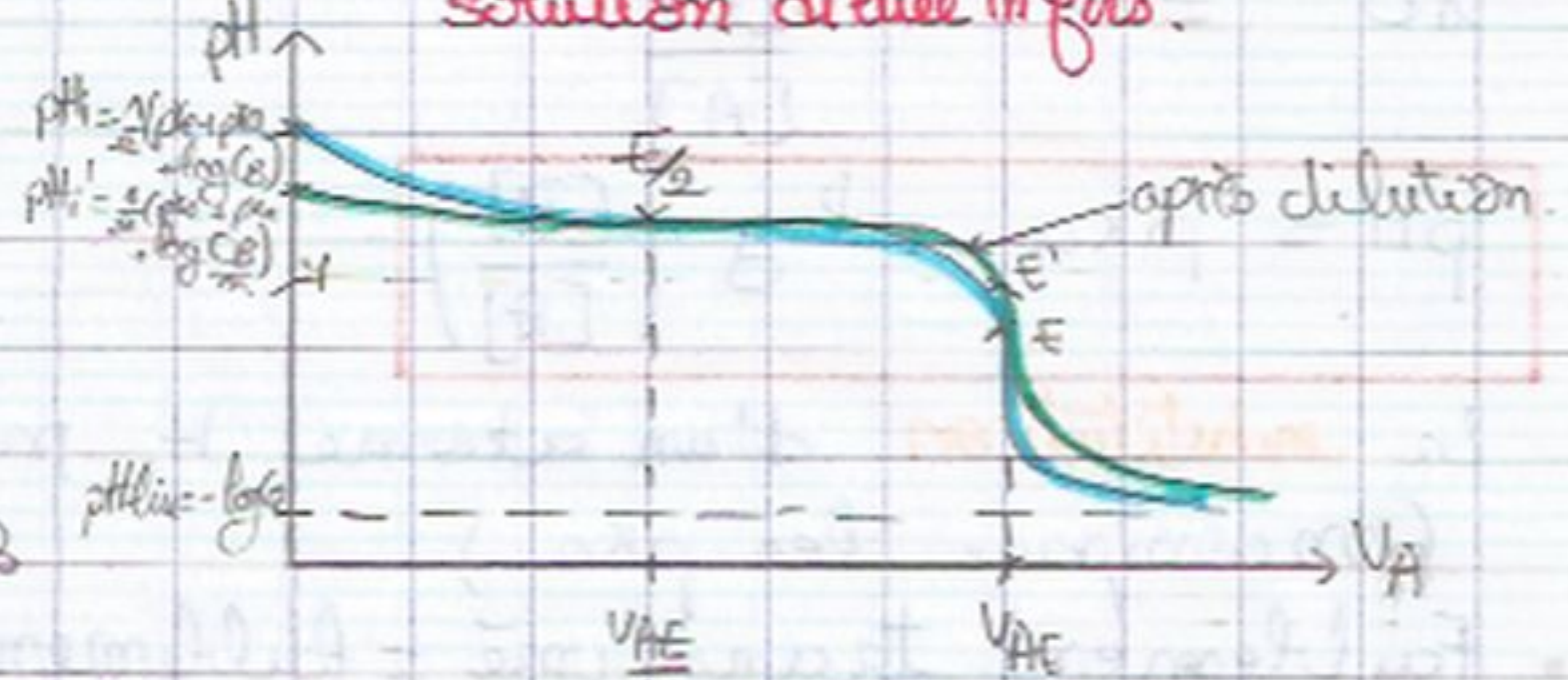
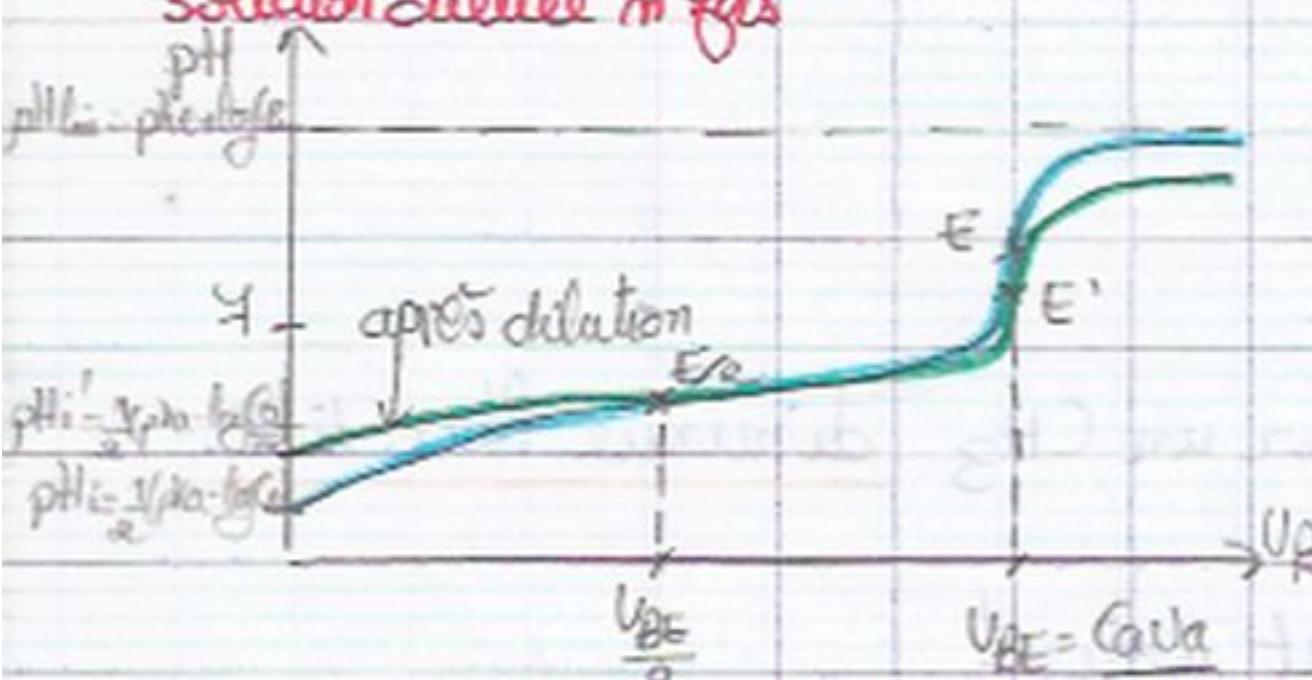
• Au point de demi équivalence la quantité de matière d'acide (ou de base) réagit à moitié alors  $[AH]_{\text{restant}} = [A^-]_{\text{formé}}$  (ou  $[B]_{\text{restant}} = [BH^+]_{\text{formé}}$ )  
 d'où  $K_a = \frac{[A^-]_{\text{eq}} \cdot [H_3O^+]}{[AH]_{\text{eq}}} = 10^{-pH} \rightarrow pK_a = pH_{E_2}$

• La solution obtenue au point de demi équivalence est dite **tampon**.

**Définition d'une solution tampon:** Son pH varie faiblement suite à une addition d'une quantité d'acide ou de base et ne varie presque pas suite à une dilution modérée.

**Dosage: acide faible - base forte**  
 solution diluée n fois

**Dosage: base faible - acide fort**  
 solution diluée n fois



**Définition d'un indicateur coloré:** Un indicateur coloré de pH utilisé en faible quantité dans les dosages acide-base correspond à un couple acide-base et possède deux couleurs différentes: l'une pour sa forme acide et l'autre pour sa forme basique.

La zone de virage d'un indicateur coloré de pH est l'intervalle de pH dans lequel l'indicateur coloré garde pratiquement une couleur intermédiaire entre celle de la forme basique et de la forme acide.

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 la zone de virage tel que la concentration de la forme acide de l'indicateur est égale à celle de sa forme basique.

- Un indicateur coloré de pH peut être utilisé pour:
  - Déterminer approximativement le pH d'une solution.
  - Détecter le point d'équivalence approximativement lors d'un dosage acide base, en utilisant un indicateur tel que  $pH_E$  appartient à sa zone de virage.
  - Si on dose une sol. base faible par A. fort, au point d'éq on a:  $[B] = 10^{-pH}$

• Le coefficient d'ionisation :  $\alpha = \frac{n(x) \text{ dissocié}}{n(x) \text{ initial}}$

• Montrons qu'au point de demi équivalence  $[A^-] = [AH]$   
(dosage acide faible - base forte):

$$V_B = \frac{1}{2} V_{BE} \quad , \quad C_B V_B = \frac{1}{2} C_B V_{BE} = \frac{1}{2} C_A V_A$$

$$\alpha C_B V_B = n(OH^-) = n(A^-)$$

$$\text{d'où } n(A^-) = \frac{1}{2} C_A V_A = \frac{1}{2} n_0$$

$$n_{AH} = n_0 - n_{A^-} = n_0 - \frac{1}{2} n_0 = \frac{1}{2} n_0$$

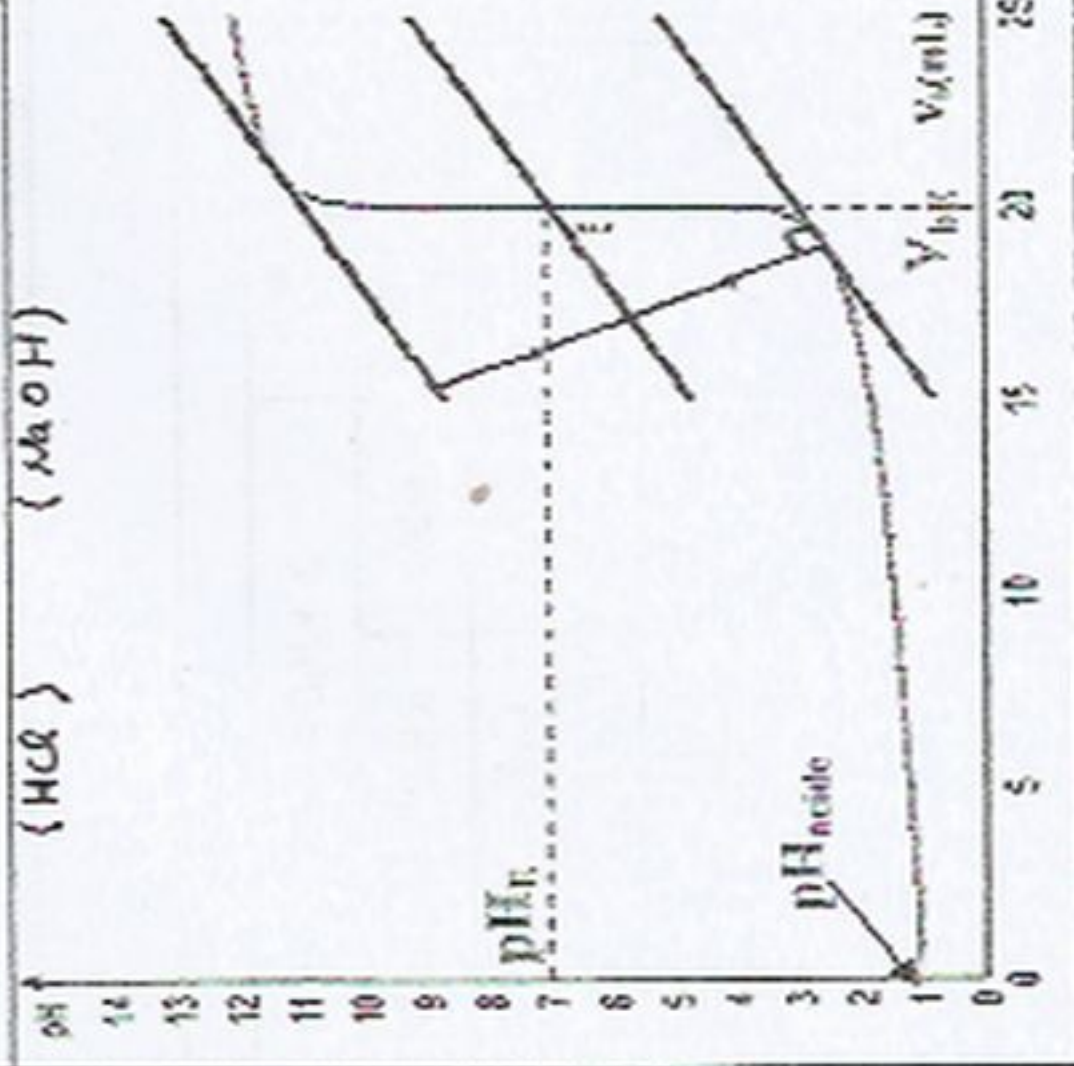
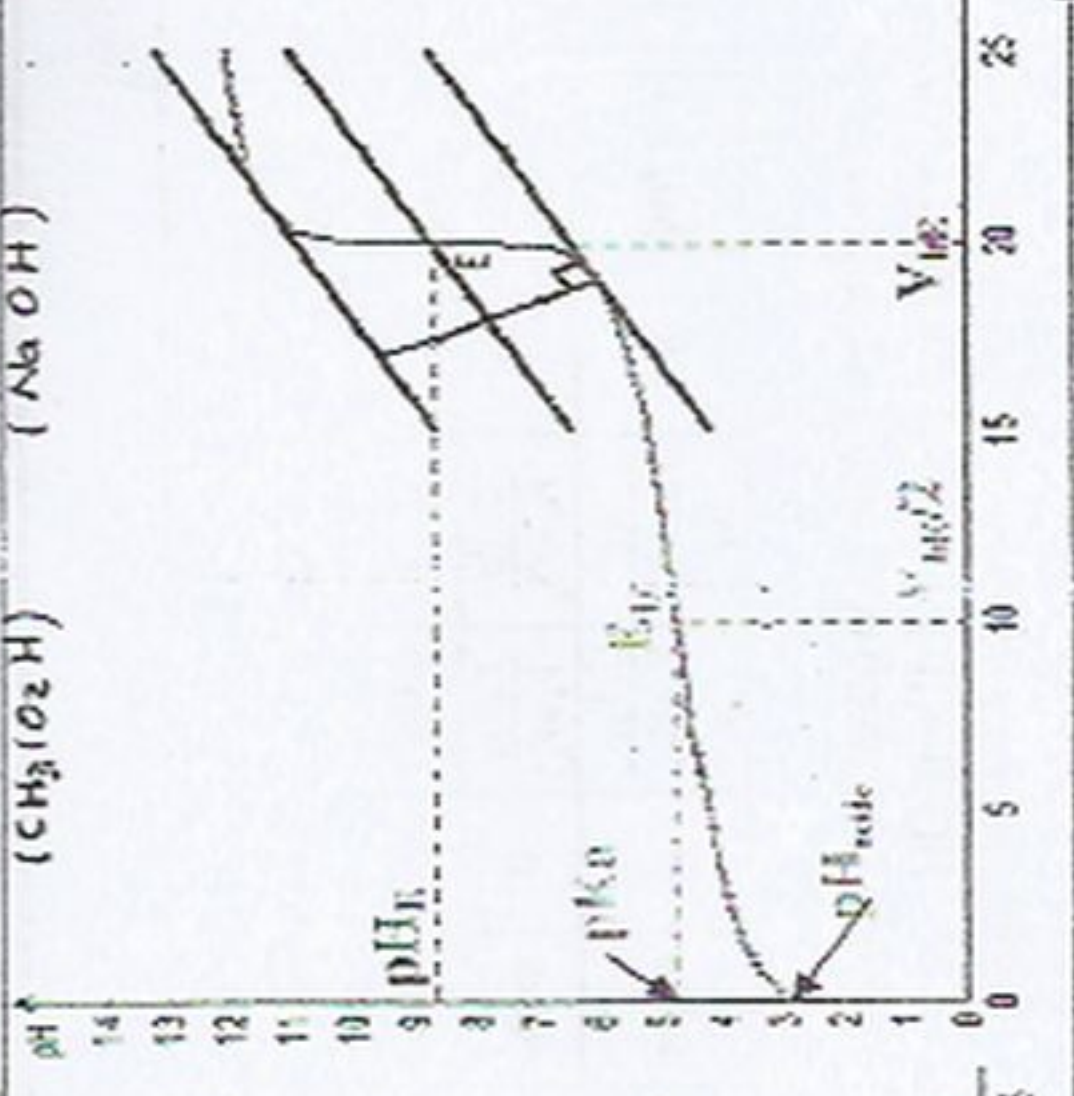
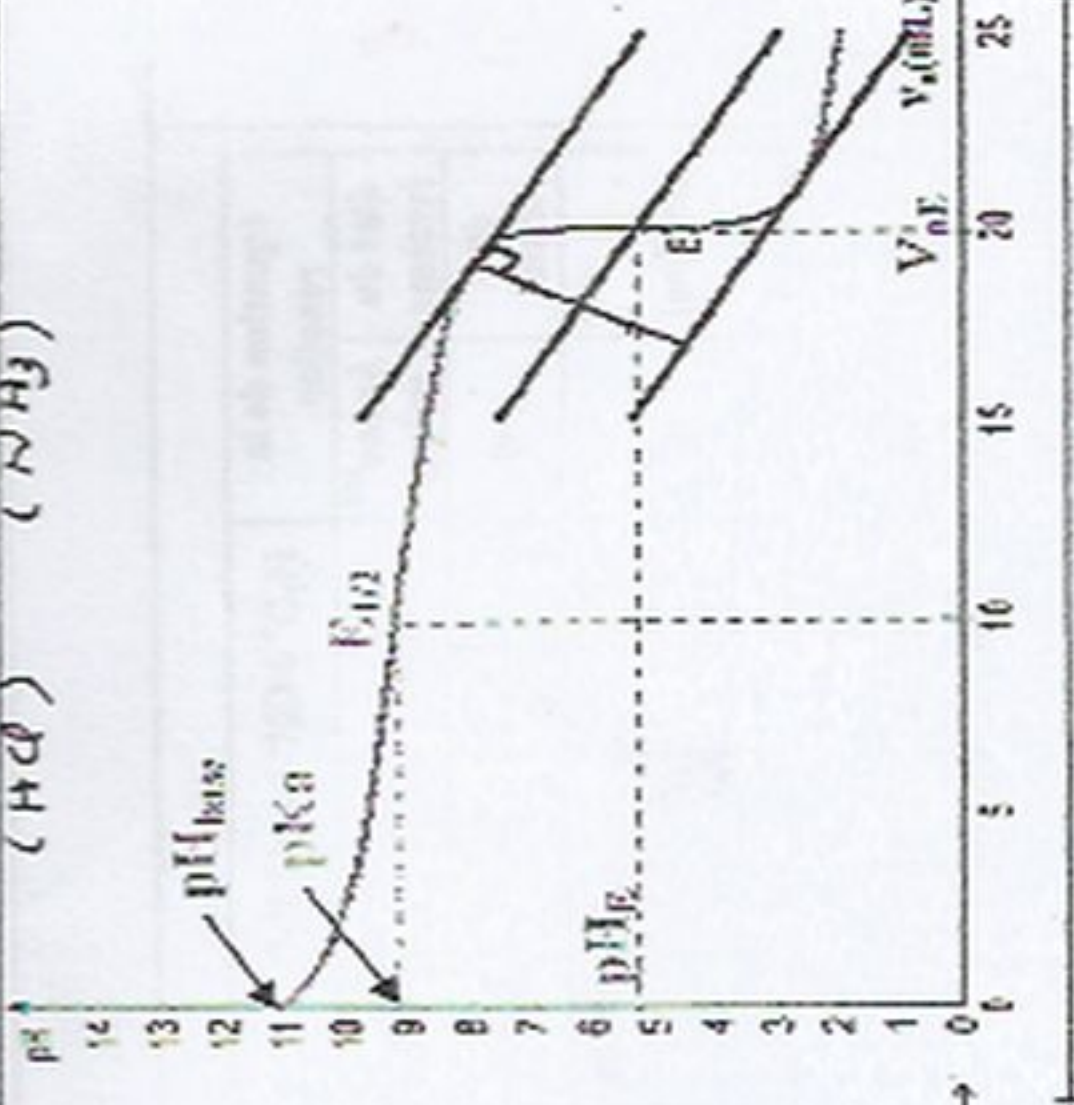
$$\text{d'où } n_{AH} = n_{A^-} \text{ ainsi } \frac{n_{AH}}{V} = \frac{n_{A^-}}{V} \text{ d'où } [A^-] = [AH].$$

• Quand on nous demande de chercher le volume d'acide fort à ajouter pour un volume de base faible (ou inverse) pour obtenir un  $pH = pK_a$ , on cherche  $V_{AE}$  puis le volume à ajouter =  $\frac{V_{AE}}{2}$  (demi équivalence).

voir b) p160 : exemple Tome II

• Lorsqu'on dose deux solutions d'acides  $A_1H$  et  $A_2H$  par  $S_B$  (solution de Base forte), l'acide qui correspond à  $V_{BE}$  le plus élevé est le plus fort. (sachant que  $[A_1H] = [A_2H]$  et même volume).

Les réactions acide-base

Courbe	Acide fort - Base forte (HCl) (NaOH)	Acide faible - Base forte (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H) (NaOH)	Acide fort - Base faible (HCl) (NH <sub>3</sub> )
			
Observations	<ul style="list-style-type: none"> <li>Faible variation de pH avant et après l'équivalence.</li> <li>Saut brusque de pH au voisinage du point d'équivalence.</li> <li>La courbe admet un point d'inflexion, c'est le point d'équivalence E.</li> <li>pH<sub>E</sub> = 7 la solution est neutre à l'équivalence.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Faible variation de pH avant et après l'équivalence.</li> <li>Saut brusque de pH au voisinage du point d'équivalence.</li> <li>La courbe admet deux points d'inflexion, le point d'équivalence E et le point de demi-équivalence E<sub>1/2</sub>.</li> <li>pH<sub>E</sub> &gt; 7 la solution est basique à l'équivalence.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Faible variation de pH avant et après l'équivalence.</li> <li>Chute brusque de pH au voisinage du point d'équivalence.</li> <li>La courbe admet deux points d'inflexion, le point d'équivalence E et le point de demi-équivalence E<sub>1/2</sub>.</li> <li>pH<sub>E</sub> &lt; 7 la solution est acide à l'équivalence.</li> </ul>
Equation de la réaction	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ <p>Cette réaction est totale car :</p> $K = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} = 10^{14} \text{ à } 25^\circ\text{C} \text{ donc } K \gg 1.$	$\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ <p>Cette réaction est totale car :</p> $K = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_e}$ $\frac{K_a}{K_e} = 10^{14-4,8} = 1,58 \cdot 10^9 \text{ à } 25^\circ\text{C}$ <p>donc <math>K \gg 1</math>. (dans notre cas le pK<sub>a</sub> = 4,8)</p>	$\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ <p>Cette réaction est totale car :</p> $K = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_a} = 10^{9,2}$ $= 1,58 \cdot 10^9 \text{ à } 25^\circ\text{C} \text{ donc } K \gg 1$ <p>(dans notre cas le pK<sub>a</sub> = 9,2)</p>

Condition d'équivalence	$n \text{H}_3\text{O}^+ = n \text{OH}^-$ $C_a V_a = C_b V_{bE}$	$n \text{H}_3\text{O}^+ = n B_x$ $C_a V_{aE} = C_b V_b$
-------------------------	---	---

Au point d'équivalence E		Condition d'équivalence																																																																								
<p>La réaction est totale et la quantité d'ions <math>\text{H}_3\text{O}^+</math> provenant de l'acide est égale à la quantité d'ions <math>\text{OH}^-</math> provenant de la base versée à l'équivalence, on alors disparition totale de ces ions.</p> <p>Si l'acide utilisé est l'acide chlorhydrique (<math>\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-</math>) et la base utilisée est la soude (<math>\text{Na}^+ + \text{OH}^-</math>), les concentrations des espèces chimiques présentes au point d'équivalence :</p> <p>**/ <math>[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}</math> car ces ions proviennent de l'autoprotolyse de l'eau (ou ionisation propre de l'eau).</p> <p>**/ <math>[\text{Na}^+] = n(\text{Na}^+) / (V_a + V_{bE})</math></p> <p><math display="block">= C_b V_{bE} / (V_a + V_{bE})</math></p> <p>**/ <math>[\text{Cl}^-] = n(\text{Cl}^-) / (V_a + V_{bE})</math></p> <p><math display="block">= C_a V_a / (V_a + V_{bE}) = [\text{Na}^+]</math></p>	<p>La réaction est totale et la quantité d'acide AH est égale à la quantité d'ions <math>\text{OH}^-</math> provenant de la base versée à l'équivalence, on alors disparition totale de AH et de <math>\text{OH}^-</math> d'où</p> <p><math display="block">y_f = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} = \frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}} = [\text{A}^-]</math></p> <p>Si la base utilisée est la soude (<math>\text{Na}^+ + \text{OH}^-</math>), la concentration des ions <math>\text{Na}^+</math> au point d'équivalence :</p> <p>**/ <math>[\text{Na}^+] = n(\text{Na}^+) / (V_a + V_{bE})</math></p> <p><math display="block">= C_b V_{bE} / (V_a + V_{bE})</math></p> <p><math display="block">= [\text{A}^-]</math></p> <p><math display="block">= \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} / (V_a + V_{bE})</math> donc au point d'équivalence on a un sel (<math>\text{Na}^+ + \text{A}^-</math>) à caractère basique de concentration molaire <math>c = C_a V_a / (V_a + V_{bE})</math> et de <math>\text{pH}_E = 1/2(\text{pKa} + \text{pKe} + \text{log} c)</math></p>	<p>La réaction est totale et la quantité d'ions <math>\text{H}_3\text{O}^+</math> provenant de l'acide versée à l'équivalence, on alors disparition totale de B et de <math>\text{H}_3\text{O}^+</math> d'où</p> <p><math display="block">y_f = \frac{C_a V_{aE}}{V_a + V_{aE}} = \frac{C_b V_b}{V_a + V_{aE}} = [\text{BH}^+]</math></p> <p>Si l'acide utilisé est (<math>\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-</math>), la concentration des ions <math>\text{Cl}^-</math> au point d'équivalence :</p> <p>**/ <math>[\text{Cl}^-] = n(\text{Cl}^-) / (V_b + V_{aE})</math></p> <p><math display="block">= C_a V_{aE} / (V_b + V_{aE})</math></p> <p><math display="block">= [\text{BH}^+]</math></p> <p><math display="block">= C_b V_b / (V_b + V_{aE})</math> donc au point d'équivalence on a un sel (<math>\text{BH}^+ + \text{Cl}^-</math>) à caractère acide de concentration molaire <math>c = C_a V_{aE} / (V_{aE} + V_b)</math> et de <math>\text{pH}_E = 1/2(\text{pKa} - \text{log} c)</math></p>																																																																								
<table border="1"> <tr> <th colspan="2">équation de la réaction</th> <th colspan="2"><math>\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}</math></th> </tr> <tr> <th>état du système</th> <th>Avancé volum</th> <th><math>n(\text{H}_3\text{O}^+)</math></th> <th><math>n(\text{OH}^-)</math></th> </tr> <tr> <td>état initial</td> <td><math>y=0</math></td> <td><math>\frac{C_a V_a}{V_a + V_{bE}}</math></td> <td><math>\frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}}</math></td> </tr> <tr> <td>état final</td> <td><math>y_f</math></td> <td><math>\frac{C_a V_a - y_f}{V_a + V_{bE}}</math></td> <td><math>\frac{C_b V_{bE} - y_f}{V_a + V_{bE}}</math></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td><math>=0</math></td> <td><math>=0</math></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>excès</td> <td>Excès</td> </tr> </table>	équation de la réaction		$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$		état du système	Avancé volum	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$	$n(\text{OH}^-)$	état initial	$y=0$	$\frac{C_a V_a}{V_a + V_{bE}}$	$\frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}}$	état final	$y_f$	$\frac{C_a V_a - y_f}{V_a + V_{bE}}$	$\frac{C_b V_{bE} - y_f}{V_a + V_{bE}}$			$=0$	$=0$			excès	Excès	<table border="1"> <tr> <th colspan="2">équation de la réaction</th> <th colspan="2"><math>\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}</math></th> </tr> <tr> <th>état du système</th> <th>Avancé volum</th> <th><math>n(\text{AH})</math></th> <th><math>n(\text{OH}^-)</math></th> </tr> <tr> <td>état initial</td> <td><math>y=0</math></td> <td><math>\frac{C_a V_a}{V_a + V_{bE}}</math></td> <td><math>\frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}}</math></td> </tr> <tr> <td>état final</td> <td><math>y_f</math></td> <td><math>\frac{C_a V_a - y_f}{V_a + V_{bE}}</math></td> <td><math>\frac{C_b V_{bE} - y_f}{V_a + V_{bE}}</math></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td><math>=0</math></td> <td><math>=0</math></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>excès</td> <td>excès</td> </tr> </table>	équation de la réaction		$\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$		état du système	Avancé volum	$n(\text{AH})$	$n(\text{OH}^-)$	état initial	$y=0$	$\frac{C_a V_a}{V_a + V_{bE}}$	$\frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}}$	état final	$y_f$	$\frac{C_a V_a - y_f}{V_a + V_{bE}}$	$\frac{C_b V_{bE} - y_f}{V_a + V_{bE}}$			$=0$	$=0$			excès	excès	<table border="1"> <tr> <th colspan="2">équation de la réaction</th> <th colspan="2"><math>\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}</math></th> </tr> <tr> <th>état du système</th> <th>Avancé volum</th> <th><math>n(\text{B})</math></th> <th><math>n(\text{H}_3\text{O}^+)</math></th> </tr> <tr> <td>état initial</td> <td><math>y=0</math></td> <td><math>\frac{C_b V_b}{V_b + V_{aE}}</math></td> <td><math>\frac{C_a V_{aE}}{V_b + V_{aE}}</math></td> </tr> <tr> <td>état final</td> <td><math>y_f</math></td> <td><math>\frac{C_b V_b - y_f}{V_b + V_{aE}}</math></td> <td><math>\frac{C_a V_{aE} - y_f}{V_b + V_{aE}}</math></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td><math>=0</math></td> <td><math>=0</math></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>excès</td> <td>excès</td> </tr> </table>	équation de la réaction		$\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$		état du système	Avancé volum	$n(\text{B})$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$	état initial	$y=0$	$\frac{C_b V_b}{V_b + V_{aE}}$	$\frac{C_a V_{aE}}{V_b + V_{aE}}$	état final	$y_f$	$\frac{C_b V_b - y_f}{V_b + V_{aE}}$	$\frac{C_a V_{aE} - y_f}{V_b + V_{aE}}$			$=0$	$=0$			excès	excès
équation de la réaction		$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$																																																																								
état du système	Avancé volum	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$	$n(\text{OH}^-)$																																																																							
état initial	$y=0$	$\frac{C_a V_a}{V_a + V_{bE}}$	$\frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}}$																																																																							
état final	$y_f$	$\frac{C_a V_a - y_f}{V_a + V_{bE}}$	$\frac{C_b V_{bE} - y_f}{V_a + V_{bE}}$																																																																							
		$=0$	$=0$																																																																							
		excès	Excès																																																																							
équation de la réaction		$\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$																																																																								
état du système	Avancé volum	$n(\text{AH})$	$n(\text{OH}^-)$																																																																							
état initial	$y=0$	$\frac{C_a V_a}{V_a + V_{bE}}$	$\frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}}$																																																																							
état final	$y_f$	$\frac{C_a V_a - y_f}{V_a + V_{bE}}$	$\frac{C_b V_{bE} - y_f}{V_a + V_{bE}}$																																																																							
		$=0$	$=0$																																																																							
		excès	excès																																																																							
équation de la réaction		$\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$																																																																								
état du système	Avancé volum	$n(\text{B})$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$																																																																							
état initial	$y=0$	$\frac{C_b V_b}{V_b + V_{aE}}$	$\frac{C_a V_{aE}}{V_b + V_{aE}}$																																																																							
état final	$y_f$	$\frac{C_b V_b - y_f}{V_b + V_{aE}}$	$\frac{C_a V_{aE} - y_f}{V_b + V_{aE}}$																																																																							
		$=0$	$=0$																																																																							
		excès	excès																																																																							



## Pile électrochimique

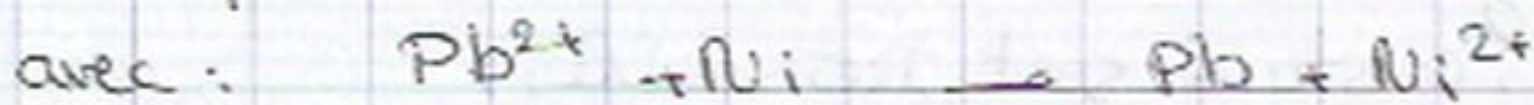
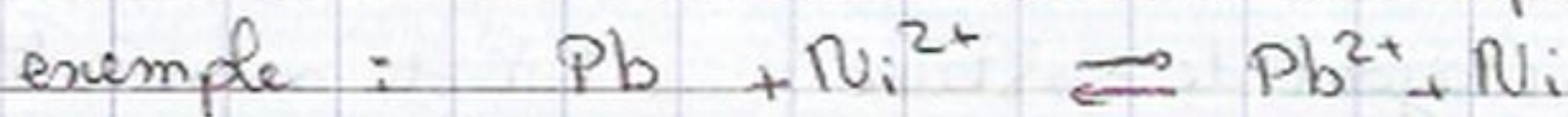
• cherchons les concentrations des ions de la pile :

• borne (-)

→ oxydation

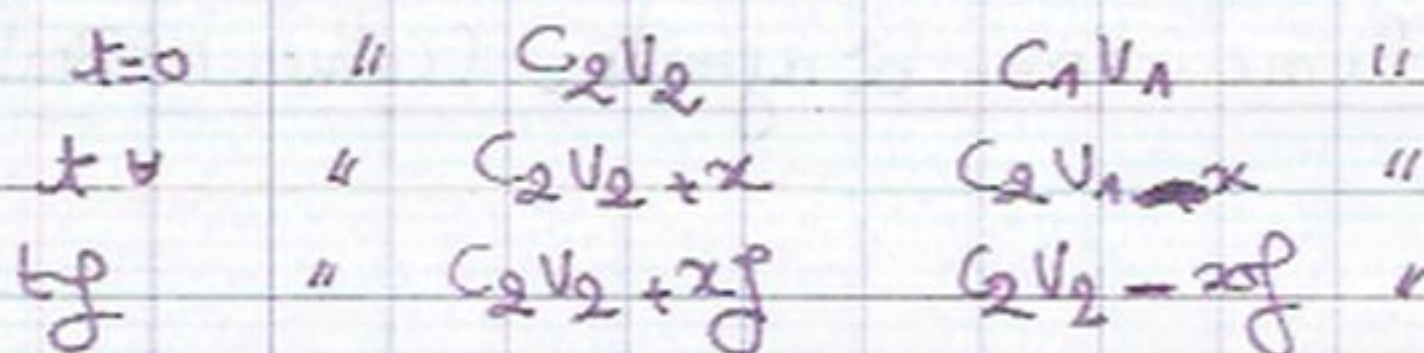
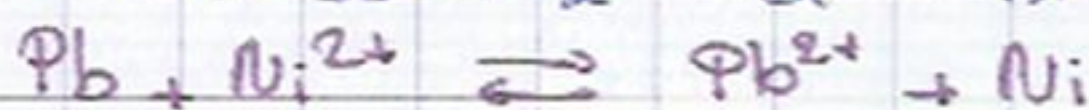
• borne (+)

→ réduction



est la réaction spontanée.

soit  $[\text{Pb}^{2+}]_i = C_1$  et  $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} = C'_1$   
 $[\text{Ni}^{2+}]_i = C_2$  et  $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{eq}} = C'_2$



$$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{eq}} = C'_2 = \frac{C_2 \cdot V_2 + x_f}{V_2} = C_2 + \frac{x_f}{V_2}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} = C'_1 = \frac{C_1 \cdot V_1 - x_f}{V_1} = C_1 - \frac{x_f}{V_1}$$

$$C'_2 + C'_1 = C_1 + C_2 + \left( \frac{x_f}{V_2} - \frac{x_f}{V_1} \right)$$

or  $\frac{V_1}{V_2} = 1$

= 0

ainsi  $C'_2 + C'_1 = C_1 + C_2$  (I)

de plus,  $K_p = \frac{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}}}$

$$K_p = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{eq}}}$$

$$K_p = \frac{C'_1}{C'_2} \quad \text{d'où} \quad C'_1 = K_p \cdot C'_2 \quad \text{(II)}$$

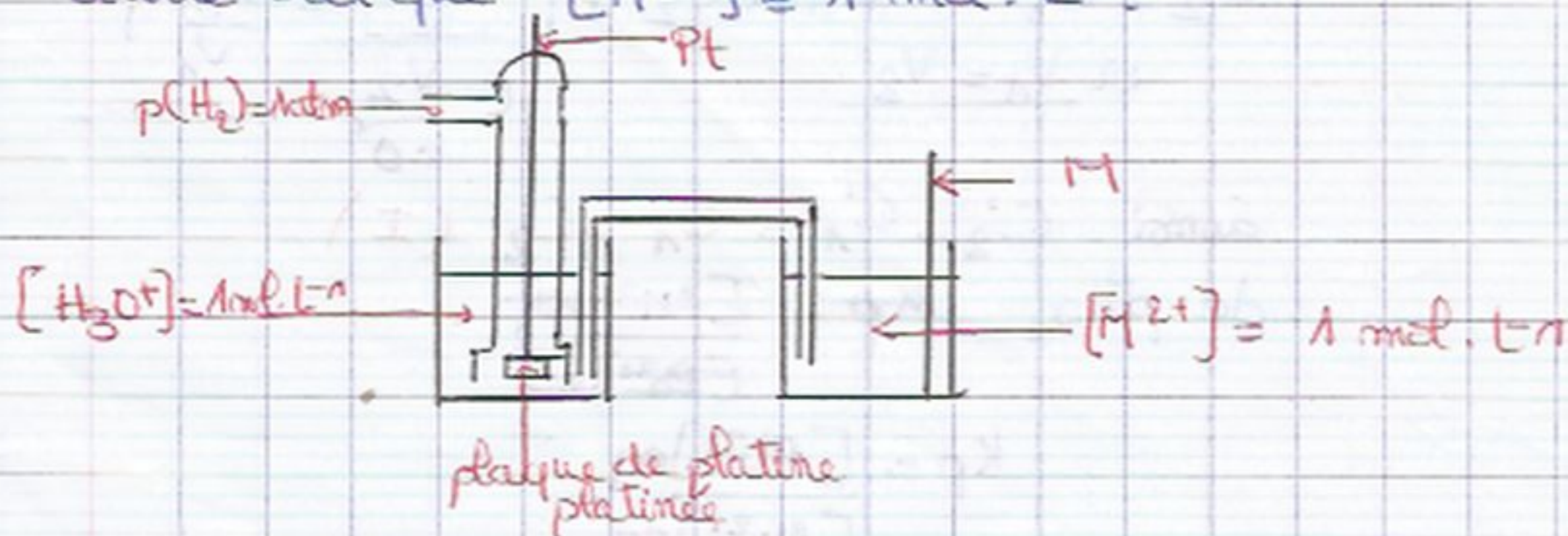
d'après (I) et (II) on déduit  $C'_1$  et  $C'_2$

- Calcul de la masse du dépôt formé par réaction (perdu):

$$\underline{m_x = \Delta c \cdot V \cdot M_x}$$

- L'ajout de cristaux  $\rightarrow$  loi de modération (les cristaux sont très solubles)
- L'ajout de limailles: Rien ne se passe (les limailles ne sont pas solubles)
- L'ajout de pastille de soude: réaction chimique avec  $\text{OH}^-$   $\rightarrow$  loi de modération.
- Véri volume d'eau à ajouter (Cahier M<sup>o</sup> Brahim).

Pile à hydrogène: Le potentiel normal d'électrode d'un couple redox  $\text{M}^{2+}/\text{M}$  noté  $E^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M})$  est la f.e.m. de la pile formée par une demi-pile normale à hydrogène placée à gauche et une demi-pile qui correspond au couple  $(\text{M}^{2+}/\text{M})$  placée à droite tel que  $[\text{M}^{2+}] = 1 \text{ mol. L}^{-1}$ .



symbole de la pile:  $\text{Pt, H}_2(1 \text{ atm}) \mid \text{H}_3\text{O}^+(1 \text{ mol. L}^{-1}) \parallel \text{M}^{2+}(1 \text{ mol. L}^{-1}) \mid \text{M}$

Si la R. spontanée est la R. directe  $K_p = K_{R(\text{eq})}$

Si non  $K_p = \frac{1}{K_R}$

Si  $E > 0 \rightarrow R_{\text{d}} = R_{\text{spont}}$

Si  $E < 0 \rightarrow R_{\text{inv}} = R_{\text{spont}}$

Si  $E = 0 \rightarrow$  pile usée

## Les piles alcalines

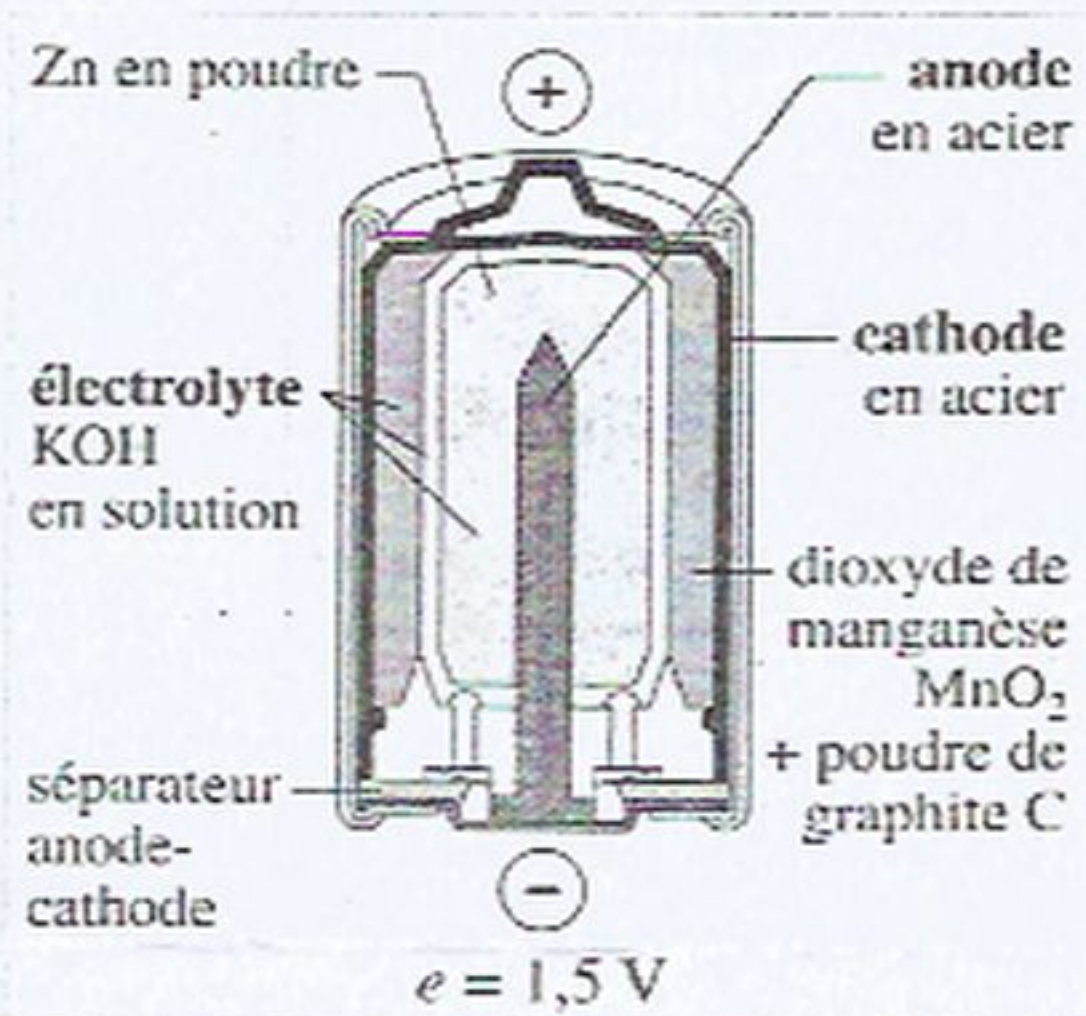
Dans la pile alcaline, l'électrolyte utilisé est l'hydroxyde de potassium KOH gélifié pour éviter son écoulement : la pile est dite sèche.

Le potassium est un alcalin (1<sup>ère</sup> colonne du tableau périodique) d'où le nom de pile alcaline.

Cet électrolyte (KOH) est un meilleur conducteur et la résistance interne des piles alcalines est plus faible que les salines, elles fonctionnent plus longtemps.

### 1- Pile alcaline à oxyde de manganèse

#### 1-1 Description :

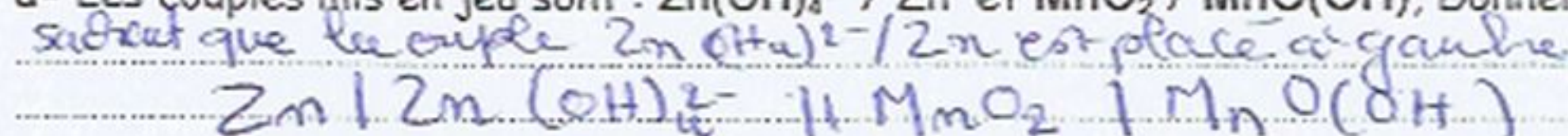


La pile comporte deux compartiments séparés par une feuille en fibre plastique imbibée de KOH : Ce fibre joue le rôle du jonction électriques

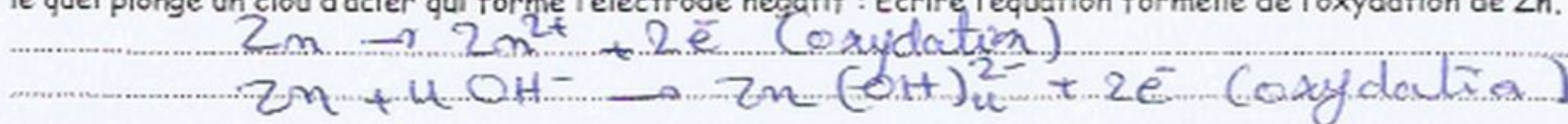
Anode	réducteur	Poudre de Zinc
	collecteur	Tige métallique
Cathode	oxydant	MnO <sub>2</sub> et la graphite en poudre
	collecteur	Récepteur en acier
Electrolyte milieu	Solution l'hydroxyde de potassium KOH Basique	

#### 1-2 Principe de fonctionnement d'une pile alcaline.

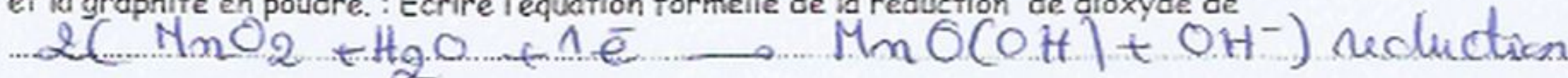
a- Les couples mis en jeu sont :  $Zn(OH)_4^{2-} / Zn$  et  $MnO_2 / MnO(OH)$ , Donner le symbole de cette pile.



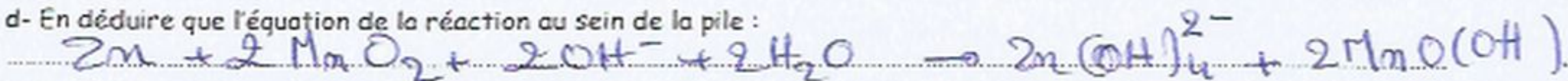
b- Le compartiment anodique (l'anode :  $\ominus$ ) siège d'une Oxydation contient le zinc Zn en poudre avec KOH dans le quel plonge un clou d'acier qui forme l'électrode négatif : Ecrire l'équation formelle de l'oxydation de Zn.



c- Le compartiment cathodique (la cathode :  $\oplus$ ) siège d'une réduction contient le dioxyde de  $MnO_2$  et la graphite en poudre. : Ecrire l'équation formelle de la réduction de dioxyde de

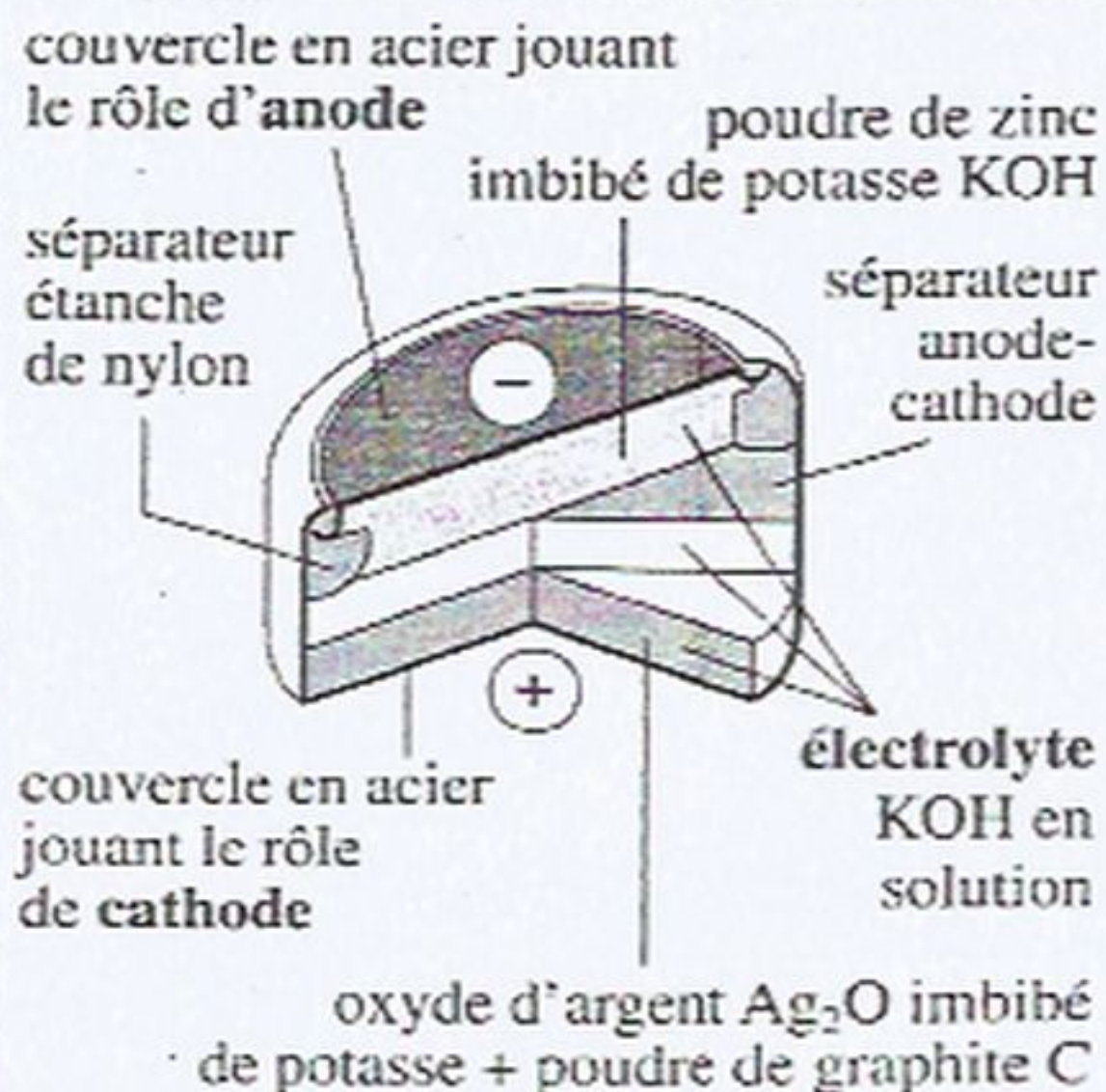


d- En déduire que l'équation de la réaction au sein de la pile :



## 2- Pile alcaline à oxyde d'argent : $\text{Ag}_2\text{O}$

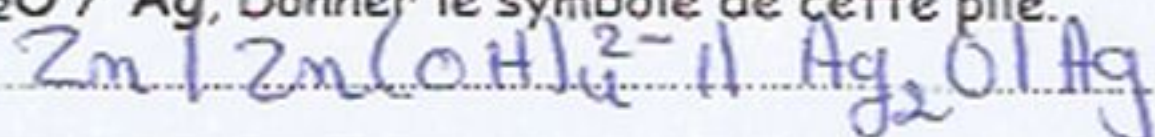
### 2-1 Description :



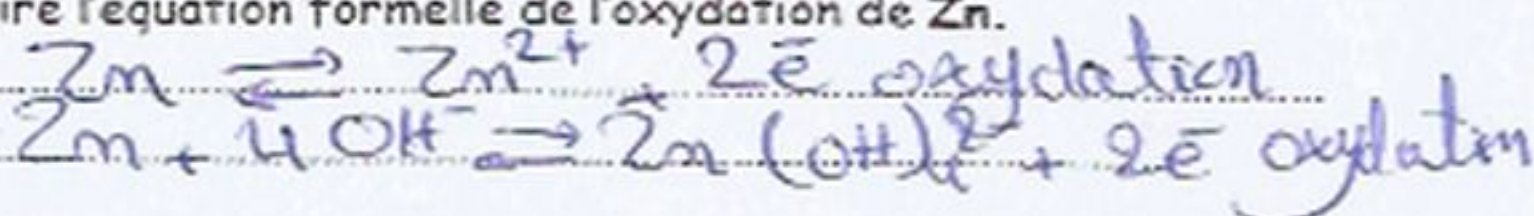
L'anode : Plaque de Zn en contact direct avec la solution d'électrolyte KOH gélifié.  
 La cathode : Tige en argent, en contact direct avec l'oxyde d'argent  $\text{Ag}_2\text{O}$  et du graphite en poudre

### 2-2 Principe de fonctionnement d'une pile alcaline à oxyde d'argent

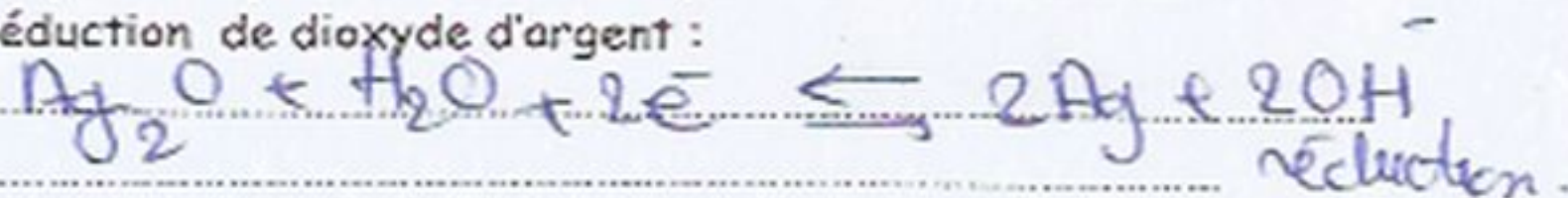
a- Les couples mis en jeu sont :  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} / \text{Zn}$  et  $\text{Ag}_2\text{O} / \text{Ag}$ . Donner le symbole de cette pile.



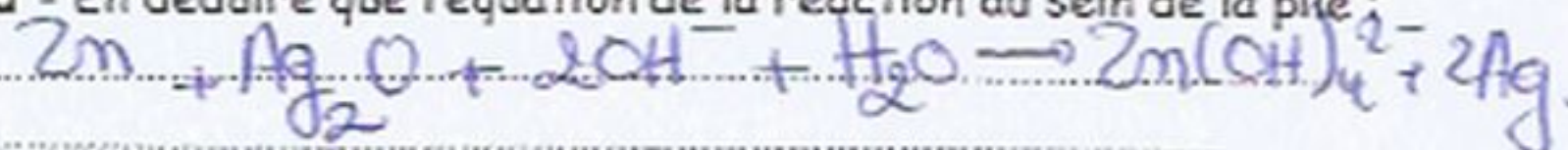
b- Le compartiment anodique (L'anode :  $\ominus$ ) siège d'une Oxydation contient le zinc Zn en poudre avec KOH dans le quel plonge un clou d'acier qui forme l'électrode négatif : Ecrire l'équation formelle de l'oxydation de Zn.



c- Le compartiment cathodique (la cathode :  $\oplus$ ) siège d'une réduction contient le dioxyde d'argent  $\text{Ag}_2\text{O}$  et du graphite en poudre. : Ecrire l'équation formelle de la réduction de dioxyde d'argent :



d- En déduire que l'équation de la réaction au sein de la pile :



## 3- Pile alcaline à oxyde de mercure : $\text{HgO}/\text{Hg}$ Même principe que la pile à d'argent

Anode	réducteur	Poudre de Zinc
	collecteur	Tige métallique
Cathode	oxydant	oxyde de <u>mercure</u> et la graphite en poudre
	collecteur	Récepteur en acier
Electrolyte	Solution l'hydroxyde de potassium KOH	
milieu	Basique	

### 3-2 Principe de fonctionnement d'une pile alcaline à oxyde de mercure.

a- Les couples mis en jeu sont :  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} / \text{Zn}$  et  $\text{HgO} / \text{Hg}$ . Donner le symbole de cette pile.

b- Le compartiment anodique (L'anode :  $\ominus$ ) siège d'une Oxydation contient le zinc Zn en poudre avec KOH dans le quel plonge un clou d'acier qui forme l'électrode négatif : Ecrire l'équation formelle de l'oxydation de Zn.

c- Le compartiment cathodique (la cathode :  $\oplus$ ) siège d'une réduction contient l'oxy  $\text{HgO}$  et du graphite en poudre. : Ecrire l'équation formelle de la réduction de dioxyde d'argent :

c- En déduire que l'équation de la réaction au sein de la pile :

