

EXEMPLES D'ACTIVITÉS	CONTENUS	COMPÉTENCES EXIGIBLES
<p>Mise en évidence par pH-métrie qu'une transformation n'est pas toujours totale et que la réaction chimique qui lui est associée a lieu dans les deux sens : les exemples sont pris dans le domaine acido-basique.</p> <p>Modélisation d'un état d'équilibre dynamique à l'échelle microscopique.</p>	<p>1. Une transformation chimique n'est pas toujours totale et la réaction a lieu dans les deux sens</p> <ul style="list-style-type: none"> - Introduction du pH et de sa mesure. - Mise en évidence expérimentale sur une transformation chimique donnée, d'un avancement final différent de l'avancement maximal. - Symbolisme d'écriture de l'équation de la réaction : le signe égal =. - Etat d'équilibre d'un système chimique. - Taux d'avancement final d'une réaction : $\tau = X_{\text{final}}/X_{\text{maximal}}$. - Interprétation à l'échelle microscopique de l'état d'équilibre en termes de cinétique : chocs efficaces entre entités réactives d'une part et entités produites d'autre part. 	<ul style="list-style-type: none"> - Définir un acide ou une base selon Brønsted. - Ecrire l'équation de la réaction associée à une transformation acido-basique et identifier dans cette équation les deux couples mis en jeu. - Connaître la définition du pH pour les solutions aqueuses diluées. - Être capable de mesurer la valeur du pH d'une solution aqueuse avec un pH-mètre. - Connaissant la valeur de la concentration et du pH d'une solution d'acide, calculer l'avancement final de la réaction de cet acide sur l'eau et le comparer à l'avancement maximal. - Connaître la définition du taux d'avancement final et le déterminer à partir d'une mesure.
<p>Mise en évidence par conductimétrie que, pour une réaction donnée, le quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système est constant et ce, quel que soit l'état initial du système : les exemples sont pris sur des solutions d'acides carboxyliques à différentes concentrations.</p> <p>Détermination par conductimétrie du taux d'avancement final de la réaction de différents acides sur l'eau pour une même concentration initiale.</p>	<p>2. État d'équilibre d'un système</p> <ul style="list-style-type: none"> - Quotient de réaction, Q_r : expression littérale en fonction des concentrations molaires des espèces dissoutes pour un état donné du système. - Généralisation à divers exemples en solution aqueuse homogène ou hétérogène (présence de solides). - Détermination de la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système, noté $Q_{r, \text{éq}}$. - Constante d'équilibre K associée à l'équation d'une réaction, à une température donnée. - Influence de l'état initial d'un système sur le taux d'avancement final d'une réaction. 	<ul style="list-style-type: none"> - Utiliser la relation liant la conductance G aux concentrations molaires effectives $[X_i]$ des ions X_i en solution. - Savoir que, lorsque l'état d'équilibre du système est atteint, les quantités de matière n'évoluent plus, et que cet état d'équilibre est dynamique. - En disposant de l'équation d'une réaction, donner l'expression littérale du quotient de réaction Q_r. - Savoir que le quotient de réaction dans l'état d'équilibre d'un système, $Q_{r, \text{éq}}$, prend une valeur, indépendante de la composition initiale, qui est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction. - Savoir que, pour une transformation donnée, le taux d'avancement final dépend de la constante d'équilibre et de l'état initial du système.
<p>Activités documentaires et expérimentales autour du pH pour des produits de la vie courante et dans les milieux biologiques.</p> <p>Détermination par spectrophotométrie des domaines de distribution et de prédominance des formes acide et basique d'un indicateur coloré ; mise en évidence de la zone de virage d'un indicateur coloré.</p> <p>Détermination de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'un indicateur coloré sur l'eau.</p> <p>Applications des transformations associées à des réactions acido-basiques : analyse d'une courbe $\text{pH} = f(V)$ et choix d'un indicateur coloré pour repérer l'équivalence.</p> <p>Titration d'un produit de la vie courante par pH-métrie, conductimétrie ou colorimétrie et applications*.</p>	<p>3. Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse</p> <ul style="list-style-type: none"> - Autoprotolyse de l'eau ; constante d'équilibre appelée produit ionique de l'eau, notée K_e et $\text{p}K_e$. - Echelle de pH : solution acide, basique et neutre. - Constante d'acidité, notée K_A et $\text{p}K_A$. - Comparaison du comportement en solution, à concentration identique, des acides entre eux et des bases entre elles. - Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique. - Diagrammes de prédominance et de distribution d'espèces acides et basiques en solution. - Zone de virage d'un indicateur coloré acido-basique. - Titration pH-métrique d'un acide ou d'une base dans l'eau en vue de déterminer le volume versé à l'équivalence et de choisir un indicateur coloré acido-basique pour un titrage. - Qu'en est-il des transformations totales ? - Détermination du taux d'avancement final d'une réaction sur un exemple de titrage acido-basique. 	<ul style="list-style-type: none"> - Savoir que K_e est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau. - Connaissant la valeur du pH d'une solution aqueuse, dire si elle est acide, basique ou neutre. - À partir de la concentration molaire des ions H_3O^+ ou OH^-, déduire la valeur du pH de la solution. - Associer la constante d'acidité K_A à l'équation de la réaction d'un acide sur l'eau. - Déterminer la constante d'équilibre associée à l'équation d'une réaction acido-basique à l'aide des constantes d'acidité des couples en présence. - Connaissant le pH d'une solution aqueuse et le $\text{p}K_A$ du couple acide/base indiquer l'espèce prédominante ; application aux indicateurs colorés. - Réaliser par suivi pH-métrique le titrage d'un acide ou d'une base en solution aqueuse. - Déterminer, à partir des résultats d'une expérience, le volume versé à l'équivalence lors d'un titrage acide-base*. - Montrer qu'un indicateur coloré convenablement choisi permet de repérer l'équivalence.

*Activités pouvant donner lieu à utilisation des technologies de l'information et de la communication

Commentaires

En classe de seconde et de première scientifique, les notations employées pour les concentrations en espèces dissoutes ne sont pas indiquées : [espèce dissoute]. Or ce sont des concentrations à l'état final et donc à l'état d'équilibre du système. En classe terminale, il importe de bien distinguer l'état initial du système de son état d'équilibre et donc d'indiquer les concentrations à l'état d'équilibre ainsi qu'à l'état initial. L'enseignant opère les choix qu'il juge appropriés. Il est suggéré d'employer l'indice i pour l'état initial ; pour l'état final : soit aucun indice, soit eq ou f . Le pH d'une solution aqueuse diluée est défini par l'écriture simplifiée $pH = -\log_{10} [H_3O^+]$. Dans cette relation $[H_3O^+]$ représente le nombre qui mesure la concentration molaire exprimée en $mol.L^{-1}$ (le logarithme se rapportant à un nombre sans dimension).

Les définitions du solvant et du soluté sont rappelées.

Sur l'exemple de la mise en solution d'un acide, tel l'acide éthanóique, l'objectif est de montrer par la mesure du pH que la transformation n'est pas totale. Il suffit pour cela de montrer que la concentration effective en ions H_3O^+ , égale à celle en ions acétate, est plus faible que la concentration apportée en acide éthanóique.

Les expériences complémentaires de mesures de pH consécutives à l'addition d'une goutte d'acide éthanóique pur ou d'éthanoate de sodium solide (pour ne pas trop modifier le volume de la solution) montrent que la réaction chimique mise en jeu s'effectue dans les deux sens, ce qui justifie l'utilisation d'un symbole symétrique.

Il n'existe pas d'accord international IUPAC pour l'écriture de la réaction chimique ; plusieurs écritures sont acceptées. Dans ce programme, il a été choisi d'introduire le signe $=$. Il indique, comme en classe de première, le bilan de matière et de charge. Il ne présume pas, lorsque toutes les espèces chimiques du système sont en présence, du sens dans lequel se fait la transformation.

Il a été choisi d'introduire le taux d'avancement final pour s'affranchir de la concentration initiale apportée en espèces dissoutes. Les interprétations sont ainsi rendues plus aisées, en particulier pour comparer les acides -respectivement les bases- entre eux, à concentration molaire identique.

Dans l'état initial du système (p, T , concentrations molaires des espèces dissoutes), le quotient de réaction Q_r , associé à la réaction

$aA(aq) + bB(aq) = cC(aq) + dD(aq)$, est défini par :

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

Dans l'écriture précédente, tout comme dans la définition du pH, la concentration molaire des espèces dissoutes [espèce dissoute], représente le nombre qui mesure la concentration molaire de cette espèce exprimée en $mol.L^{-1}$. La valeur du quotient de réaction n'est pas dimensionnée. Au moment de la généralisation, l'enseignant choisit ses exemples sur des transformations rencontrées dans les classes de seconde et de première scientifique (par exemple tests des ions). Dans l'expression du quotient de réaction n'interviennent que les concentrations molaires des espèces dissoutes.

L'activité expérimentale utilisant la conductimétrie a pour objectif de déterminer la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système et de montrer que cette valeur est constante pour différents états initiaux. Ce dernier est noté $Q_{r,eq}$ et sa valeur est identifiée à la constante d'équilibre, notée K , associée à l'équation de cette réaction ; la constante d'équilibre ne dépend que de la température ; ceci est mentionné sans justification ni mise en évidence expérimentale. Cette manipulation donne l'occasion de réinvestir les acquis de conductimétrie de la classe de première scientifique. Dans le cas de la réaction des acides sur l'eau, $Q_{r,eq} = K_A$.

La terminologie "acide fort", "acide faible" - respectivement "base forte" et "base faible" - est ambiguë : elle est parfois reliée à la valeur du K_A du couple acide/base par comparaison aux K_A des couples de l'eau et parfois à la valeur du taux d'avancement par rapport à 1.

Lors de l'étude des réactions acido-basiques, seuls les monoacides et les monobases sont considérés. Les valeurs des pK_A ne sont pas limitées entre 0 et 14 (ils peuvent prendre des valeurs négatives et supérieures à 14). Les exemples de solutions acides et basiques sont pris dans la vie courante. Les diagrammes de prédominance et de distribution des espèces acides et basiques dissoutes, la zone de virage d'un indicateur coloré acido-basique et le critère de choix d'un indicateur coloré acido-basique sont avantageusement introduits au cours des séances de travaux pratiques. Une espèce A est dite prédominante devant une espèce B dès que $[A] > [B]$.

Lors de la première étude d'une courbe de titrage par suivi pH-métrique, l'objectif du tracé et de l'analyse de cette courbe est, après avoir calculé le volume versé à l'équivalence en connaissant les concentrations molaires des réactifs, de repérer le point singulier, et de l'identifier comme étant l'équivalence. Ce point correspond à l'extremum du coefficient directeur de la tangente à la courbe.

Lors d'un titrage ultérieur, l'élève sait comment repérer le point singulier sur la courbe par une méthode graphique ou logicielle et peut déterminer le volume versé à l'équivalence. Le titrage d'un produit de la vie quotidienne est proposé.

Pour conclure cette partie, il est intéressant de questionner l'élève sur l'emploi du qualificatif de "transformation totale" employé jusqu'alors. Sur un exemple de titrage acido-basique, il est proposé de déterminer à l'aide de la valeur du pH (mesure ou lecture sur une courbe de titrage) la quantité de réactif titrant restant pour une valeur du volume versé inférieure à celle du volume versé à l'équivalence. Ceci permet de conclure que le taux d'avancement final est très proche de 1. La transformation est alors considérée comme totale.

C - Le sens "spontané" d'évolution d'un système est-il prévisible ?

Le sens d'évolution d'un système chimique peut-il être inversé ? (3 TP, 9 HCE)

Tout système chimique évolue spontanément vers un état d'équilibre. L'observation expérimentale du sens d'évolution de plusieurs systèmes permet de dégager un critère général d'évolution spontanée. Ce critère est illustré sur des réactions acido-basiques et des réactions d'oxydoréduction. Toutefois ce critère d'évolution ne prenant pas en compte les considérations cinétiques, il est possible de ne pas observer l'évolution prévue du système si celle-ci est très lente.

Tout comme la nature, le chimiste met à profit l'existence d'un sens spontané de l'évolution pour réaliser des conversions d'énergie. Après observation d'un transfert spontané d'électrons lorsque les espèces chimiques de deux couples oxydant/réducteur sont mélangées, il est montré qu'un transfert spontané d'électrons peut aussi se faire entre espèces chimiques séparées et que la transformation correspondante est alors utilisable pour récupérer de l'énergie électrique à l'aide d'un dispositif : la pile.

Pour un même système, il est parfois possible, en inversant le sens du courant électrique, de lui imposer un sens d'évolution non spontané. Cette transformation, qualifiée de "forcée", est l'électrolyse. Si, dans un dispositif, la transformation forcée est l'inverse de la transformation spontanée, il s'agit d'un accumulateur et l'électrolyse en constitue la "charge".

Les exemples de la respiration et de la photosynthèse permettent de faire un lien avec les sciences de la vie.