# LCFI 57 – Équilibre et Évolution Spontanée

Vendredi 28 janvier 2022

```
Niveau: Terminale STL Option SPCL
```

#### **Prérequis**:

- états physiques de la matière ;
- notion de solubilité;
- tableau d'avancement ;
- acides et bases niveau 1ère STL, notion de pH;
- formalisme de la flèche simple (réaction totale), des doubles flèches (réaction équilibrée);
- conductivité, loi de Kohlrausch.

# Équilibre et Évolution Spontanée

#### Repères de progressivité

Physique-chimie et mathématiques de première STL



Solubilité. Solution saturée. Influence du pH et de la température.

- Définir la solubilité molaire et massique d'une espèce chimique.
- Exploiter des données sur la solubilité pour établir qu'une solution est saturée ou non.
- Relier la solubilité d'une espèce chimique dans l'eau ou dans un solvant organique à sa structure en utilisant les termes : hydrophile, hydrophobe, lipophile, lipophobe, amphiphile.
- Comparer les solubilités d'une espèce chimique dans l'eau ou dans un solvant organique en analysant les structures du soluté et des solvants.
- Interpréter qualitativement l'influence du pH sur la solubilité d'une espèce chimique dans l'eau.

Capacité expérimentale : mettre en œuvre un protocole pour étudier l'influence du pH et de la température sur la solubilité d'une espèce chimique. Physique-chimie et mathématiques de première STL



pH en solution aqueuse. Acides forts, bases fortes. Acides faibles, bases faibles. Connaître la relation pH = -log([H₃O⁺]) et l'utiliser pour estimer la valeur du pH ou de la concentration en ions H₃O⁺.
 Écrire l'équation de la réaction totale d'un acide fort ou une base

- forte avec l'eau en utilisant le symbolisme de la simple flèche.

   Écrire l'équation de la réaction non totale d'un acide faible ou
- Ecrire l'équation de la réaction non totale d'un acide faible ou une base faible avec l'eau en utilisant le symbolisme de la double flèche.
- Recenser les espèces spectatrices.

Capacité expérimentale : mesurer le pH d'une solution aqueuse d'un acide ou d'une base pour en apprécier le caractère fort ou faible.

Autoprotolyse de l'eau ; constante d'autoprotolyse de l'eau.

pK<sub>a</sub> d'un couple acidebase ; domaines de prédominance. Solutions tampons. · Écrire l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau. · Connaître la relation K<sub>e</sub> = [H₃O⁺][HO⁻] et la valeur de K<sub>e</sub> à 25 °C pour en déduire le pH de l'eau pure

- Définir le pK<sub>a</sub> d'un couple acide/base comme étant le pH d'une solution équimolaire d'acide faible et de base faible conjugués.
- Identifier l'espèce prédominante d'un couple acide/base en fonction du pH du milieu et du pK<sub>a</sub> du couple, notamment dans le cas des acides α-aminés.
- Citer les propriétés d'une solution tampon.

Capacité expérimentale : préparer une solution tampon par mélange de solutions d'un acide et de sa base conjuguée.

# Équilibre et Évolution Spontanée

#### Attendus du programme

Notions et contenus	Capacités exigibles
Solubilité	
Quotient de réaction (Qr). Constante d'équilibre de solubilité (Ks). Sens d'évolution spontanée d'un système. Solubilité et solution saturée. Précipitation sélective des hydroxydes en fonction du pH. Influence de la température sur la constante d'équilibre.	<ul> <li>Définir et exprimer le quotient de réaction.</li> <li>Exprimer la constante d'équilibre d'une réaction de dissolution d'un solide ionique ou moléculaire.</li> <li>Prévoir l'apparition d'un précipité ou sa dissolution totale par comparaison de Qr et Ks.</li> <li>Déterminer la solubilité d'une espèce chimique dans l'eau pure à partir de Ks (sans tenir compte des propriétés acidebase des ions).</li> <li>Déterminer la composition d'une solution saturée.</li> <li>Déterminer une gamme de pH de précipitation sélective pour un mélange d'hydroxydes.</li> <li>Prévoir l'influence de la température sur la solubilité d'une espèce chimique en exploitant des données.</li> <li>Capacités expérimentales:</li> <li>Proposer et mettre en œuvre un protocole pour extraire une espèce chimique solide dissoute dans l'eau.</li> <li>Proposer et mettre en œuvre un protocole pour extraire sélectivement des ions d'un mélange par précipitation.</li> </ul>

#### Acides et bases

Constante d'acidité (Ka) ; pKa.

Influence du pKa sur la valeur du coefficient de dissociation.

Influence de la dilution sur le coefficient de dissociation.

Réaction acide-base.

Quotient de réaction et constante d'équilibre acide-

- Exprimer la constante d'acidité d'un acide dans l'eau.
- Comparer la force de deux acides faibles à partir de leur pKa.
- Prévoir l'influence de la force de l'acide sur la valeur du coefficient de dissociation de deux acides faibles de même concentration.
- Prévoir l'influence de la dilution sur la valeur du coefficient de dissociation d'un acide faible.
- Écrire l'équation de réaction d'un acide fort ou faible avec une base forte ou faible.
- Exprimer puis calculer la constante d'équilibre d'une réaction acide-base.

© Ministère de l'Éducation nationale et de la Jeunesse > www.education.gouv.fr

### Équilibre et Évolution Spontanée

#### Objectifs de la leçon

#### **Messages essentiels:**

- utiliser Q<sub>r</sub> et K pour étudier l'évolution d'un système chimique en phase aqueuse, avec ou sans précipité ;
- comprendre la notion de solubilité et son lien avec K<sub>s</sub>;
- Comprendre le lien qu'il peut y avoir entre réactions acidobasiques et précipitation.

#### Difficultés prévisibles pour les élèves :

- exprimer le quotient réactionnel Q<sub>r</sub>;
- comprendre qu'il n'y a pas forcément un équilibre lorsqu'une précipitation est envisageable ;
- exprimer la solubilité s en fonction de K<sub>s</sub> à l'aide d'un tableau d'avancement.

#### Choix pédagogiques y remédier:

- Proposer divers exemples impliquant des solvants, des solides, des coefficients stœchiométriques différents de 1;
- réaliser d'un tableau d'avancement et d'une expérience quantitative.

I. 3) Sens d'évolution spontanée d'un système

$$NH_{3(aq)} + CH_3COOH_{(aq)} \iff NH_4^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

Initialement dans le bécher se trouvent :

$$[NH_3]_0 = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[CH_3COOH]_0 = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[NH_4^+]_0 = 2.0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[CH_3COO^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K = 10^{4,4}$$

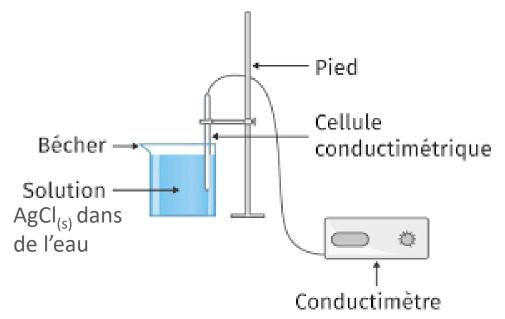
#### II. 2) Solubilité d'un solide dans l'eau pure

### Définitions (Rappels)

Solubilité: nombre de moles de solide se dissolvant dans un litre de solution. Elle est notée s et s'exprime en mol.L-1.

Solution saturée : une solution est dite saturée dès que le solvant ne peut plus dissoudre la totalité du solide introduit.

### Détermination du pKs de AgCl<sub>(s)</sub>



D'après la loi de Kohlrausch :

$$\sigma_{\acute{e}q} = \lambda_{Ag^{+}}[Ag^{+}]_{\acute{e}q} + \lambda_{Cl^{-}}[Cl^{-}]_{\acute{e}q}$$
$$= s(\lambda_{Ag^{+}} + \lambda_{Cl^{-}})$$

Conductivités molaires ioniques (valeurs tabulées à 25°C) :

$$\lambda_{Ag^{+}} = 61,9 \text{ mS. } cm^{-1}.L.mol^{-1}$$
  
 $\lambda_{Cl^{-}} = 76,31 \text{ mS. } cm^{-1}.L.mol^{-1}$ 

Source: https://www.lelivrescolaire.fr/page/13949694

#### II. 3) Précipitation sélective d'ions

Fe(OH)<sub>3(s)</sub> 
$$\iff$$
 Fe<sup>3+</sup><sub>(aq)</sub> + 3 HO<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>
Mg(OH)<sub>2(s)</sub>  $\iff$  Mg<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> + 2 HO<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>

### Calcul du pH limite d'apparition du solide

$$K_s^1 = \frac{[Fe^{3+}]_{\acute{e}q}[HO^-]_{\acute{e}q}^3}{(C^0)^4} = \frac{[Fe^{3+}]_{\acute{e}q}K_e^3(C^0)^2}{[H_3O^+]_{\acute{e}q}^3}$$

$$pKs_1 = 3 pKe - 3pH - \log(\frac{[Fe^{3+}]_{\acute{e}q}}{C^0})$$

$$pH_{lim1} = pKe - \frac{1}{3}(pKs_1 + \log(\frac{[Fe^{3+}]_0}{C^0}))$$

$$pH_{lim2} = pKe - \frac{1}{2}(pKs_2 + \log(\frac{[Mg^{2+}]_0}{C^0}))$$

Produits de solubilité (valeurs tabulées à 25°C) :  $pKs_1(Fe(OH)_{3(s)}) = 37$   $pKs_2(Mg(OH)_{2(s)}) = 11$ 

$$[Fe^{3+}]_0 = [Mg^{2+}] = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$