

les
QCM
de la prépa

Une approche différente
pour réussir sa Prépa



Chimie

Première année

M P S I
P C S I
P T S I
B C P S T

Collection dirigée par Laurent Desmottes
Professeur en classes préparatoires

hachette
SUPÉRIEUR

Composition : IndoLogic

Maquette intérieure : Nicolas Piroux

Maquette de couverture : Nicolas Piroux

www.hachette-education.com

© HACHETTE LIVRE 2010, 43 quai de Grenelle 75905 Paris Cedex 15

ISBN : 978-2-01-181239-1



Pour Hachette Éducation, le principe est d'utiliser des papiers composés de fibres naturelles, renouvelables, recyclables, fabriquées à partir de bois issus de forêts qui adoptent un système d'aménagement durable.

En outre, Hachette Éducation attend de ses fournisseurs de papier qu'ils s'inscrivent dans une démarche de certification environnementale reconnue.

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés pour tous pays.

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes des articles L. 122-4 et L. 122-5, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et, d'autre part, que « les analyses et les courtes citations » dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite ».

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, sans autorisation de l'éditeur ou du Centre français de l'exploitation du droit de copie (20, rue des Grands-Augustins 75006 Paris), constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

Introduction

Cet ouvrage s'adresse à tous les étudiants en 1^{ère} année d'études supérieures scientifiques (classes préparatoires et 1^{er} cycle universitaire) désirant tester l'outil QCM. Ils en découvriront les nombreuses vertus.

- Par leur caractère ludique, les QCM sont une **invitation permanente à travailler**, et à le faire **avec enthousiasme**.
- Séparés en blocs indépendants, les QCM se prêtent particulièrement à des séquences de travail de courte durée (1/2 heure par exemple), propices à **une concentration et une efficacité maximales**.
- N'exigeant pas de rédaction, les QCM renvoient néanmoins à **la nécessité de rédiger** convenablement un brouillon pour aboutir à la solution exacte.
- Les QCM confrontent immédiatement l'étudiant à **une évaluation sans concession**. Il n'y a pas de réussite approximative, aucune possibilité de biaiser : c'est bon ou c'est faux !
- Les QCM, qui ne sont faciles qu'en apparence, renvoient aux **fondamentaux** des programmes, à la difficulté qu'il y a finalement à maîtriser parfaitement des questions de base, et à la nécessité de retravailler constamment ces incontournables. Les QCM ont la vertu de secouer le cocotier.
- Les QCM poussent finalement l'étudiant à se remettre en cause dans ses pratiques, et à s'interroger sur **la qualité, le plaisir et la gestion du temps**, qui sont les véritables critères de la réussite aux concours.



Les sujets proposés dans cet ouvrage sont totalement inédits.

- Un premier chapitre donne quelques conseils de méthodologie.
- Les QCM, regroupant 5 ou 6 questions, sont classés en neuf chapitres thématiques, ce qui permet une utilisation régulière de l'ouvrage tout au long de l'année, à mesure de l'avancée du programme.

Chaque question propose 4 possibilités de réponse : A, B, C ou D.

Chaque question comporte exactement zéro, une ou deux réponse(s) exacte(s).

À chaque question, le candidat a donc le choix entre :

- sélectionner la seule réponse qu'il juge bonne parmi A, B, C ou D ;
- sélectionner les deux seules réponses qu'il juge bonnes parmi A, B, C ou D ;
- considérer qu'aucune des réponses proposées n'est bonne.

sommaire

Introduction	3
---------------------	---

Comment travailler les QCM ?	7
-------------------------------------	---

Chapitre 1 : Structure électronique de l'atome	19
---	----

	énoncés	corrigés
• QCM 1 : Énergie	20	25
• QCM 2 : Élément nickel	21	27
• QCM 3 : Orbitales atomiques	22	31
• QCM 4 : Classification périodique des éléments	23	34

Chapitre 2 : Structure électronique des molécules	37
--	----

	énoncés	corrigés
• QCM 1 : Schéma de Lewis	38	45
• QCM 2 : Polarisation de la liaison HCl	40	49
• QCM 3 : Composés aromatiques	41	51
• QCM 4 : Géométrie des molécules	43	56

Chapitre 3 : Cristallographie	61
--------------------------------------	----

	énoncés	corrigés
• QCM 1 : Maille du cristal d'argent	62	70
• QCM 2 : Titanate de baryum	64	75
• QCM 3 : Sites cristallographiques de l'aluminium	65	81
• QCM 4 : Chlorure d'ammonium	67	87
• QCM 5 : Germanium	69	91

Chapitre 4 : Équilibres acido-basiques		95
	énoncés	corrigés
• QCM 1 : pH et force d'un acide	96	104
• QCM 2 : Dosage d'un acide faible par une base forte	97	111
• QCM 3 : Acide phosphorique	99	116
• QCM 4 : Évolution d'un système acide-base	101	120
• QCM 5 : Solution concentrée d'acide chlorhydrique	102	123
Chapitre 5 : Équilibres de complexation		125
	énoncés	corrigés
• QCM 1 : Constantes d'équilibre	126	131
• QCM 2 : Complexes amminecuivre (II)	127	134
• QCM 3 : Compétition entre deux cations	129	140
Chapitre 6 : Équilibres de précipitation		145
	énoncés	corrigés
• QCM 1 : Produit de solubilité et solubilité	146	154
• QCM 2 : Composé le plus soluble	147	158
• QCM 3 : Masse de précipité formé	149	162
• QCM 4 : Diagramme de distribution des espèces	150	164
• QCM 5 : Précipitations compétitives	152	167
Chapitre 7 : Équilibres d'oxydoréduction		171
	énoncés	corrigés
• QCM 1 : Nombre d'oxydation	172	181
• QCM 2 : Formule de Nernst	174	189
• QCM 3 : Potentiel standard redox	176	198
• QCM 4 : Pile plomb-étain	177	206
• QCM 5 : Influence du pH	179	211

sommaire

Chapitre 8 : Cinétique chimique		217
	énoncés	corrigés
• QCM 1 : Ordre d'une réaction	218	227
• QCM 2 : Temps de demi réaction	219	230
• QCM 3 : Cinétique d'ordre 2	221	233
• QCM 4 : Dismutation des ions hypochlorite	223	237
• QCM 5 : Méthode des vitesses initiales	224	240
Chapitre 9 : Thermochimie		247
	énoncés	corrigés
• QCM 1 : Enthalpie standard de réaction	248	251
• QCM 2 : Enthalpies standard de formation	249	254

Comment travailler les QCM?

- *Qualité contre quantité*
- *Faites-vous plaisir en travaillant*
- *Dépêchez-vous d'aller lentement*
- *Ne tombez pas dans le piège de la spéculation*
- *Ne jouez pas à la devinette*
- *Soyez stratège en vérification*

Préambule

Les idées développées dans ce chapitre concourent à la réalisation d'un seul et même objectif : **votre réussite**. Pour des raisons de clarté, ces idées sont exposées de manière linéaire, mais elles représentent en réalité plusieurs facettes d'une seule et même philosophie.

Ne cherchez donc pas à mémoriser ces idées coûte que coûte. Essayez plutôt de vous en imprégner sans effort de concentration, et de relire ce chapitre comme on repasse en boucle une mélodie étrangère dont on ne saisirait pas toutes les paroles à la première écoute. Laissez-vous bousculer par une démarche qui ne va pas forcément de soi mais dont l'efficacité est pourtant avérée.

Il n'y a pas de recette miracle : les conseils prodigués ici ne produiront pas les effets escomptés si vous vous contentez de vous y conformer, mais sans grande conviction. Pour que la méthode porte ses fruits, vous devrez vous y engager résolument, et être intimement persuadé que c'est bien là la meilleure façon de travailler, et la seule qui soit réellement payante à court, moyen et long terme.

Il faudra donc vous approprier les idées qui sont développées dans les pages qui suivent, les reformuler avec vos propres mots, et les hiérarchiser à votre convenance. Certaines vous parleront davantage que d'autres : commencez par mettre en application celles que vous avez envie d'adopter. Les meilleures méthodes sont bien sûr celles que vous aurez mises au point et peaufinées vous-mêmes.

Certains étudiants réussissent très brillamment aux concours : ce ne sont pas forcément les plus savants ni les plus travailleurs, mais tous ont en commun le fait d'avoir, plus ou moins consciemment, mis au point et utilisé des méthodes efficaces. Il y a bien sûr mille et une façons de décrire les méthodes de travail qui marchent : selon les écoles pédagogiques, les concepts et le vocabulaire employé changent. Mais les réalités sous-jacentes sont toujours les mêmes. Ces méthodes, en apparence diverses et variées, se ressemblent étrangement. On y retrouve toujours un dénominateur commun :

qualité, plaisir, gestion du temps.

Les méthodes qui marchent sont tellement à l'encontre des idées reçues, tellement à l'opposé de celles utilisées par la grande majorité des étudiants qu'il vous faudra peut-être beaucoup de temps ... et beaucoup d'échecs avant de vous résoudre à les adopter. Ce sont pourtant **les seules méthodes qui marchent**, et elles ont de plus le mérite d'être **simples**, et pleines de **bon sens**.

Qualité contre quantité

Dans une épreuve de QCM, comme dans toute épreuve de concours, **il ne faut pas chercher à en faire le plus possible, mais à en réussir le plus possible**. La différence est de taille.

Si vous voulez en faire le plus possible, vous devrez vous dépêcher et respecter scrupuleusement le timing que vous vous êtes imposé (par exemple : 24 questions / deux heures = 5 minutes par question). Ce faisant, vous vous concentrerez sur l'horloge, sur ce que font les autres et sur votre performance, au lieu de vous concentrer sur le contenu de l'exercice. En réalité, vous ne serez performant qu'en terme de nombre de questions traitées, et non en terme de nombre de questions réussies. Peut-être serez-vous satisfait de vous à la sortie de l'épreuve : si c'est le cas, profitez-en, car votre satisfaction risque d'être de courte durée !

En cherchant à répondre au plus grand nombre de questions possible, vous risquez de négliger voire d'occulter totalement deux étapes essentielles de tout exercice : la lecture attentive de l'énoncé et la vérification.

Acceptez-vous qu'il n'est pas possible, sauf pour quelques individus, d'obtenir la qualité **et** la quantité? Il vous faut choisir : qualité **contre** quantité. Qualité **ou** quantité? Vous n'aurez pas les deux !

La plupart des comportements improductifs adoptés par les étudiants procèdent d'idées fausses et d'observations inexactes, et sont générés par des sentiments négatifs (peur de l'échec, peur de décevoir, non confiance en soi) qui les font réagir de façon inappropriée. Tordons alors le cou à quelques unes de ces idées fausses :

•« Les QCM, c'est facile. »

Non : aucune question, aucune épreuve de concours n'est facile en soi. Un examen peut l'être, mais pas un concours. Le rôle d'un concours est de sortir les meilleurs du lot, de discriminer, de créer de l'écart type en quelque sorte. Si le concours est facile, il ne joue plus son rôle de concours. Bien sûr, chaque question prise séparément peut sembler relativement facile ! Mais la difficulté est ailleurs. Dans le cas des QCM, les aptitudes testées sont d'une part le comportement de l'étudiant face au stress, et d'autre part la capacité à réussir à 100%, et non pas à 99%, une question plutôt facile. Or, contrairement aux idées reçues, et ceci est vrai pour tous les concours, **c'est sur les questions simples que les candidats perdent le plus de points, et c'est sur ces questions simples qu'un concours se gagne ou se perd**, et pas sur les questions les plus élaborées, destinées uniquement à départager les meilleurs (et peut-être à déstabiliser les autres !?). Le taux de réussite de ces questions apparemment faciles est en réalité beaucoup plus faible qu'on ne le pense. A fortiori pour

le QCM qui est une épreuve binaire : la réponse est bonne ou fautive, et il n'y a pas de place pour la demi mesure, aucun moyen de limiter la casse et de compenser un résultat erroné par un raisonnement détaillé et une présentation soignée. Le correcteur automatique ne fait aucune différence entre celui qui connaissait son cours et a échoué de peu, et celui qui a fait l'impasse totale sur le sujet.

• « Une épreuve écrite est une course contre la montre. »

Non : le temps n'est pas un problème en soi, chacun disposant exactement du même temps. Ce qui importe, c'est l'usage que chaque candidat fera de ce temps, et c'est là que des inégalités apparaissent. On peut dire de presque tous les candidats que s'ils n'avaient disposé que de la moitié du temps imparti mais l'avaient mieux utilisé, ils auraient, avec les connaissances et les facultés qui sont les leurs, obtenu assurément une meilleure note. Ce n'est pas contre le temps qu'il faut se battre, mais contre la tentation de la panique, de la précipitation, et finalement d'un mauvais usage du temps. Le temps, il faut s'en faire un ami, et non un ennemi.

Les notes obtenues par une population de candidats d'effectif suffisamment important se répartissent statistiquement selon une courbe de Gauss dont le centre (la moyenne) se situe aux alentours de 5/20. L'objectif n'est donc pas de traiter toutes les questions. L'objectif est bien de réussir une question à 100%, puis une autre à 100%, etc. Vous verrez bien jusqu'où cela vous mène, mais cela n'a finalement pas grande importance. Si vous avez répondu à moins de questions que vous ne l'espérez, dites-vous bien qu'en vous dépêchant votre performance serait certainement moins bonne que celle que vous avez effectivement réalisée.

En définitive, c'est lorsqu'on accepte de renoncer à tout objectif de quantité, pour ne poursuivre qu'un objectif de qualité, qu'on assure la meilleure performance sur le plan de la quantité, c'est-à-dire en nombre de points engrangés. C'est comme s'il fallait ruser avec l'obstacle, s'engager dans une direction apparemment diamétralement opposée à celle dans laquelle on désire se rendre, afin d'y parvenir plus sûrement. Il en va bien ainsi pour les gratte-ciel : ceux qui s'élèvent le plus haut sont ceux qui ont été enracinés le plus profondément dans le sol lors de leur édification. La quantité est un sous-produit de la qualité, un objectif secondaire : elle s'obtient en prime, sans qu'on l'ait réellement recherchée.

Pour terminer, on pourrait utiliser l'image de la course à pied. Il y a trois types de course : la **course de fond** ou d'endurance, qui consiste à parcourir une longue distance à vitesse modérée et constante, le **sprint**, qui consiste à parcourir une courte distance à vitesse élevée, et la **résistance**, qui consiste à parcourir une distance intermédiaire à vitesse intermédiaire. La Prépa est une course de fond. L'épreuve de concours est une épreuve de résistance, trop souvent confondue avec un

sprint. Et c'est par l'endurance qu'on s'entraîne le plus efficacement à la résistance.
Il n'y a pas de place ici pour le sprint !

Faites-vous plaisir en travaillant

Il est fondamental de prendre plaisir à travailler. Même si la Prépa reste une expérience éprouvante, pourquoi ne rimerait-elle pas aussi avec plaisir ? Le plaisir s'appuie sur des motivations. Cherchez-vous des motivations personnelles, **intérieures**, sur lesquelles vous avez prise et qui ne peuvent pas disparaître (soit de découvrir, de connaître, d'apprendre, de comprendre, d'analyser, de relier, de synthétiser, de structurer, de planifier, de modéliser, d'extrapoler, d'expérimenter, de concevoir, d'inventer, d'entreprendre) plutôt que des motivations **extérieures**, sur lesquelles vous n'avez pas prise et qui ne sont pas pérennes (note à un devoir, passage dans la filière désirée, admission dans telle ou telle Grande Ecole, carrière, salaire). Bien sûr, nul ne peut être indifférent à une note, à un passage ou à une admission, mais si vous ne touchez pas à des motivations inaltérables, vous ne pourrez pas goûter à un minimum de satisfaction dans votre travail quotidien. Et sans cette satisfaction, vous ne tiendrez pas le coup. Les motivations personnelles, plus désintéressées que les motivations extérieures, sont celles qui offrent les meilleures garanties de réussite aux objectifs que vous vous êtes fixés, parce qu'en étant mu par ces motivations intérieures, vous êtes dans les conditions les plus propices à la réussite : **moral au beau fixe** et **concentration optimale**. Si au contraire vous laissez votre moral être constamment chahuté au gré des notes, bonnes ou mauvaises, vous vous épuiserez dans ces mouvements de yoyo incessants. Ne vous trompez pas de motivations !

En Prépa, le plaisir n'est pas optionnel : il est facteur de réussite.

Peut-être êtes-vous de ceux qui considèrent que la Prépa est un mal nécessaire. Mais qui peut dire, avant même d'avoir débuté sa vie professionnelle, aujourd'hui plus que jamais jalonnée d'infléchissements de trajectoire, que ce qu'il apprend ne lui sera d'aucune utilité ? Une telle conception de la Prépa est-elle seulement compatible avec le métier d'ingénieur auquel elle prépare, métier qui consiste par essence à s'adapter à des situations aussi déroutantes qu'inédites ? Disposez-vous du recul nécessaire pour en juger, et faut-il vous en remettre à l'avis d'étudiants qui ne vous précèdent que de deux ou trois ans ?

C'est ici que les QCM trouvent leur utilité.

Le premier intérêt des QCM est leur caractère **ludique**. Ils attirent et séduisent par leur apparente facilité : énoncés courts, absence de rédaction, réponses préétablies, similitude avec les sudokus que l'on remplit sur le coin d'une table pour se détendre ou tuer le temps, sachant qu'on n'y passera pas trois heures.

Ceci étant, il y a plein d'autres bonnes raisons de travailler à l'aide de QCM, même si ceux-ci ne peuvent en aucun cas se substituer ni précéder l'assimilation du cours, la réalisation et la mémorisation de fiches résumé et de fiches méthode. Voici quelques-unes de ces raisons :

- Pour maintenir à un niveau élevé votre concentration et votre efficacité, vous devez travailler sur **des séquences courtes** avec **des objectifs clairement identifiés et limités**. Les QCM répondent à ces deux exigences.
- Les QCM vous obligent à **travailler les fondamentaux**, qui doivent être totalement maîtrisés, et non pas à peu près maîtrisés, dans toutes les configurations possibles et imaginables. Vous vous apercevrez peut-être au détour d'un QCM combien une notion de base présentée dans un énoncé légèrement différent peut vous déstabiliser ! Nul besoin d'aller travailler des annales qui ressemblent à des romans fleuve et vous éloignent de vos bases, si ces bases ne sont pas préalablement « bétonnées ». C'est l'option qualité contre quantité.
- Les QCM vous confrontent immédiatement à une **évaluation**. Vous ne pourrez pas, en lisant la correction, vous en tenir à un jugement approximatif du genre : « j'avais compris dans les grandes lignes » : le score vous obligera à regarder la vérité en face. Une des conditions de la progression, c'est d'accepter ce score sans complaisance, et d'en faire une analyse lucide et rigoureuse ... tout en gardant le moral : vous vous êtes quand même bien amusé, et vous n'avez pas perdu votre temps puisque vous avez mis le doigt sur une lacune que vous allez retravailler !

Dépêchez-vous d'aller lentement

Voilà qui résume dans quelle disposition d'esprit vous devez vous trouver : être à la fois serein, dégagé de toute contrainte horaire et de toute pression psychologique néfaste, de façon à pouvoir canaliser au mieux votre attention et vos énergies, et à pouvoir prendre les bonnes décisions quant à la gestion de votre temps, et, dans le même temps, être dans cet état de léger stress positif qui vous stimule, vous tient en alerte et soutient votre rythme.

Vous octroyer tout le temps dont vous avez besoin ne signifie pas que vous allez le gaspiller. Cela signifie simplement que vous allez le consacrer à des priorités, et que **le nombre de questions que vous traiterez ne figure en aucun cas dans votre liste de priorités**. Quelles sont ces priorités ?

- **Un survol rapide de l'ensemble du sujet** afin d'identifier les blocs de questions indépendants, et les parties de programme auxquelles ont trait chaque bloc. Ne vous contentez pas d'une affectation sommaire : questions 13 à 18 → chimie des solutions. Soyez plus précis : questions 13 à 18 → équilibres d'oxydoréduction. L'objectif est d'identifier les blocs qui vous attirent le plus (toujours le plaisir, qui facilite la concentration), et dans lesquels vous pensez être le plus performant. Commencez à travailler bloc par bloc, dans l'ordre de préférence que vous aurez établi. Au sein d'un même bloc, évitez de picorer : traitez si possible les questions dans l'ordre.
- **Une lecture linéaire, approfondie et répétée de l'énoncé de chaque question.** Ne lisez pas en diagonale, mais ayez une lecture active : soulignez ou surlignez les mots-clé et ceux qui vous laissent perplexe. Pensez que chaque mot, chaque virgule, chaque indice est porteur de sens et n'a pas été placé là par hasard. Ne décollez pas du sujet, ne partez pas dans des a priori.
- À ce stade, **payez vous le luxe de réfléchir de manière désintéressée** à la question, pour le sport (toujours le plaisir), sans chercher une productivité immédiate : « quelles sont les lois du cours que je suis susceptible de devoir utiliser? Comment représenter le système? Quel schéma pourrais-je en faire? Quelles questions pourrait-on me poser? A quel exercice cela me fait-il penser? En quoi celui-ci est-il différent? »
- **Rédigez votre solution au brouillon** quasiment comme s'il s'agissait d'une copie. Dans le cas d'un QCM, le fait que vous n'avez qu'à cocher des cases ne signifie aucunement qu'il faille résoudre mentalement ou bâcler le calcul : vous réduiriez considérablement vos chances de réussite. Ne tombez pas dans le piège d'une résolution express sous prétexte que les données et les réponses sont des expressions ou des valeurs numériques simples.
- **Vérifiez vos calculs** (voir plus loin).
- Si d'aventure vous ne parvenez pas à la solution, déterminez si vous devez **écarter cette question, et tout ou partie du bloc de questions auquel elle se rattache.** Pas d'affolement cependant, votre stratégie de qualité et de gestion du temps n'est nullement remise en cause ! Vous en ferez peut-être moins que souhaité ... tout comme les autres sans doute !

Ne tombez pas dans le piège de la spéculation

- Dans un QCM, ne vous lancez pas dans des calculs de probabilité conditionnelle sur les chances que la bonne réponse soit la C sachant qu'au deux questions précédentes vous avez déjà opté pour la réponse C. **Le QCM n'est pas un jeu de hasard** : si vous jouez vos réponses aux dés, avec quatre réponses possibles à

chaque question (et davantage encore si on considère l'absence de bonne réponse et le doublon de réponses) vos chances de réussite sont infimes, et nettement inférieures à ce qu'elles seraient en utilisant normalement vos capacités.

- Ne perdez pas de temps dans des spéculations stériles en essayant d'imaginer où le sujet voudrait vous emmener ... ou vous fourvoyer : « si je réponds A à la question 23, je ne peux répondre que C à la question 24 ; par contre, si je réponds B à la question 23 ... ».

Ne jouez pas à la devinette

Il n'y a qu'une seule façon de trouver la réponse à une question : c'est de la résoudre en rédigeant la solution. Même si, dans sa présentation ludique, le QCM n'est pas sans rappeler un célèbre jeu télévisé, il n'y a pas de place ici pour la devinette. Ne la jouez pas au feeling, vous avez de grandes chances de vous tromper. Méfiez-vous de vos impressions lorsqu'elles ne reposent pas sur des argumentations fondées et rigoureuses.

Exemples d'impressions non fondées

- « L'expression exacte est sans doute la plus simple. »
- « L'expression exacte est sans doute la plus compliquée. »
- « L'expression exacte est sans doute la plus symétrique. »
- « L'expression exacte est sans doute la plus singulière des quatre proposées. »
- « Un pH de 9, cela me paraît élevé. »

Soyez stratège en vérification

Les entreprises l'ont bien compris, qui vivent aujourd'hui à l'heure des chartes et des normes de qualité :

un travail n'est pas achevé tant qu'il n'a pas été vérifié.

Vous devez partir du principe que tant que vous n'avez pas vérifié le résultat d'une question sous toutes ses coutures, c'est comme si vous ne l'aviez pas traitée. Autrement dit, vous avez travaillé pour rien. Votre taux de réussite avant vérification avoisine peut-être les 40%. L'étape de la vérification vous permet d'atteindre les 100% : c'est donc l'étape la plus productive, sa valeur ajoutée est considérable.

Encore faut-il accepter de consacrer à cette étape le temps nécessaire. Une vérification bâclée, c'est du temps de perdu : autant ne rien faire ! Puisque vous avez décidé de vérifier, vous devez vérifier jusqu'au bout. Dans la vérification aussi, privilégiez la qualité. À titre d'exemple, il n'est pas absurde de concevoir qu'à une question dont la résolution vous aura déjà demandé 5 minutes, il vous faille consacrer 5 minutes supplémentaires simplement pour vérifier.

Quelques idées :

- La vérification suit des procédures **codifiées, détaillées** et **reproductibles**. C'est à vous que revient la tâche d'élaborer ces procédures systématisées de vérification. Il n'y a pas de place ici pour l'improvisation : vos procédures doivent être rôdées, éprouvées et perfectionnées tout au long de l'année. Il ne faut rien laisser au hasard (enfin ...le moins possible !).
- La vérification doit être **validée**. C'est pourquoi la relecture de votre brouillon n'est pas une vérification en soi, car elle n'est assortie d'aucune validation. Nous donnerons plus loin des exemples de vérifications.

Les procédures : que faut-il vérifier ?

1. Vérification des lignes de calcul et du résultat

La majorité des calculs consistent en une succession d'égalités pour lesquelles il faut vérifier l'**homogénéité** entre les membres de gauche et de droite. Cela concerne :

- a) les dimensions.** Cette vérification ne peut se faire que si vos calculs sont littéraux. C'est pourquoi il faut toujours privilégier le calcul littéral, et différer le plus possible l'application numérique. Y compris si l'énoncé ne semble s'intéresser qu'à des valeurs numériques : dans ce cas, définissez vous-même les grandeurs littérales dont vous aurez besoin.

Exemple

- En cinétique chimique, l'expression $\frac{1}{[\text{ClO}^-]_t} - [\text{ClO}^-]_0 = kt$ est fautive puisqu'elle conduit à soustraire des mol.L^{-1} à des $\text{mol}^{-1}.\text{L}$.

- b) L'homogénéité aux infiniment petits.**

Exemple

- L'expression $d[\text{ClO}^-] = -k[\text{ClO}^-]^2$ juste en ce qui concerne les dimensions, est néanmoins erronée car le membre de gauche est un infiniment petit d'ordre un, tandis que le membre de droite n'est pas petit.



Quand vérifier ? Si le résultat final est inhomogène, vous devrez remonter ligne à ligne jusqu'à retrouver la 1^{ère} ligne où s'est glissée l'erreur d'homogénéité. Le plus sage et le moins mangeur de temps est donc de vérifier l'homogénéité de chaque ligne de calcul au moment même où vous l'écrivez, ou de le faire le plus souvent possible, dès que vous y pensez.

2. Vérification du résultat

- a) En vous appuyant sur des considérations de bon sens que vous n'avez si possible pas utilisées lors de votre résolution, vérifiez le **signe**, le **sens**, le **sens de variation** ou l'**ordre de grandeur** du résultat. Essayez même de les prévoir avant d'effectuer les calculs.

Exemples

- Si l'on ajoute un acide fort à une solution, le pH diminue.
- Si on augmente les concentrations en réactifs dans le mélange initial, la vitesse de réaction initiale augmente.
- Si on augmente la température, la constante de vitesse croît.
- Les longueurs des liaisons covalentes sont de l'ordre de 10^{-10} m.

- b) La vérification par les **cas particuliers** s'avère payante : il s'agit de tester la validité du résultat littéral dans des cas très simples (concentration nulle, date infinie ou nulle ...) pour lesquels le résultat peut être obtenu sans aucun calcul ou par une autre méthode.

3. Vérification complète

Si toutes les procédures précédentes ont abouti, vous vous estimerez peut-être satisfait, et passerez à la question suivante. Sans doute à tort ! La vérification complète s'avère souvent très utile.

Si par contre l'étape précédente n'a pas été concluante, vous ne pourrez pas échapper à cette vérification complète, qui consiste à recommencer totalement le travail. Voici deux façons de procéder.

a) Vérification croisée

D'une efficacité maximale, cette technique devrait être pratiquée systématiquement. Elle consiste à utiliser une méthode totalement différente de celle que vous avez utilisée à la première mouture. Dans le cas où plusieurs vérifications croisées sont possibles, cela augmente vos chances de réussite. Si toutes les méthodes convergent vers un même résultat, vous pouvez raisonnablement être satisfait. En cas

de divergence, vous devrez démêler le vrai du faux. C'est ainsi que procède Météo France qui obtient ses prévisions jusqu'à $j+7$ en faisant tourner ses computers sur 5 modèles différents. Si les 5 modèles convergent, elle affichera un indice de confiance de 5/5 ; si seulement trois modèles convergent, l'indice chutera à 3/5, etc.

Exemples

- Dans un exercice de chimie des solutions faisant intervenir deux couples acide-base, le pH du milieu réactionnel à l'équilibre peut être déterminé indifféremment en appliquant la relation suivante à l'un ou l'autre couple :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \right)$$

- Dans un exercice de chimie des solutions faisant intervenir deux couples rédox, le potentiel électrique du milieu réactionnel à l'équilibre peut être déterminé indifféremment en appliquant la relation de Nernst à l'un ou l'autre couple.

Le principe de la vérification croisée est qu'elle vous oblige à effectuer des calculs et à tenir des raisonnements différents. Les risques que vous reproduisiez les mêmes erreurs sont ainsi limités.



b) Vérification simple

Dans le cas où vous ne disposez d'aucune méthode de substitution, vous relire ne servirait à rien, car la plupart des erreurs d'étourderie et de raisonnement vous échapperont : ce sont les vôtres, vous y êtes habitué, elles ne vous choquent plus. De plus, la relecture est une activité plus passive que la 1^{ère} lecture ou l'écriture : il n'y a guère de valeur ajoutée, donc vous risquez de vous ennuyer et aurez tendance à expédier le travail en pure perte.

Vous devez donc prendre une feuille blanche et recommencer. Mais pas à l'identique ! En essayant de modifier votre deuxième mouture afin qu'elle s'écarte le plus possible de la première. Objectif : casser la mémoire du stylo et les mauvais automatismes qui vous feraient réécrire exactement les mêmes erreurs aux mêmes endroits.

Exemples

- Détaillez les calculs et ajoutez des lignes intermédiaires
- Inversez membre de gauche et membre de droite dans les équations
- Effectuez les calculs dans un ordre légèrement différent
- Ecrivez les hypothèses.

4. Utilisation de la calculatrice

Un mot sur l'emploi de la calculatrice.

On entend souvent dire que les étudiants font trop confiance à la calculatrice. Comme si la calculatrice pouvait se tromper et leur jouer de mauvais tours ! En réalité, **la calculatrice ne se trompe jamais**. Ce sont seulement les étudiants qui se piègent eux-mêmes par étourderie ou parce qu'ils ne maîtrisent pas toutes les fonctionnalités de leur calculatrice (notamment l'emploi des parenthèses multiples, les règles de priorité entre opérations, et l'utilisation des puissances de 10).

Pour y palier, voici quelques conseils

- **La calculatrice ne doit pas se substituer au calcul mental.** Avant d'effectuer une opération à la calculatrice, évaluez mentalement, par le biais d'approximations plus ou moins grossières, la puissance de dix et le premier chiffre significatif du résultat qui doit s'afficher ensuite. Cette gymnastique vous paraîtra épuisante au début, surtout si vous êtes rouillé, mais vous verrez que cela n'est pas inaccessible et peut même devenir un jeu. Veillez à effectuer cette vérification mentale avant d'utiliser la calculatrice, afin de pas être influencé par le résultat : votre vérification n'en sera que plus probante.

La calculatrice n'est utile qu'à ceux qui sont capables de s'en passer.

- Si l'utilisation des parenthèses en cascade vous pose vraiment trop de problèmes, fractionnez vos calculs.

Sachez toutefois que la vérification a ses limites : si vous en faites trop, vous gaspillez du temps pour un maigre bénéfice marginal : à vous de trouver le bon compromis.

Cette étape de la vérification peut vous paraître exagérément développée et dévoreuse de temps : en réalité, cela peut devenir plus rapide avec de l'entraînement.



Pour terminer, n'oubliez pas que le plus difficile concernant la vérification, c'est de penser à la faire, et d'accepter d'y consacrer le temps nécessaire. C'est la raison pour laquelle il faut revenir régulièrement sur ce chapitre, et lui accorder autant d'importance qu'à un cours.

chapitre 1

Structure électronique de l'atome

	énoncés	corrigés
• QCM 1 : Énergie	20	25
• QCM 2 : Élément nickel	21	27
• QCM 3 : Orbitales atomiques	22	31
• QCM 4 : Classification périodique des éléments	23	34

→ QCM 1 Énergie

• Question 1

Un photon est associé à l'onde électromagnétique de longueur d'onde λ . Exprimer l'énergie E de ce photon en fonction de λ , de la constante de Planck h et de la célérité de la lumière c .

A $E = \frac{h}{\lambda c}$

B $E = \frac{h\lambda}{c}$

C $E = \frac{hc}{\lambda}$

D $E = \frac{\lambda c}{h}$

• Question 2

$h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s et $c = 3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹. Calculer l'énergie d'un photon associé à un rayonnement infrarouge de longueur d'onde $\lambda = 0,1$ mm.

A $E = 2,21 \cdot 10^{-46}$ J

B $E = 2,21 \cdot 10^{-38}$ J

C $E = 1,38 \cdot 10^{-27}$ eV

D $E = 1,24 \cdot 10^{-2}$ eV

• Question 3

Au niveau n , l'énergie propre de l'atome d'hydrogène est $E = -\frac{13,6}{n^2}$ (eV).

À quelle série du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène appartient la raie correspondant à la transition $3 \rightarrow 2$?

A Série de Brackett

B Série de Paschen

C Série de Balmer

D Série de Lyman

• Question 4

Calculer la longueur d'onde correspondant à cette transition.

A $\lambda_{3 \rightarrow 2} = 103$ nm

B $\lambda_{3 \rightarrow 2} = 548$ nm

C $\lambda_{3 \rightarrow 2} = 658$ nm

D $\lambda_{3 \rightarrow 2} = 823$ nm

• Question 5

Calculer l'énergie d'ionisation E_i de l'atome d'hydrogène dans l'état excité $3d$.

A $E_i = 0,661 \text{ eV}$

B $E_i = -4,53 \text{ eV}$

C $E_i = 13,6 \text{ eV}$

D $E_i = 1,51 \text{ eV}$

→ QCM 2 Élément nickel

• Question 1

On propose différentes configurations électroniques pour l'atome de nickel de numéro atomique $Z = 28$.

Quelle(s) configuration(s) ne respecte(nt) pas le principe de Pauli ?

A $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0$

B $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^8 3d^6 4s^2$

C $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

D $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 4p^2$

• Question 2

Quelle configuration représente l'atome de Nickel dans son état fondamental ?

A $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0$

B $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^8 3d^6 4s^2$

C $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

D $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 4p^2$

• Question 3

Quelle configuration ne comporte aucun électron célibataire ?

A $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0$

B $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^8 3d^6 4s^2$

C $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

D $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 4p^2$

• Question 4

Quelle configuration est la moins stable ?

A $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0$

B $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^8 3d^6 4s^2$

C $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

D $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 4p^2$

• Question 5

Déterminer la composition de l'ion $^{58}\text{Ni}^{2+}$.

- A** 30 protons, 28 électrons, 30 neutrons.
- B** 30 protons, 28 électrons, 28 neutrons.
- C** 28 protons, 28 électrons, 30 neutrons.
- D** 28 protons, 26 électrons, 30 neutrons.

→ QCM 3 Orbitales atomiques

• Question 1

L'oxygène a pour numéro atomique $Z = 8$.

- A** L'atome d'oxygène possède 2 électrons de cœur et 6 électrons de valence, et sa valence est 6.
- B** L'atome d'oxygène possède 2 électrons de cœur et 6 électrons de valence, et sa valence est 2.
- C** L'atome d'oxygène possède 4 électrons de cœur et 4 électrons de valence, et sa valence est 2.
- D** L'atome d'oxygène possède 4 électrons de cœur et 4 électrons de valence, et sa valence est 4.

• Question 2

Pour un électron d'un atome polyélectronique :

- A** Il peut exister 3 niveaux d'énergie distincts ayant même valeur de nombre quantique principal $n = 4$.
- B** Il peut exister 16 orbitales atomiques ayant même valeur de nombre quantique principal $n = 4$.
- C** Il peut exister 16 électrons ayant même valeur de nombre quantique principal $n = 4$.
- D** Il peut exister 3 niveaux d'énergie distincts dégénérés ayant même valeur de nombre quantique principal $n = 4$.

• Question 3

Déterminer les quadruplets de nombres quantiques des 4 électrons de l'atome de béryllium ($Z = 4$).

A $\left(1, 0, 0, \frac{1}{2}\right), \left(1, 0, 0, -\frac{1}{2}\right), \left(2, 0, 0, \frac{1}{2}\right), \left(2, 0, 0, -\frac{1}{2}\right)$.

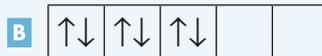
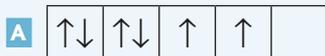
B $\left(1, 0, 0, \frac{1}{2}\right), \left(1, 1, 0, \frac{1}{2}\right), \left(2, 0, 0, \frac{1}{2}\right), \left(2, 1, 0, \frac{1}{2}\right)$.

C $\left(1, 0, 0, \frac{1}{2}\right), \left(1, 0, 0, -\frac{1}{2}\right), \left(2, 1, 1, \frac{1}{2}\right), \left(2, 1, 1, -\frac{1}{2}\right)$.

D $\left(1, 0, 0, \frac{1}{2}\right), \left(2, 1, 0, \frac{1}{2}\right), \left(2, 1, 1, \frac{1}{2}\right), \left(2, 1, -1, -\frac{1}{2}\right)$.

• Question 4

Déterminer la(les) distribution(s) des électrons qui est(sont) possible(s) dans une configuration électronique en nd^6 .



→ QCM 4 Classification périodique des éléments

• Question 1

On a représenté ci-dessous les 5 premières périodes de la classification périodique des éléments.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe

Lequel de ces éléments possède exactement deux électrons non appariés ?

- | | |
|-----------------------|---------------------------|
| A L'hélium He. | B Le béryllium Be. |
| C Le bore B. | D L'oxygène O. |

• Question 2

Établir la configuration électronique de l'ion formé par le soufre S.

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| A $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ | B $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ |
| C $1s^2 2s^2 2p^6$ | D $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ |

• Question 3

Prévoir à l'aide de la classification périodique des éléments la formule chimique de l'oxyde que forme l'élément oxygène O avec l'élément sodium Na.

- | | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| A Na_2O | B Na_2O_3 |
| C NaO | D NaO_2 |

• Question 4

Classer les éléments béryllium Be, oxygène O, fluor F et strontium Sr par ordre d'électronégativité croissante.

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| A F – O – Be – Sr | B Sr – F – O – Be |
| C Be – O – F – Sr | D Sr – Be – O – F |

• Question 5

Classer les éléments béryllium Be, oxygène O, fluor F et strontium Sr par ordre de rayon atomique décroissant.

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| A F – O – Be – Sr | B Sr – F – O – Be |
| C Be – O – F – Sr | D Sr – Be – O – F |

→ QCM 1 Énergie

• Question 1 : réponse C

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Cette relation, qui doit bien sûr être mémorisée, peut néanmoins être retrouvée par l'analyse dimensionnelle. L'unité de la constante de Planck est par ailleurs fournie à la question 2 :

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{[\text{J.s}][\text{m.s}^{-1}]}{[\text{m}]} = [\text{J}] \quad : \quad \text{on retrouve bien l'unité d'une énergie.}$$

→ Réponse C

• Question 2 : réponse D

L'énergie du photon est calculée à l'aide de la relation de la question précédente :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{10^{-4}} = 1,99 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

Cette énergie peut également être convertie en électron-volt (eV), unité plus appropriée à l'ordre de grandeur du résultat obtenu.

La valeur absolue de la charge d'un électron est : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

donc : $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \times 1 \text{ V} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C.V} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Finalement : $E = \frac{1,99 \cdot 10^{-21}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 1,24 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$.

→ Réponse D

• Question 3 : réponse C

Les séries proposées appartiennent toutes au spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, et correspondent à des transitions de type $n' \rightarrow n$ avec $n' > n$, c'est-à-dire à une stabilisation de l'atome qui passe ainsi d'un état de plus haute énergie à un état de plus basse énergie.

Principales transitions, domaines du spectre d'ondes électromagnétiques concernés, et noms de série

Transition	Domaine du spectre	Nom de la série
$n' \rightarrow 1$	ultra violet	Lyman
$n' \rightarrow 2$	visible	Balmer
$n' \rightarrow 3$	infra rouge	Paschen
$n' \rightarrow 4$	infra rouge	Brackett
$n' \rightarrow 5$	infra rouge	Pfund

La raie due à la transition $3 \rightarrow 2$ appartient à la **série de Balmer**.

→ Réponse **C**

• Question 4 : réponse **C**

Calculons la variation d'énergie ΔE de l'atome d'hydrogène au cours de la transition $3 \rightarrow 2$:

$$\Delta E = E_2 - E_3 = -13,6 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = -1,89 \text{ eV} = -3,02 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

L'atome perd donc l'énergie : $-\Delta E = 3,02 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Cette énergie permet l'émission d'un photon de longueur d'onde $\lambda_{3 \rightarrow 2}$ telle que :

$$-\Delta E = \frac{hc}{\lambda_{3 \rightarrow 2}} \quad \text{soit :}$$

$$\lambda_{3 \rightarrow 2} = -\frac{hc}{\Delta E} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{3,02 \cdot 10^{-19}} = 6,58 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 658 \text{ nm}$$

→ Réponse **C**

• Question 5 : réponse **D**

Énergie d'ionisation

L'énergie d'ionisation E_i de l'atome d'hydrogène représente l'énergie qu'il faut fournir à cet atome pour lui arracher son unique électron, c'est-à-dire pour amener cet électron au niveau d'énergie caractérisé par la valeur du nombre quantique principal $n = \infty$.

L'atome d'hydrogène étant initialement dans l'état excité $3d$, E_i représente la variation d'énergie :

$$E_i = E_\infty - E_3 = -13,6 \left(\frac{1}{\infty^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 1,51 \text{ eV.}$$

→ Réponse **D**



L'énergie d'ionisation étant forcément positive, la réponse B est fausse.

Précisons que la définition première de l'énergie d'ionisation considère la transition de l'atome d'hydrogène de son état fondamental à l'état ionisé, alors que le calcul présent a été mené à partir de l'état excité $3d$.



→ QCM 2 Élément nickel

• Question 1 : réponse **B**

Nombres quantiques d'un électron d'un atome polyélectronique

• Il faut 4 nombres quantiques pour caractériser totalement un électron d'un atome polyélectronique. Le tableau ci-dessous reprend les noms, les environnements, les notations, les domaines de définition, les règles de quantification et les occupations maximales pour chacun d'eux.

Nom	Environnement	Notation	Domaine de définition	Règle de quantification	Nombre maximal d' e^-
Nombre quantique principal	couche	n	\mathbb{N}^*	$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$	$2n^2$
Nombre quantique secondaire	sous-couche	l	\mathbb{N}	$0 \leq l \leq n - 1$	$2(2l + 1)$
Nombre quantique magnétique	orbitale atomique	m	\mathbb{Z}	$-l \leq m \leq +l$	2
Nombre quantique de spin	électron	s	\mathbb{R}	$s = \pm \frac{1}{2}$	1

- Le remplissage des électrons dans un atome obéit à trois règles.

1) Règle d'exclusion de Pauli

Deux électrons d'un même atome ou d'un même ion monoatomique ne peuvent avoir les mêmes valeurs de leurs quatre nombres quantiques : deux quadruplets identiques ne peuvent coexister.

2) Règle de Klechkowski

Le remplissage des sous-couches se fait par ordre $(n + l)$ croissant, n croissant pour $(n + l)$ constant.

Les sous-couches sont donc remplies dans l'ordre suivant, le remplissage d'une sous-couche donnée ne pouvant commencer que si la précédente est saturée :

- $n + l = 1$: $1s$
- $n + l = 2$: $2s$
- $n + l = 3$: $2p, 3s$
- $n + l = 4$: $3p, 4s$
- $n + l = 5$: $3d, 4p, 5s$
- $n + l = 6$: $4d, 5p, 6s$
- $n + l = 7$: $4f, 5d, 6p, 7s$
- $n + l = 8$: $5f, 6d, 7p$.

3) Règle de Hund

Lorsqu'une sous-couche n'est que partiellement occupée, la configuration de plus basse énergie, donc la plus stable et la plus probable, est celle correspondant à l'occupation du maximum d'orbitales atomiques.

Dans la configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^8 3d^6 4s^2$, 8 électrons occupent la sous-couche $3p$. Or il n'y a que 6 quadruplets possibles pour cette sous-couche :

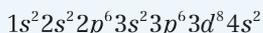
$$\left(3, 1, -1, \frac{1}{2}\right), \left(3, 1, -1, -\frac{1}{2}\right), \left(3, 1, 0, \frac{1}{2}\right), \left(3, 1, 0, -\frac{1}{2}\right), \left(3, 1, 1, \frac{1}{2}\right), \left(3, 1, 1, -\frac{1}{2}\right).$$

Cela signifie donc que plusieurs électrons devraient posséder le même quadruplet, ce qui contredit évidemment la règle de Pauli.

→ Réponse **B**

• Question 2 : réponse **C**

La seule configuration qui obéit à la règle de Klechkowski est :



→ Réponse **C**

NON

La configuration A est fautive : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0$ contredit la règle de Klechkowski puisque la sous-couche $3d$ est occupée avant la sous-couche $4s$.

La configuration D est également fautive : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 4p^2$ contredit la règle de Klechkowski puisque la sous-couche $4p$ est occupée alors que la sous-couche $3d$ n'est pas saturée à 10 électrons.

• Question 3 : réponse A

NON

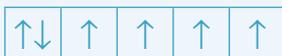
• La configuration électronique B comporte une sous-couche $3d^6$, donc quatre électrons célibataires :



• La configuration électronique C comporte une sous-couche $3d^8$, donc deux électrons célibataires.



• La configuration électronique D comporte une sous-couche $3d^6$ et une sous-couche $4p^2$, donc six électrons célibataires.

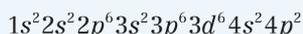


Seule la configuration A, dont toutes les sous-couches sont saturées, ne comporte aucun électron célibataire.

→ Réponse A

• Question 4 : réponse D

La configuration la moins stable est :



et ce pour deux raisons au moins :

- cette configuration comporte deux sous-couches non saturées en électrons, les sous-couches $3d$ et $4p$. Or, la saturation d'une sous-couche tend à stabiliser l'atome, et donc à minimiser son énergie.

- c'est la seule des 4 configurations proposées à occuper la sous-couche 4p, d'énergie plus élevée que toutes celles occupées ici.

→ Réponse **D**

• Question 5 : réponse **D**

Signification de la notation A_ZX

- **X** représente le **symbole chimique** de l'élément.
- **Z**, appelé **numéro atomique** ou **nombre de charge**, représente le nombre de protons de l'élément.
- **A**, appelé **nombre de masse**, représente le nombre de nucléons (neutrons + protons) présents dans le noyau de l'élément.

Les neutrons sont électriquement neutres. Les protons, chargés positivement, et les électrons, chargés négativement, portent en valeur absolue la même charge $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C. L'atome, **électriquement neutre**, comporte Z protons, Z électrons et $N = A - Z$ neutrons.

L'ion monoatomique est obtenu par cession ou apport d'un ou plusieurs électrons, jamais de protons.

Il existe des atomes ayant même numéro atomique Z, mais des nombres de neutrons, et donc des nombres de masse A différents : on les appelle des **isotopes**.

Dans un élément chimique, seul le nombre de protons, donc le numéro atomique Z, est invariable : il représente la signature de l'élément et est directement lié à son nom et à son symbole chimique X.

Dans le cas de l'ion ${}^{58}\text{Ni}^{2+}$ de numéro atomique $Z = 28$:

- il y a 28 protons ;
- $N = A - Z = 58 - 28 = 30$: il y a 30 neutrons ;
- l'ion est chargé 2+, ce qui signifie qu'il y a deux électrons de moins que de protons, soit 26 électrons.

L'ion ${}^{58}\text{Ni}^{2+}$ possède donc 28 protons, 26 électrons, 30 neutrons.

→ Réponse **D**

→ QCM 3 Orbitales atomiques

• Question 1 : réponse B

Électrons de valence – schéma de Lewis - valence

- Les **électrons de valence** d'un atome sont ceux dont le nombre quantique principal n est le plus grand ou qui appartiennent à une sous-couche en cours de remplissage : ce sont les électrons les plus périphériques et les moins liés au noyau, donc ceux qui sont susceptibles d'être impliqués dans des liaisons de covalence, d'où le nom qui leur a été donné.
- Les **électrons de cœur** sont les autres électrons, occupant les couches les plus profondes, de plus basse valeur de n et donc de plus faible énergie : ce sont les électrons les plus liés au noyau.
- Le **schéma de Lewis** de l'atome ne représente que les **électrons de valence**.
- La **valence d'un atome** est le nombre de liaisons covalentes simples auxquelles peut participer cet atome.

La configuration électronique de l'atome d'oxygène est : $1s^2 2s^2 2p^4$.

La distribution des électrons dans les sous-couches est la suivante :



L'oxygène possède donc 2 électrons de cœur et 6 électrons de valence.

Par ailleurs, son schéma de Lewis est :



La valence de l'oxygène est donc égale à deux, comme dans le cas de la molécule d'eau H_2O où un atome d'oxygène se lie à deux atomes d'hydrogène par deux liaisons covalentes simples.

L'atome d'oxygène possède finalement **2 électrons de cœur** et **6 électrons de valence**, et **sa valence est 2**.

→ Réponse B

• Question 2 : réponses B et D

NON

Pour un atome polyélectronique, un **niveau d'énergie** correspond à une valeur donnée du couple (n, l) des deux premiers nombres quantiques. Il peut dès lors exister **4 niveaux d'énergie** distincts ayant même valeur de nombre quantique principal $n = 4$: ce sont les sous-couches $4s$, $4p$, $4d$ et $4f$, correspondant respectivement aux valeurs du nombre quantique secondaire $l = 0, 1, 2, 3$. **La réponse A est donc fausse.**

Il peut effectivement exister **16 orbitales atomiques** ayant même valeur de nombre quantique principal $n = 4$:

- 1 dans la sous-couche $4s$, correspondant au triplet de nombres quantiques :

$$(n, l, m) = (4, 0, 0)$$

- 3 dans la sous-couche $4p$, correspondant aux triplets de nombres quantiques :

$$(n, l, m) = (4, 1, -1) / (4, 1, 0) / (4, 1, 1)$$

- 5 dans la sous-couche $4d$, correspondant aux triplets de nombres quantiques :

$$(n, l, m) = (4, 2, -2) / (4, 2, -1) / (4, 2, 0) / (4, 2, 1) / (4, 2, 2)$$

- 7 dans la sous-couche $4f$, correspondant aux triplets de nombres quantiques :

$$(n, l, m) = (4, 3, -3) / (4, 3, -2) / (4, 3, -1) / (4, 3, 0) / (4, 3, 1) / (4, 3, 2) / (4, 3, 3)$$

La réponse B est donc bonne.

NON

Chaque orbitale atomique pouvant être occupée par deux électrons, il peut exister $16 \times 2 = 32$ **électrons** ayant même valeur de nombre quantique principal $n = 4$. **La réponse C est donc fausse.**

La couche $n = 4$ présente 4 niveaux d'énergie distincts :

- Le niveau $4s$, **non dégénéré** car il ne lui correspond qu'une seule orbitale atomique.
- Le niveau $4p$, **dégénéré** car il lui correspond 3 orbitales atomiques distinctes.

- Le niveau $4d$, **dégénéré** car il lui correspond 5 orbitales atomiques distinctes.
- Le niveau $4f$, **dégénéré** car il lui correspond 7 orbitales atomiques distinctes.

Il peut exister **3 niveaux d'énergie distincts dégénérés** ayant même valeur de nombre quantique principal $n = 4$: ce sont les niveaux $4p$, $4d$ et $4f$.

La réponse D est donc bonne.

→ Réponses **B et D**

• Question 3 : réponse **A**

NON

- Le quadruplet $\left(1, 1, 0, \frac{1}{2}\right)$ de la réponse B ne vérifie pas la règle de quantification $0 \leq l \leq n - 1$ puisque $n = l = 1$.
- Les quadruplets $\left(2, 1, 0, \frac{1}{2}\right)$, $\left(2, 1, 1, \frac{1}{2}\right)$, $\left(2, 1, 1, -\frac{1}{2}\right)$ et $\left(2, 1, -1, -\frac{1}{2}\right)$ des réponses B, C ou D satisfont aux règles de quantification, mais ne respectent pas la règle de Klechkowski : le béryllium ne possédant que 2 électrons dans la couche $n = 2$, sa sous-couche $2p$ ne peut être occupée.

Seule la **réponse A** respecte à la fois les règles de quantification et les règles de remplissage.

→ Réponse **A**

• Question 4 : réponse **C**

NON

- Les distributions A et B ne respectent pas la règle de Hund qui veut qu'en cas d'occupation partielle d'une sous-couche, il y ait occupation du maximum d'orbitales atomiques.
- La distribution D ne respecte pas la règle d'exclusion de Pauli, puisqu'on y trouve deux électrons qui sont définis par le même quadruplet de nombres quantiques, à savoir $\left(n, 2, -2, \frac{1}{2}\right)$. Or, d'après cette règle, les électrons appariés situés sur la même orbitale atomique doivent avoir des spins opposés (antiparallèles).

Finalement, seule la **réponse C** respecte à la fois la règle d'exclusion de Pauli et la règle de Hund.

→ Réponse **C**

→ QCM 4 Classification périodique des éléments

• Question 1 : réponse **D**

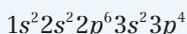
On peut consigner les résultats dans un tableau :

Atome	Z	Configuration électronique	Électrons non appariés
He	2	$1s^2$	0
Be	4	$1s^2 2s^2$	0
B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$	1
O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$	2

- L'hélium et le béryllium ne possèdent que des sous-couches saturées.
- Le bore n'ayant qu'un électron dans sa sous-couche $2p$, celui-ci est forcément non apparié.
- L'**oxygène** a 4 électrons dans sa sous-couche $2p$, deux d'entre eux étant non appariés conformément à la règle de Hund. → Réponse **D**

• Question 2 : réponse **A**

La configuration électronique de l'atome de soufre est :



Sauf exceptions qui s'expliquent par des facteurs cinétiques, la règle qui régit l'ensemble des réactions chimiques est toujours la même : les espèces qui existent, ou ont spontanément tendance à se former, sont celles qui sont **les plus stables, donc d'énergies les plus faibles**.

Or, il apparaît que la stabilité des éléments chimiques est liée au taux de remplissage de leur couche électronique externe, et que les éléments les plus stables sont ceux dont la couche externe est saturée en électrons. Ces éléments, situés dans la dernière colonne de la classification périodique, sont tous des gaz rares, souvent qualifiés de nobles car inertes chimiquement, stables, non combustibles.

Cette règle s'applique en particulier à la formation des ions. Si un ion existe, c'est qu'il est stable. Dans le cas des éléments des **trois premières périodes**, on peut affirmer qu'en formant des ions, tous les éléments cherchent

à acquérir une configuration électronique de gaz rare, et qu'ils choisissent pour le faire la voie qui minimise leur charge :

- ceux des colonnes 1, 2 et 13 perdent donc un ou plusieurs électrons et forment des cations ;
- ceux des colonnes 15, 16 et 17 gagnent un ou plusieurs électrons et forment des anions.

Appartenant à la colonne 16, le soufre forme donc l'anion S^{2-} , lequel possède la configuration électronique de l'argon $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

→ Réponse **A**

• Question 3 : réponse **A**

Pour répondre à cette question, il suffit d'appliquer la règle de la question précédente aux éléments sodium et oxygène :

- Appartenant à la colonne 1, le sodium forme le cation Na^+ , lequel possède la configuration électronique du néon $1s^2 2s^2 2p^6$.
- Appartenant à la colonne 16, l'oxygène forme l'anion O^{2-} , lequel possède également la configuration électronique du néon $1s^2 2s^2 2p^6$.

La formule chimique de l'oxyde que forme l'élément oxygène O avec l'élément sodium Na, qui à la fois soit la plus simple et respecte l'électronéutralité de la matière, est Na_2O .

→ Réponse **A**

• Question 4 : réponse **D**

L'électronégativité d'un élément chimique, c'est-à-dire son avidité pour les électrons, croît :

- **dans une même période de la gauche vers la droite**, car plus la couche externe de l'élément se remplit, plus il tend vers la saturation de fin de période ;
- **dans une même colonne du bas vers le haut**, car moins l'élément comporte de couches électroniques, moins d'une part un électron supplémentaire est soumis à des forces électrostatiques répulsives de la part des autres électrons, et plus d'autre part cet électron est attiré par le noyau positif, car il en est plus proche.

On obtient alors le classement suivant par électronégativité croissante :

Sr - Be - O - F

→ Réponse **D**

• **Question 5 : réponse D**

Le rayon atomique d'un élément chimique :

- **décroît dans une même période de la gauche vers la droite**, et ceci bien que le nombre d'électrons augmente, car la stabilisation énergétique provoque la compaction de l'édifice
- **croît dans une même colonne du haut vers le bas**, car le nombre de couches électroniques augmente.

On obtient alors le classement suivant par rayon atomique décroissant :

Sr - Be - O - F

→ **Réponse D**

chapitre 2

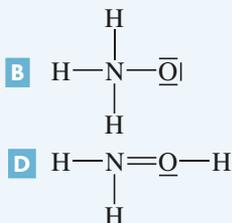
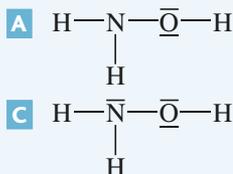
Structure électronique des molécules

	énoncés	corrigés
• QCM 1 : Schéma de Lewis	38	45
• QCM 2 : Polarisaton de la liaison HCl	40	49
• QCM 3 : Composés aromatiques	41	51
• QCM 4 : Géométrie des molécules	43	56

→ QCM 1 Schéma de Lewis

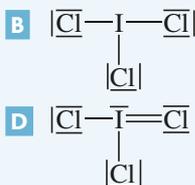
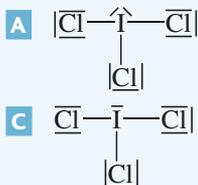
• Question 1

Établir le schéma de Lewis de la molécule d'hydroxylamine NH_2OH .



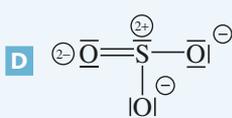
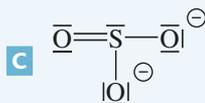
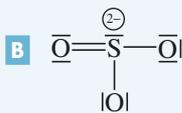
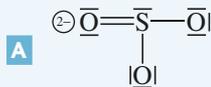
• Question 2

Établir le schéma de Lewis de la molécule de trichlorure d'iode ICl_3 .



• Question 3

Déterminer et placer les charges formelles portées par chaque atome de l'ion sulfite SO_3^{2-} .



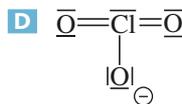
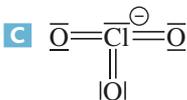
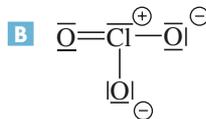
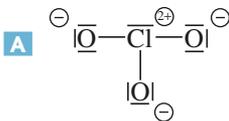
• Question 4

Dans un édifice polyatomique, pour le calcul de la charge formelle d'un atome :

- A** les électrons de chaque doublet liant sont attribués à 100% à l'atome le plus électronégatif.
- B** les électrons de chaque doublet liant sont partagés à 50%-50% entre les deux atomes participant à la liaison.
- C** les électrons de chaque doublet liant sont attribués à 100% aux deux atomes participant à la liaison.
- D** les électrons des doublets liants ne sont pas pris en compte.

• Question 5

Déterminer laquelle des quatre formes mésomères de l'ion chlorate ClO_3^- est la plus probable.



- A** La forme A car elle est symétrique.
- B** La forme B car elle respecte la règle de l'octet.
- C** La forme C car elle possède trois liaisons doubles.
- D** la forme D.

→ QCM 2 Polarisation de la liaison HCl

• Question 1

- A** La molécule de chlorure d'hydrogène HCl est polarisée parce qu'elle est dépourvue de centre de symétrie.
- B** La molécule de chlorure d'hydrogène HCl est polarisée parce qu'elle est dépourvue d'axe de symétrie.
- C** La molécule de chlorure d'hydrogène HCl est polarisée parce les électronégativités de H et Cl sont différentes.
- D** La molécule de chlorure d'hydrogène HCl est polarisée parce qu'elle est dépourvue de liaison multiple.

• Question 2

La distance interatomique dans la molécule HCl vaut $d_{\text{H-Cl}} = 127,4 \text{ pm}$.
Calculer le moment dipolaire théorique $p_{\text{théo}}$ de la molécule HCl en supposant la liaison purement ionique.

- A** $p_{\text{théo}} = 2,04 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$
- B** $p_{\text{théo}} = 1,02 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$
- C** $p_{\text{théo}} = 0,679 \text{ D}$
- D** $p_{\text{théo}} = 3,06 \text{ D}$

• Question 3

Le moment dipolaire expérimental de la molécule HCl vaut $p_{\text{exp}} = 1,07 \text{ D}$.
Calculer le taux de caractère ionique de la liaison H - Cl.

- A** 63,5%
- B** 57,5%
- C** 35%
- D** 17,5%

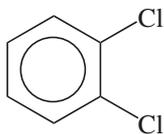
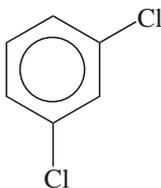
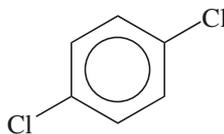
• Question 4

Dans la classification périodique des éléments, chlore et brome sont situés dans la même colonne des halogènes, le brome étant placé juste en dessous du chlore.

- A** Chlore et brome étant situés dans la même colonne de la classification périodique, les taux de caractère ionique des liaisons H – Cl et H – Br sont identiques.
- B** Le rayon de l'atome de chlore étant plus petit que celui du brome, le taux de caractère ionique de la liaison H – Cl est plus faible que celui de la liaison H – Br.
- C** Le chlore étant plus électronégatif que le brome, le taux de caractère ionique de la liaison H – Cl est plus élevé que celui de la liaison H – Br.
- D** Le chlore étant moins électronégatif que le brome, le taux de caractère ionique de la liaison H – Cl est plus faible que celui de la liaison H – Br.

→ QCM 3 Composés aromatiques**• Question 1**

Le dichlorobenzène $C_6H_4Cl_2$ existe sous trois formes qui diffèrent par la position relative des deux atomes de chlore sur le cycle benzénique :

*ortho**méta**para*

- A** Les trois formes sont polaires.
- B** Les formes *ortho* et *méta* sont polaires, la forme *para* est apolaire.
- C** La forme *méta* est polaire, les formes *ortho* et *para* sont apolaires.
- D** La forme *para* est polaire, les formes *ortho* et *méta* sont apolaires.

• Question 2

Exprimer le moment dipolaire de la forme *méta* du dichlorobenzène en fonction du moment dipolaire de la liaison C – Cl.

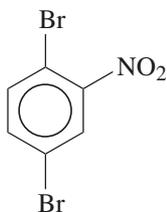
A $p_{\text{méta}} = \frac{\sqrt{3}}{2} p_{\text{C-Cl}}$

B $p_{\text{méta}} = \sqrt{3} p_{\text{C-Cl}}$

C $p_{\text{méta}} = 0$

D $p_{\text{méta}} = p_{\text{C-Cl}}$

• Question 3



On a représenté ci-contre la formule semi développée du 1,4-dibromo-2-nitro-benzène.

Son moment dipolaire vaut 4,3 D.

Calculer le moment dipolaire de la liaison C – NO₂ dans cette molécule.

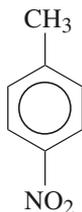
A $p_{\text{C-NO}_2} = 2,15 \text{ D}$

B $p_{\text{C-NO}_2} = 3,7 \text{ D}$

C $p_{\text{C-NO}_2} = 4,3 \text{ D}$

D On ne peut pas le calculer.

• Question 4



4-nitrotoluène



4-chlorotoluène

On a représenté ci-contre les formules semi-développées du 4-nitrotoluène et du 4-chlorotoluène.

- A** Le groupe CH_3 constitue le pôle positif du dipôle $\text{C} - \text{CH}_3$, les groupes NO_2 et Cl constituent les pôles négatifs des dipôles $\text{C} - \text{NO}_2$ et $\text{C} - \text{Cl}$.
- B** Les groupes NO_2 et CH_3 constituent les pôles positifs des dipôles $\text{C} - \text{NO}_2$ et $\text{C} - \text{CH}_3$, le groupe Cl constitue le pôle négatif du dipôle $\text{C} - \text{Cl}$.
- C** Le groupe Cl constitue le pôle positif du dipôle $\text{C} - \text{Cl}$, les groupes NO_2 et CH_3 constituent les pôles négatifs des dipôles $\text{C} - \text{NO}_2$ et $\text{C} - \text{CH}_3$.
- D** Les groupes NO_2 , CH_3 et Cl constituent les pôles négatifs des dipôles $\text{C} - \text{NO}_2$, $\text{C} - \text{CH}_3$ et $\text{C} - \text{Cl}$.

• Question 5

Le moment dipolaire du 4-nitrotoluène est égal à 4,7 D, celui du 4-chlorotoluène est égal à 2,4 D.

En déduire les moments dipolaires des liaisons $\text{C} - \text{CH}_3$ et $\text{C} - \text{Cl}$ dans ces molécules.

- A** $p_{\text{C-CH}_3} = 1 \text{ D}$ et $p_{\text{C-Cl}} = 1,4 \text{ D}$. **B** $p_{\text{C-CH}_3} = 1,4 \text{ D}$ et $p_{\text{C-Cl}} = 1 \text{ D}$.
- C** $p_{\text{C-CH}_3} = 0,4 \text{ D}$ et $p_{\text{C-Cl}} = 2 \text{ D}$. **D** $p_{\text{C-CH}_3} = 9 \text{ D}$ et $p_{\text{C-Cl}} = 6,6 \text{ D}$.

→ QCM 4 Géométrie des molécules

• Question 1

La molécule de cyanamide a pour formule semi développée $\text{N} \equiv \text{C} - \text{NH}_2$.

Déterminer, dans cette molécule, la formulation VSEPR du carbone, et celle de l'azote du groupe NH_2 .

- A** Carbone : AX_2E_0 ; azote : AX_3E_1
- B** Carbone : AX_2E_0 ; azote : AX_3E_0
- C** Carbone : AX_4E_0 ; azote : AX_3E_1
- D** Carbone : AX_4E_0 ; azote : AX_3E_0

• Question 2

Préciser la géométrie de la molécule de cyanamide.

- A** L'édifice est plan, triangulaire.
- B** L'édifice est pyramidal.
- C** L'édifice est tétraédrique.
- D** Tous les atomes, sauf un H, sont dans le même plan.

• Question 3

Déterminer la géométrie de la molécule de méthanal de formule semi-développée $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$.

- A** L'édifice est linéaire.
- B** L'édifice est plan, triangulaire.
- C** L'édifice est pyramidal.
- D** L'édifice est tétraédrique.

• Question 4

Préciser la valeur de l'angle entre les deux liaisons C – H dans la molécule de méthanal.

- A** 90°
- B** 120°
- C** 116°
- D** 127°

• Question 5

Dans la classification périodique des éléments, l'azote N et le phosphore P sont situés dans la 15^e colonne, le phosphore étant placé juste en dessous de l'azote. Déterminer les angles entre les liaisons dans la molécule d'ammoniac NH_3 et dans la molécule de phosphine PH_3 .

- A** $\text{NH}_3 : 109,47^\circ$; $\text{PH}_3 : 109,47^\circ$
- B** $\text{NH}_3 : 113^\circ$; $\text{PH}_3 : 119^\circ$
- C** $\text{NH}_3 : 113^\circ$; $\text{PH}_3 : 111^\circ$
- D** $\text{NH}_3 : 107^\circ$; $\text{PH}_3 : 93^\circ$

→ QCM 1 Schéma de Lewis

• Question 1 : réponse C

Le schéma de Lewis d'une molécule satisfait aux trois conditions suivantes :

- 1) le **nombre d'électrons** apparaissant sur le schéma de Lewis de la molécule doit être égal à la somme des nombres d'électrons apparaissant sur les schémas de Lewis des différents atomes ;
- 2) la **règle du duet** doit être vérifiée pour l'hydrogène, et la **règle de l'octet** doit être vérifiée pour les éléments de la deuxième et de la troisième période ;
- 3) les **valences** doivent être respectées pour les éléments des trois premières périodes.

- 1) Les atomes d'hydrogène ($Z = 1$), d'azote ($Z = 7$) et d'oxygène ($Z = 8$) entrant dans la composition de la molécule d'hydroxylamine ont pour schémas de Lewis :



La molécule d'hydroxylamine NH_2OH est constituée de 3 atomes d'hydrogène, 1 atome d'azote et 1 atome d'oxygène. Le nombre total d'électrons devant figurer dans le schéma de Lewis de la molécule est donc de :

$$3 \times 1 + 1 \times 5 + 1 \times 6 = 14 \text{ électrons}$$

Les schémas de Lewis B et C, qui totalisent chacun 14 électrons, sont donc retenus.



Les schémas de Lewis A et D, qui ne totalisent que 12 électrons chacun, sont impossibles et rejetés.

- 2) Rappelons comment s'appliquent les règles du duet et de l'octet.

Décompte des électrons pour les règles du duet et de l'octet

- Chaque doublet de liaison est compté comme **appartenant en totalité à l'un et à l'autre des atomes participant à la liaison.**
- On compte le nombre d'électrons dont s'entoure chaque atome, en considérant tous les électrons de valence, qu'ils appartiennent à des doublets libres ou à des doublets liants.

Sur les quatre schémas de Lewis proposés, la règle du duet est vérifiée pour l'hydrogène, et la règle de l'octet est vérifiée pour l'oxygène.



En revanche, sur le schéma de Lewis A, la règle de l'octet n'est pas vérifiée pour l'azote qui n'est entouré que de 6 électrons.

3) La **valence d'un atome** est le nombre de liaisons covalentes simples auxquelles peut participer cet atome. C'est donc également le nombre d'électrons célibataires qui figurent sur le schéma de Lewis de l'atome.

- La valence de l'hydrogène est égale à 1 : elle est respectée sur les quatre schémas de Lewis proposés.
- La valence de l'azote est égale à 3 : elle est respectée sur les schémas A et C.



Elle n'est pas respectée sur les schémas B et D, où elle vaut 4.

- La valence de l'oxygène, égale à 2, est respectée sur les schémas A et C.



Elle n'est pas respectée sur les schémas B et D, où elle vaut respectivement 1 et 3.

→ Réponse **C**

• Question 2 : réponse **A**

Reprenons les trois conditions développées à la question précédente :

- 1) Les atomes de chlore ($Z = 17$) et d'iode ($Z = 53$) entrant dans la composition de la molécule de trichlorure d'iode ont même schéma de Lewis :



La molécule de trichlorure d'iode ICl_3 est constituée de 3 atomes de chlore et d'1 atome d'iode. Le nombre total d'électrons devant figurer dans le schéma de Lewis de la molécule est donc de :

$$3 \times 7 + 1 \times 7 = 28 \text{ électrons}$$

Le schéma de Lewis A, qui totalise 28 électrons, est donc retenu.



Le schéma de Lewis B, qui ne totalise que 24 électrons, et les schémas de Lewis C et D, qui ne totalisent que 26 électrons chacun, sont impossibles.

La bonne réponse semble donc être la réponse A. Examinons toutefois les autres conditions.

2) Sur les quatre schémas de Lewis, la règle de l'octet est vérifiée pour le chlore. En revanche, l'atome d'iode s'entoure de 8 électrons sur le schéma C, mais de 6 électrons sur le schéma B et de 10 électrons sur les schémas A et D. On pourrait donc être tenté de penser que le schéma C est le bon. Or il n'en est rien : à partir de la 4^e période, la règle de l'octet et la règle des 18 électrons sont souvent mises à mal. L'argument ne sera donc pas déterminant ici.

3) Le chlore et l'iode ont une valence égale à 1.

- La valence du chlore est respectée sur les schémas A, B et C.



La valence du chlore n'est pas respectée sur le schéma D, où elle vaut 2. La réponse D doit impérativement être écartée.

- La valence de l'iode n'est jamais égale à 1. Elle vaut 3 sur les schémas A, B et C, et 4 sur le schéma D. L'iode appartenant à la 5^e période, l'argument ne sera pas retenu.

Il convient bien sûr de s'interroger sur l'existence d'un autre schéma que ceux proposés, pour lequel l'iode satisferait à l'ensemble des conditions examinées. Mais un tel schéma n'existe pas.



→ Réponse **A**

• Question 3 : réponse **C**

Les atomes d'oxygène ($Z = 8$) et de soufre ($Z = 16$) entrant dans la composition de l'ion sulfite ont même schéma de Lewis :



L'ion sulfite SO_3^{2-} est constitué de 3 atomes d'oxygène et d'1 atome de soufre, et porte la charge globale (-2). Le nombre total d'électrons devant figurer dans le schéma de Lewis de l'ion est donc de :

$$(3 \times 6 + 1 \times 6) + 2 = 26 \text{ électrons}$$

Les quatre schémas de Lewis proposés totalisent chacun les 26 électrons attendus.

Détermination des charges formelles portées par chaque atome

La **charge formelle** d'un atome est obtenue par comparaison entre le nombre de ses électrons de valence et le nombre de ses électrons d'attribution après partage formel 50%-50% des électrons des doublets de liaison, que la liaison soit dative ou non.

La charge globale de l'édifice polyatomique (molécule ou ion) est égale à la somme algébrique des charges formelles de tous les atomes constitutifs de l'édifice.

En procédant à ce partage formel, on obtient ici :

- pour l'atome d'oxygène lié au soufre par une liaison double : 6 électrons, ce qui correspond au nombre de ses électrons de valence, donc charge formelle nulle.
- pour les deux atomes d'oxygène liés au soufre par une liaison simple : 7 électrons, ce qui correspond à un excédent d'un électron, donc charge formelle (-1).
- pour l'atome de soufre : 6 électrons, ce qui correspond au nombre de ses électrons de valence, donc charge formelle nulle.

→ Réponse **C**

• Question 4 : réponse **B**

Comme indiqué dans la question précédente :

la **charge formelle d'un atome est obtenue par comparaison entre le nombre de ses électrons de valence et le nombre de ses électrons d'attribution après partage formel 50%-50% des électrons des doublets de liaison, que la liaison soit dative ou non.**

→ Réponse **B**

• Question 5 : réponse **D****Stabilité d'une forme mésomère**

La forme mésomère la plus probable est celle qui :

- 1) respecte l'électronégativité des éléments ;
- 2) minimise le nombre et la valeur des charges formelles ;
- 3) offre le maximum de formes possibles identiques.

Dans le cas présent :

- 1) L'oxygène est plus électronégatif que le chlore. Or, la forme C comporte une charge négative sur le chlore mais aucune charge sur l'oxygène : pour cette raison, elle doit être définitivement exclue.
- 2) Des charges formelles apparaissent sur trois atomes dans la forme B, et sur quatre atomes dans la forme A, mais sur un seul atome dans la forme D. À ceci s'ajoute l'existence d'une charge 2+ dans la forme A. Ces arguments plaident bien sûr en faveur de la forme D.
- 3) La forme A, dont les trois atomes d'oxygène sont totalement identiques, n'offre qu'une seule possibilité. En revanche, les formes B et D en offrent trois chacune, du fait de la distinction possible entre un oxygène simplement lié au chlore et un oxygène doublement lié au chlore. Cela accroît d'autant la probabilité des formes B et D.

→ Réponse **D**

Ce cas de figure était relativement simple, les trois critères menant à la même conclusion. D'autres cas peuvent s'avérer plus problématiques, lorsque les conclusions sont contradictoires.

**→ QCM 2 Polarisation de la liaison HCl**• Question 1 : réponses **A et C****Molécule polaire**

Une molécule est polarisée dès lors que le barycentre G^+ de ses charges positives n'est pas confondu avec le barycentre G^- de ses charges négatives, ce qui signifie que cette molécule est **dépourvue de centre de symétrie**.

Dans le cas d'une molécule diatomique, cela ne peut se produire que si cette molécule est hétéroatomique, c'est-à-dire constituée de deux atomes différents, caractérisés eux-mêmes par des **électronégativités différentes**.

→ Réponses **A et C**

• Question 2 : réponse **A**

Moment dipolaire électrique d'une distribution de charges

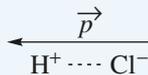
Considérons une distribution de charges globalement électriquement neutre, admettant respectivement G^+ et G^- comme barycentre des charges positives d'une part, et barycentre des charges négatives d'autre part. Notons q la somme des charges positives, égale à l'opposé de la somme des charges négatives. Le moment dipolaire électrique de la distribution vaut :

$$\vec{p} = q \cdot \overrightarrow{G^-G^+}$$

L'unité S.I. est le Coulomb.mètre (C.m), mais on utilise souvent le Debye (D) :

$$1 \text{ D} = \frac{10^{-29}}{3} \text{ C.m}$$

Le moment dipolaire théorique $p_{\text{théo}}$ de la molécule HCl se calcule en supposant la liaison purement ionique. Dans ce cas, G^+ est confondu avec le noyau de l'ion H^+ , G^- est confondu avec le noyau de l'ion Cl^- , et $q = e$.



$$p_{\text{théo}} = q \cdot G^-G^+ = e \cdot d_{\text{H-Cl}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \times 127,4 \cdot 10^{-12} = 2,04 \cdot 10^{-29} \text{ C.m} = 6,12 \text{ D}$$

→ Réponse **A**

• Question 3 : réponse **D**

Toute liaison hétéroatomique est polarisée. Elle est donc **partiellement covalente** et **partiellement ionique**.

Calculons le taux de caractère ionique de la liaison H - Cl :

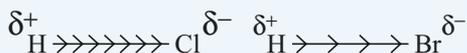
$$\frac{p_{\text{exp}}}{p_{\text{théo}}} \times 100 = \frac{1,07}{6,12} \times 100 = 17,5\%$$

→ Réponse **D**

• Question 4 : réponse C

Dans une même colonne de la classification périodique, l'électronégativité croît du bas vers le haut. Le chlore est donc plus électronégatif que le brome.

Cela signifie que le δ^+ qui apparaît sur l'atome d'hydrogène est plus important dans le cas de HCl que dans le cas de HBr, comme l'indique le schéma ci-dessous.



Pour l'acide halogénéé HX, le taux de caractère ionique s'écrit :

$$\frac{p_{\text{exp}}}{p_{\text{théo}}} \times 100 = \frac{\delta^+ \cdot d_{\text{H-X}}}{e \cdot d_{\text{H-X}}} \times 100 = \frac{\delta^+}{e} \times 100$$

L'acide halogénéé dont la liaison possède le plus fort taux de caractère ionique est donc celui dont le δ^+ est le plus élevé.

Par conséquent, le taux de caractère ionique de la liaison H – Cl est plus élevé que celui de la liaison H – Br.

→ Réponse C

→ QCM 3 Composés aromatiques

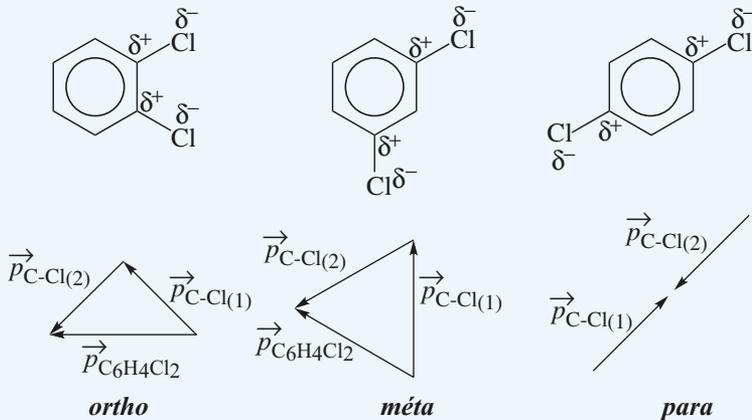
• Question 1 : réponse B

Rappelons tout d'abord que la molécule de benzène C_6H_6 , cycle à la base de tous les composés aromatiques, est représentée par un hybride de résonance constitué de six liaisons carbone-carbone totalement indifférenciées : leurs longueurs sont identiques, intermédiaires entre la longueur d'une simple liaison C – C et celle d'une double liaison C = C, et les angles C – C – C sont tous égaux à 120° . Par conséquent, la molécule de benzène est pourvue d'un centre de symétrie, et elle est apolaire.

En revanche, la liaison C – Cl est polarisée. Le chlore, parce qu'il est plus électronégatif que le carbone, constitue le pôle négatif de ce dipôle.

Le dichlorobenzène comporte deux liaisons polarisées, et son moment dipolaire total s'obtient par sommation vectorielle :

$$\vec{p}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2} = \vec{p}_{\text{C-Cl}(1)} + \vec{p}_{\text{C-Cl}(2)}$$



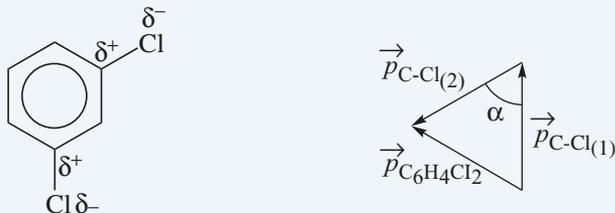
La construction géométrique établit clairement que :

- la forme **para** est **apolaire** ;
- les formes **ortho** et **méta** sont **polaires**, le moment dipolaire de la forme ortho étant supérieur à celui de la forme méta.

→ Réponse **B**

• Question 2 : réponse **D**

Dans la forme méta du dichlorobenzène, comme l'indique la figure ci-dessous, le triangle formé par les vecteurs $\vec{p}_{\text{C-Cl}(1)}$, $\vec{p}_{\text{C-Cl}(2)}$ et $\vec{p}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2}$ est isocèle et d'angle $\alpha = \frac{\pi}{3}$. Il est donc équilatéral :



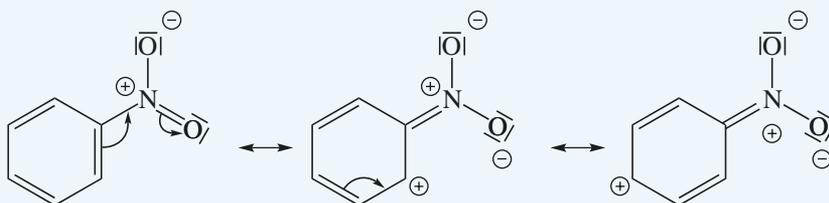
Par conséquent :

$$p_{\text{méta}} = p_{\text{C-Cl}}$$

→ Réponse **D**

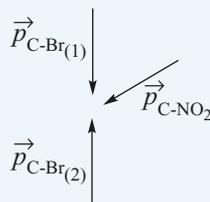
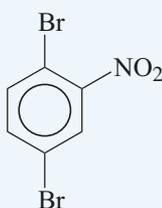
• Question 3 : réponse C

- La molécule de benzène, pourvue d'un centre de symétrie, est apolaire.
- La liaison C – Br est polarisée. Le brome appartient à la 17^e colonne de la classification périodique, alors que le carbone appartient à la 14^e colonne. Le brome est donc plus électronégatif que le carbone, et constitue le **pôle négatif** du dipôle C – Br.
- La liaison C – NO₂ est également polarisée. La molécule de nitrobenzène se stabilise par résonance, hybride de trois formes mésomères :



Sur la première forme mésomère, le cycle aromatique et le groupe NO₂ sont électriquement neutres. En revanche, sur les deux autres formes mésomères, le cycle aromatique est chargé (+) alors que le groupe NO₂ est chargé (-) : ce dernier constitue par conséquent le **pôle négatif** du dipôle C – NO₂.

- En conclusion, la molécule de 1,4-dibromo-2-nitro-benzène comporte trois liaisons polarisées, et son moment dipolaire total s'obtient par sommation vectorielle :



$$\vec{p}_{\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{NO}_2} = \vec{p}_{\text{C-Br}_{(1)}} + \vec{p}_{\text{C-Br}_{(2)}} + \vec{p}_{\text{C-NO}_2}$$

Les dipôles C – Br₍₁₎ et C – Br₍₂₎ étant placés en positions 1 et 4 sur le cycle benzénique, leurs effets se compensent : $\vec{p}_{\text{C-Br}_{(1)}} + \vec{p}_{\text{C-Br}_{(2)}} = \vec{0}$.

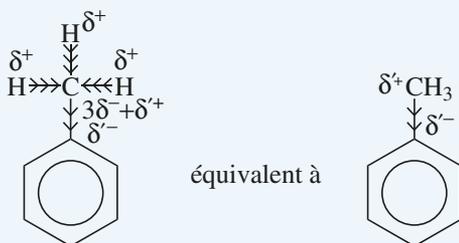
Donc : $\vec{p}_{\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{NO}_2} = \vec{p}_{\text{C-NO}_2}$ et $p_{\text{C-NO}_2} = 4,3 \text{ D}$.

→ Réponse C

• Question 4 : réponse A

- Le chlore appartient à la 17^e colonne de la classification périodique, alors que le carbone appartient à la 14^e colonne. Le chlore est donc **plus électro-négatif** que le carbone, et constitue le **pôle négatif** du dipôle C – Cl.
- Comme il a été vu à la question précédente, la stabilisation du nitrobenzène par résonance fait apparaître des **charges formelles** sur certaines formes mésomères, ce qui permet d'établir que le groupe NO₂ constitue le **pôle négatif** du dipôle C – NO₂.
- En revanche, la liaison C – CH₃ met en jeu deux atomes identiques (carbone) qui ont forcément la même électronégativité. Par ailleurs, la stabilisation du toluène par résonance ne fait apparaître aucune charge formelle. On peut donc légitimement se poser la question de savoir pourquoi la liaison C – CH₃ du toluène est polarisée, et quelle est l'orientation du dipôle C – CH₃.

La réponse à cette question est à chercher dans les liaisons voisines. N'oublions pas que les trois liaisons C – H du groupe CH₃ sont polarisées, puisqu'elles mettent en jeu deux atomes différents. Le carbone étant plus électronégatif que l'hydrogène, les électrons des doublets des trois liaisons C – H sont déplacés vers le carbone, ce qui entraîne, par répulsion électrostatique entre électrons mobiles, le déplacement des électrons du doublet de la liaison C – C vers le cycle benzénique, comme l'indique la figure ci-dessous :



Dès lors, le bilan des charges fait apparaître un déficit électronique global sur le groupe CH₃ qui constitue par conséquent le **pôle positif** du dipôle C – CH₃.

→ Réponse A

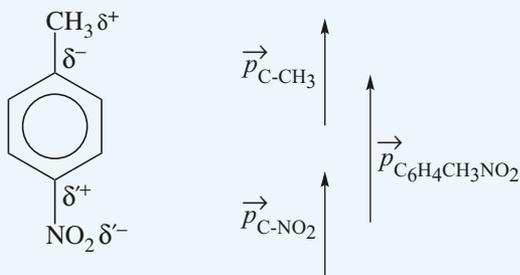
• Question 5 : réponse C

- Le moment dipolaire du dipôle C – NO₂ a été déterminé à la question 3 :

$$p_{\text{C-NO}_2} = 4,3 \text{ D}$$

- La molécule de 4-nitrotoluène comporte deux liaisons polarisées, et son moment dipolaire total s'obtient par sommation vectorielle :

$$\vec{p}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{NO}_2} = \vec{p}_{\text{C-CH}_3} + \vec{p}_{\text{C-NO}_2}$$

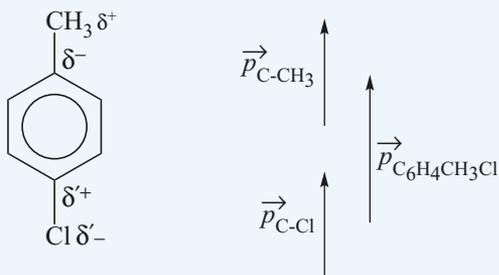


On obtient alors : $p_{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{NO}_2} = p_{\text{C-CH}_3} + p_{\text{C-NO}_2}$

$$\text{soit : } p_{\text{C-CH}_3} = p_{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{NO}_2} - p_{\text{C-NO}_2} = 4,7 - 4,3 = 0,4 \text{ D}$$

- La molécule de 4-chlorotoluène comporte deux liaisons polarisées, et son moment dipolaire total s'obtient par sommation vectorielle :

$$\vec{p}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{Cl}} = \vec{p}_{\text{C-CH}_3} + \vec{p}_{\text{C-Cl}}$$



On obtient alors : $p_{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{Cl}} = p_{\text{C-CH}_3} + p_{\text{C-Cl}}$

$$\text{soit : } p_{\text{C-Cl}} = p_{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{Cl}} - p_{\text{C-CH}_3} = 2,4 - 0,4 = 2 \text{ D}$$

→ Réponse C

→ QCM 4 Géométrie des molécules

• Question 1 : réponse **A**

Théorie VSEPR

La **méthode VSEPR**, qui peut être appliquée à n'importe quel atome dans une molécule, permet de prévoir approximativement la **géométrie spatiale de la molécule** au voisinage de cet atome.

• 1^{ère} étape :

On détermine la formulation VSEPR de l'atome A dans la molécule à l'aide du schéma de Lewis de la molécule.

La **formulation VSEPR** de l'atome A dans la molécule s'écrit :



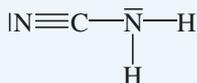
Dans cette formulation, **m** désigne le **nombre d'atomes X** auxquels est lié A, et **n** désigne le **nombre d'entités non liantes E** (doublets libres ou électrons célibataires) que A possède en propre.

• 2^{nde} étape :

À chaque formulation correspond une géométrie particulière. Les plus courantes sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

<i>m + n</i>	Formulation VSEPR	Géométrie	Angles entre les liaisons A – X
2	AX_2E_0	linéaire	180 °
3	AX_3E_0	triangulaire	120 °
	AX_2E_1	coudée	
4	AX_4E_0	tétraédrique	109,5 °
	AX_3E_1	pyramidale à base triangulaire	
	AX_2E_2	coudée	
5	AX_5E_0	bipyramidale à base triangulaire	120 ° et 90 °
6	AX_6E_0	octaédrique	90 °

La molécule de cyanamide a pour schéma de Lewis :



- L'atome de carbone est lié à **deux** autres atomes, et ne possède **aucune** entité non liante. Sa formulation VSEPR est donc AX_2E_0 .
- L'atome d'azote du groupe NH_2 est lié à **trois** autres atomes, et possède **une** entité non liante. Sa formulation VSEPR est donc AX_3E_1 .

→ Réponse **A**

• Question 2 : réponses **B et D**

La molécule de cyanamide possède **deux atomes centraux** auxquels il est possible d'appliquer la théorie VSEPR :

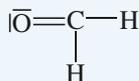
- l'atome de carbone, dont la formulation VSEPR est AX_2E_0 (voir question précédente), ce qui signifie que la géométrie autour de cet atome est **linéaire**.
- l'atome d'azote du groupe NH_2 , dont la formulation VSEPR est AX_3E_1 (voir question précédente), ce qui signifie que la géométrie autour de cet atome est **pyramidale à base triangulaire**.

Du fait que la séquence $\text{N} \equiv \text{C} - \text{N}$ est linéaire, la géométrie globale de l'édifice est simplement **pyramidale à base triangulaire**, ce qui signifie que tous les atomes sauf un hydrogène sont situés dans le même plan.

→ Réponses **B et D**

• Question 3 : réponse **B**

La molécule de méthanal a pour schéma de Lewis :



L'atome de carbone est lié à **trois** autres atomes, et ne possède **aucune** entité non liante. Sa formulation VSEPR est donc AX_3E_0 .

La géométrie de la molécule de méthanal autour du carbone est donc triangulaire.

La molécule ne possédant qu'un seul atome central, l'édifice est lui-même **plan triangulaire**.

→ Réponse **B**

• Question 4 : réponse C

Comme nous l'avons vu à la question précédente, la formulation VSEPR de l'atome de carbone dans la molécule de méthanal est AX_3E_0 , ce qui confère à l'édifice une géométrie **plane triangulaire**, avec des angles théoriques de 120° entre les différentes liaisons A - X.

Évolution des angles entre les liaisons

Les angles qui figurent dans le tableau de la question 1 n'ont qu'une **valeur indicative**. Ils ne sont rigoureusement exacts que si trois conditions sont simultanément réalisées :

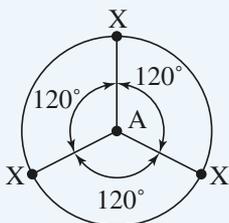
- 1) $n = 0$ (absence d'entité non liante appartenant à A);
- 2) toutes les liaisons A - X ont même multiplicité (simple, double, ...);
- 3) tous les atomes X liés à l'atome central A sont identiques.

Dans tous les autres cas, les angles sont susceptibles d'être modifiés.

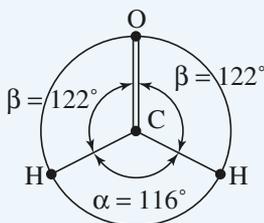
La dissymétrie qui apparaît alors peut avoir différentes causes : différentiel d'électronégativité entre les différents atomes X, présence d'une liaison multiple, présence d'un ou plusieurs doublets libres sur l'atome central A.

Dans le cas de la molécule de méthanal :

- 1) on a bien $n = 0$;
- 2) mais les trois liaisons ne sont pas identiques. À cause de sa **forte densité électronique**, la double liaison C = O repousse les simples liaisons C - H, si bien que les angles β entre les liaisons C = O et C - H s'ouvrent légèrement ($\beta > 120^\circ$) tandis que l'angle α entre les deux liaisons C - H se **referme légèrement** ($\alpha < 120^\circ$), comme l'indique la figure ci-dessous :



géométrie théorique



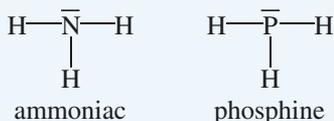
géométrie réelle

3) En outre, l'oxygène étant plus électronégatif que le carbone, il attire à lui les quatre électrons de la double liaison. Dans le même temps, les hydrogènes qui sont moins électronégatifs que le carbone repoussent vers ce dernier les électrons des simples liaisons. Ces deux effets se conjuguent et tendent en revanche à **ouvrir très légèrement** α . Toutefois, l'influence de cette 3^e cause est moindre que celles des causes 1 et 2, si bien que la seule valeur acceptable parmi celles proposées est **116°**.

→ Réponse **C**

• Question 5 : réponse **D**

Les molécules d'ammoniac et de phosphine ont des schémas de Lewis comparables :



Les atomes d'azote et de phosphore sont tous deux liés à **trois** atomes, et possèdent en propre **une** entité non liante. Leur formulation VSEPR est donc AX_3E_1 .

La géométrie des molécules d'ammoniac et de phosphine est donc **pyramidale à base triangulaire**.

Appliquons la procédure de la question précédente.

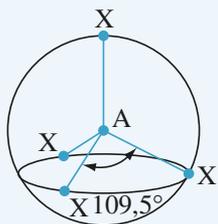
- 1) $n = 1$ donc les angles théoriques de $109,5^\circ$ seront modifiés. Le doublet non liant étant plus proche du noyau que les doublets liants, il repousse les trois liaisons simples N – H et P – H qui ont tendance à se rapprocher et à **se refermer** en parapluie.
- 2) Les trois liaisons étant identiques, il n'existe entre elles aucune dissymétrie angulaire.
- 3) Azote et phosphore sont plus électronégatifs que l'hydrogène et attirent vers eux les électrons des trois liaisons, ce qui provoque une légère augmentation des angles entre ces liaisons. Cet effet d'ouverture joue en sens contraire de l'effet de fermeture évoqué au point 1, mais son influence reste minimale. En revanche, l'azote étant plus électronégatif que le phosphore, les angles entre les trois liaisons N – H seront supérieurs aux angles entre les liaisons P – H.

En résumé, on s'attend à avoir :

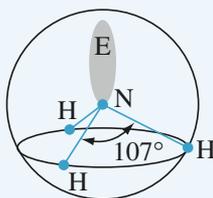
$$\alpha_{\text{PH}_3} < \alpha_{\text{NH}_3} < 109,5^\circ$$

Donc $\alpha_{\text{PH}_3} = 93^\circ$ et $\alpha_{\text{NH}_3} = 107^\circ$.

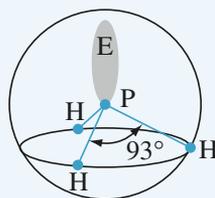
→ Réponse **D**



AX_4E_0 : géométrie tétraédrique régulière



ammoniac



phosphine

chapitre 3

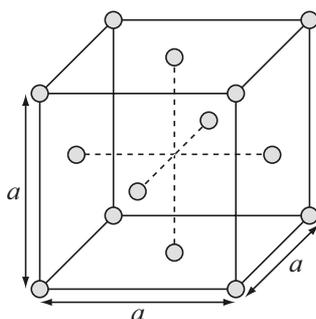
Cristallographie

	énoncés	corrigés
• QCM 1 : Maille du cristal d'argent	62	70
• QCM 2 : Titanate de baryum	64	75
• QCM 3 : Sites cristallographiques de l'aluminium	65	81
• QCM 4 : Chlorure d'ammonium	67	87
• QCM 5 : Germanium	69	91

→ QCM 1 Maille du cristal d'argent

• Question 1

On a représenté ci-dessous une maille de la structure cristalline selon laquelle cristallise l'argent, de masse atomique molaire $M = 107,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le paramètre de la maille vaut $a = 0,409 \text{ nm}$.



- A** L'argent cristallise selon le système cubique simple.
- B** L'argent cristallise selon le système cubique centré.
- C** L'argent cristallise selon le système cubique à bases centrées.
- D** L'argent cristallise selon le système cubique à faces centrées.

• Question 2

Un axe de symétrie de la maille est dit *d'ordre n* si une rotation d'angle $\frac{2\pi}{n}$ laisse celle-ci invariante.

- A** Les grandes diagonales du cube sont des axes de symétrie d'ordre 3.
- B** Les grandes diagonales du cube sont des axes de symétrie d'ordre 2.
- C** Les axes de symétrie joignant les milieux des faces opposées sont d'ordre 4.
- D** Les axes de symétrie joignant les milieux des arêtes parallèles opposées sont d'ordre 4.

• Question 3

La population Z de la maille est :

A $Z = 4$

B $Z = 5$

C $Z = 7$

D $Z = 14$

• Question 4

La coordinnence de l'argent vaut :

A [4]

B [6]

C [8]

D [12]

• Question 5

Calculer la masse volumique μ de l'argent.

A $\mu = 1\,830 \text{ kg.m}^{-3}$

B $\mu = 3\,670 \text{ kg.m}^{-3}$

C $\mu = 10\,500 \text{ kg.m}^{-3}$

D $\mu = 13\,100 \text{ kg.m}^{-3}$

• Question 6

Les atomes d'argent sont assimilés à des sphères de rayon R .
Déterminer la relation liant le paramètre a de la maille et R .

A $a = (\sqrt{3} - 1)R$

B $a = 2\sqrt{2} R$

C $a = 2R$

D $a = \sqrt{\frac{3}{2}} R$

• Question 7

En déduire la compacité c de l'argent.

A $c = 0,29$

B $c = 0,68$

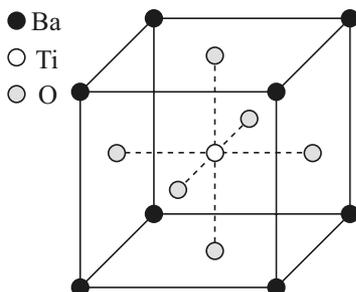
C $c = 0,74$

D $c = 0,82$

→ QCM 2 Titanate de baryum

• Question 1

On a représenté ci-dessous la maille élémentaire cubique du titanate de baryum, solide ionique de formule $Ba_xTi_yO_z$.



Identifier x , y et z .

A $x = 4$, $y = 1$ et $z = 3$

B $x = 1$, $y = 1$ et $z = 3$

C $x = 2$, $y = 1$ et $z = 6$

D $x = 8$, $y = 1$ et $z = 6$

• Question 2

Dans ce solide ionique, l'élément baryum est présent sous forme d'ion Ba^{2+} . Sous quelle forme est présent l'élément titane ?

A L'ion Ti^+

B L'ion Ti^{2+}

C L'ion Ti^{3+}

D L'ion Ti^{4+}

• Question 3

Chaque ion baryum s'entoure de :

A 4 ions titane et 8 ions oxygène.

B 8 ions titane et 12 ions oxygène.

C 8 ions titane et 16 ions oxygène.

D 8 ions titane et 24 ions oxygène.

• Question 4

Chaque ion titane s'entoure de :

- A** 4 ions baryum et 3 ions oxygène.
- B** 4 ions baryum et 6 ions oxygène.
- C** 8 ions baryum et 3 ions oxygène.
- D** 8 ions baryum et 6 ions oxygène.

• Question 5

Chaque ion oxygène s'entoure de :

- A** 4 ions baryum et 4 ions titane.
- B** 6 ions baryum et 4 ions titane.
- C** 4 ions baryum et 2 ions titane.
- D** 6 ions baryum et 6 ions titane.

→ QCM 3 Sites cristallographiques de l'aluminium

• Question 1

L'aluminium, de masse atomique molaire $M = 27 \text{ g.mol}^{-1}$, cristallise dans le système cubique à faces centrées. Sa masse volumique vaut $\mu = 2\,700 \text{ kg.m}^{-3}$. Calculer la longueur a de l'arête de la maille.

- A** $a = 321 \text{ pm}$
- B** $a = 405 \text{ pm}$
- C** $a = 436 \text{ pm}$
- D** $a = 615 \text{ pm}$

• Question 2

En déduire la valeur R du rayon atomique de l'aluminium.

- A** $R = 143$ pm **B** $R = 217$ pm **C** $R = 218$ pm **D** $R = 556$ pm

• Question 3

Chaque maille comporte :

- A** 1 site octaédrique et 4 sites tétraédriques.
B 4 sites octaédriques et 4 sites tétraédriques.
C 1 site octaédrique et 8 sites tétraédriques.
D 4 sites octaédriques et 8 sites tétraédriques.

• Question 4

Le taux d'occupation des sites tétraédriques est :

- A** 0% **B** 50% **C** 67% **D** 100%

• Question 5

Exprimer le rayon r_0 de la sphère la plus grosse qui puisse s'insérer dans un site octaédrique sans déformer la structure du cristal.

- A** $r_0 = (2\sqrt{2} - 1)R$ **B** $r_0 = (\sqrt{2} - 1)R$
C $r_0 = 2(\sqrt{2} - 1)R$ **D** $r_0 = (2 - \sqrt{2})R$

• Question 6

Exprimer le rayon r_T de la sphère la plus grosse qui puisse s'insérer dans un site tétraédrique sans déformer la structure du cristal.

- A** $r_T = 2\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)R$ **B** $r_T = \left(1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\right)R$
C $r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)R$ **D** $r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} + 1\right)R$

→ QCM 4 Chlorure d'ammonium

• Question 1

Le chlorure d'ammonium NH_4Cl est un solide ionique qui cristallise selon une structure de type chlorure de césium CsCl .

Le paramètre de la maille est $a = 387 \text{ pm}$.

Quelle figure correspond à la représentation de la maille?

○ NH_4^+

○ Cl^-

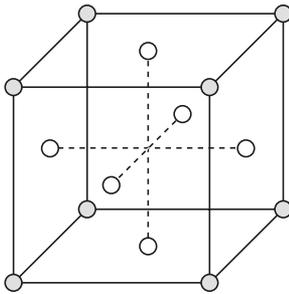


Figure 1

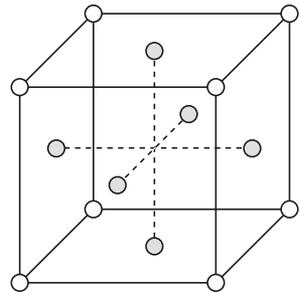


Figure 2

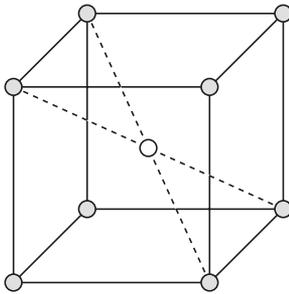
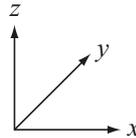


Figure 3

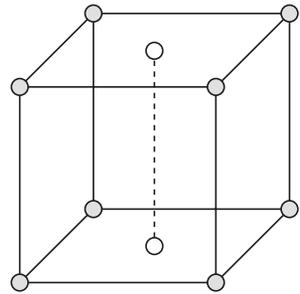


Figure 4

A La figure 1.

B La figure 2.

C La figure 3.

D La figure 4.

• Question 2

Le réseau résulte de la superposition :

- A** De deux réseaux cubiques primitifs décalés de $\frac{a}{2}$ suivant les axes Ox , Oy et Oz .
- B** De deux réseaux cubiques primitifs décalés de $\frac{a}{2}$ suivant les axes Ox et Oy .
- C** De deux réseaux cubiques centrés décalés de $\frac{a}{2}$ suivant les axes Ox , Oy et Oz .
- D** D'un réseau cubique primitif et d'un réseau cubique à faces centrées, décalés de $\frac{a}{2}$ suivant les axes Ox et Oy .

• Question 3

On donne les masses atomiques molaires :

$$M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}; \quad M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}; \quad M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

Calculer la masse volumique μ de ce composé.

- A** $\mu = 1\,230 \text{ kg.m}^{-3}$
- B** $\mu = 1\,450 \text{ kg.m}^{-3}$
- C** $\mu = 1\,530 \text{ kg.m}^{-3}$
- D** $\mu = 3\,060 \text{ kg.m}^{-3}$

• Question 4

Le rayon de l'ion Cl^- vaut $R_{\text{Cl}^-} = 187 \text{ pm}$.

Calculer le rayon $R_{\text{NH}_4^+}$ de l'ion NH_4^+ .

- A** $R_{\text{NH}_4^+} = 87 \text{ pm}$
- B** $R_{\text{NH}_4^+} = 148 \text{ pm}$
- C** $R_{\text{NH}_4^+} = 173 \text{ pm}$
- D** $R_{\text{NH}_4^+} = 296 \text{ pm}$

• Question 5

En déduire la compacité c du chlorure d'ammonium.

- A** $c = 0,68$
- B** $c = 0,71$
- C** $c = 0,74$
- D** $c = 0,85$

→ QCM 5 Germanium

• Question 1

Le germanium Ge, de masse atomique molaire $M = 72,6 \text{ g.mol}^{-1}$, cristallise selon une structure de type diamant. Le paramètre de la maille est $a = 566 \text{ pm}$. Calculer la population Z de la maille.

A $Z = 4$

B $Z = 5$

C $Z = 8$

D $Z = 9$

• Question 2

La coordinence du germanium vaut :

A [4]

B [6]

C [8]

D [12]

• Question 3

Calculer le rayon de covalence R du germanium.

A $R = 283 \text{ pm}$

B $R = 245 \text{ pm}$

C $R = 200 \text{ pm}$

D $R = 123 \text{ pm}$

• Question 4

Calculer la masse volumique μ du germanium.

A $\mu = 5\,990 \text{ kg.m}^{-3}$

B $\mu = 2\,660 \text{ kg.m}^{-3}$

C $\mu = 3\,330 \text{ kg.m}^{-3}$

D $\mu = 5\,320 \text{ kg.m}^{-3}$

• Question 5

Calculer la compacité c du germanium.

A $c = 0,37$

B $c = 0,68$

C $c = 0,74$

D $c = 0,34$

→ QCM 1 Maille du cristal d'argent

• Question 1 : réponse **D**

La maille est un **cube** dont les atomes d'argent occupent :

- Les huit sommets.
- les centres des six faces.

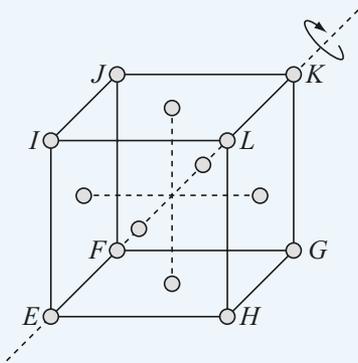
Il s'agit donc du **système cubique à faces centrées**.

→ **Réponse D**



Le système cubique à bases centrées n'existe pas : la réponse C est impossible.

• Question 2 : réponses **A et C**

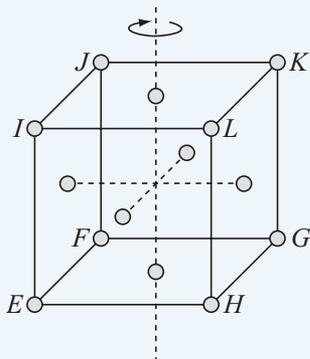


• Considérons la grande diagonale joignant les sommets E et K de la maille.

Une rotation d'angle 120° autour de l'axe EK laisse les sommets E et K invariants, et transforme F en H , H en I , I en F , G en L , L en J et J en G . Elle laisse donc la maille invariante. Il en va de même des rotations d'angle 240° et 360° .

Donc : $n = 3$

Les grandes diagonales du cube sont des axes de symétrie d'ordre 3. La réponse A est vraie, et la réponse B est fausse.



• Considérons maintenant l'axe joignant les milieux des faces opposées $EFGH$ et $IJKL$.

Une rotation d'angle 90° autour de cet axe transforme E en F , F en G , G en H , H en E , I en J , J en K , K en L et L en I . Elle laisse donc la maille invariante. Il en va de même des rotations d'angle 180° , 270° et 360° .

Donc : $n = 4$

Les axes joignant les milieux des faces opposées sont des axes de symétrie d'ordre 4. La réponse C est vraie.

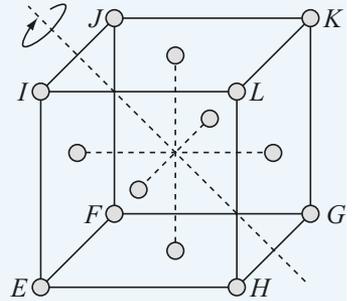


- Considérons enfin l'axe joignant les milieux des arêtes parallèles opposées IJ et GH .

Une rotation d'angle 180° autour de cet axe transforme E en K , F en L , G en H , H en G , I en J , J en I , K en E et L en F . Elle laisse donc la maille invariante. Il en va de même de la rotation d'angle 360° .

Donc : $n = 2$

Les axes joignant les milieux des arêtes parallèles opposées sont des axes de symétrie d'ordre 2. La réponse D est fausse.



→ Réponses **A et C**

• **Question 3 : réponse A**

Population d'une maille

La population Z d'une maille est le nombre de motifs (atomes, ions ou molécules) appartenant **en propre** à la maille.

La contribution d'un motif à la valeur de Z est de :

- 1 s'il est situé à l'**intérieur** de la maille, et en particulier en son centre ;
- $1/2$ s'il est situé **sur une face**, et en particulier en son centre ;
- $1/4$ s'il est situé **sur une arête**, et en particulier en son milieu ;
- $1/8$ s'il est situé **en un sommet**.

- Chacun des atomes d'argent situés aux **huit** sommets de la maille est commun à **huit** mailles, et ne compte qu'à raison de $1/8$ pour la maille considérée :

$$8 \times \frac{1}{8} = 1$$

- Chacun des atomes d'argent situés aux centres des **six** faces de la maille est commun à **deux** mailles, et ne compte qu'à raison de $1/2$ pour la maille considérée :

$$6 \times \frac{1}{2} = 3$$

La population de la maille vaut donc :

$$Z = 1 + 3 = 4$$

→ Réponse **A**

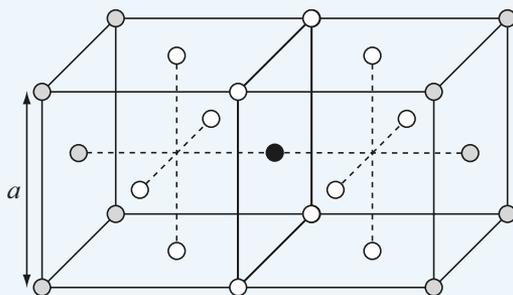
• Question 4 : réponse **D**

Coordinnence d'un motif

La **coordinnence** d'un motif, ou **indice de coordinnence**, est le nombre de motifs voisins à la **plus courte distance** du motif considéré. Ce nombre est noté entre crochets [].

La plus courte distance d entre deux atomes d'argent voisins est égale à la moitié de la longueur de la diagonale d'une face, soit :

$$d = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + a^2} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$



Le décompte de la coordinnence nécessite ici de représenter deux mailles adjacentes.

Sur la figure ci-après, l'atome d'argent considéré (en noir) compte 12 plus proches voisins (en blanc).

Donc la coordinnence de l'argent vaut **[12]**.

→ Réponse **D**

• Question 5 : réponse **C**

La masse volumique de l'argent se calcule en raisonnant sur une maille.

$$\mu = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V} \quad \text{avec :}$$

- Z la population de la maille, établie à la question 3.
- M la masse atomique molaire de l'argent, exprimée en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ le nombre d'Avogadro.
- $V = a^3$ le volume de la maille.

Numériquement :

$$\mu = \frac{4 \times 0,1079}{6,02.10^{23} \times (0,409.10^{-9})^3} = 10\,500 \text{ kg.m}^{-3} \quad \rightarrow \text{Réponse C}$$



La masse atomique molaire doit impérativement être convertie en unité standard du système international d'unités, c'est-à-dire en kg.mol^{-1} .

• **Question 6 : réponse B**

Les atomes d'argent sont assimilés à des sphères de rayon R . Comme il a été établi à la question 4, la plus courte distance d entre deux atomes d'argent voisins est égale à la moitié de la longueur de la diagonale d'une face :

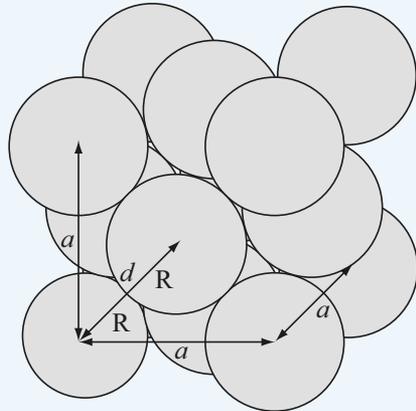
$$d = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

Les sphères les plus proches, situées sur les diagonales des faces du cube, sont en contact, comme l'indique la figure ci-contre.

Donc :

$$d = 2R.$$

Finalement : $a = 2\sqrt{2}R$



→ Réponse B



La réponse C ($a = 2R$) est fautive : elle signifierait qu'il y a contact entre deux sphères d'une même arête, ce qui correspond à un système cubique simple.

• Question 7 : réponse **C**

Compacité d'un cristal

La **compacité** c d'un cristal est un nombre sans dimension qui mesure le taux d'occupation réel de l'espace par les sphères :

$$c = \frac{\text{volume occupé}}{\text{volume disponible}} = \frac{Z \cdot (\text{volume d'une sphère})}{\text{volume de la maille}}$$

On a forcément :

$$0 < c < 1$$

Le calcul donne ici :

$$c = \frac{Z \cdot \left(\frac{4}{3} \pi R^3\right)}{a^3} = \frac{16\pi R^3}{3a^3}$$

D'après la question 6 :

$$a = 2\sqrt{2} R$$

Soit, en reportant dans l'expression de c :

$$c = \frac{16\pi R^3}{3(2\sqrt{2}R)^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = \mathbf{0,74}$$

→ Réponse **C**



Dans le cas des cristaux métalliques, hors alliages et en l'absence d'occupation des sites cristallographiques (encore appelés sites interstitiels ou sites d'insertion), la valeur 0,74 représente un **maximum** pour la compacité : elle correspond à un **empilement compact** de sphères rigides. La réponse D ($c = 0,82$) est donc fausse.

→ QCM 2 Titanate de baryum

• Question 1 : réponse B

Population d'une maille

La population Z d'une maille est le nombre de motifs (atomes, ions ou molécules) appartenant **en propre** à la maille.

La contribution d'un motif à la valeur de Z est de :

- 1 s'il est situé **à l'intérieur** de la maille, et en particulier en son centre ;
- 1/2 s'il est situé **sur une face**, et en particulier en son centre ;
- 1/4 s'il est situé **sur une arête**, et en particulier en son milieu ;
- 1/8 s'il est situé **en un sommet**.

Déterminons la population de la maille.

- Chacun des éléments **baryum** situés aux **huit** sommets de la maille est commun à **huit** mailles, et ne compte qu'à raison de 1/8 pour la maille considérée :

$$8 \times \frac{1}{8} = 1$$

- L'élément **titane** situé au centre de la maille lui appartient **en totalité**, et compte à raison de 1/1 pour la maille considérée :

$$1 \times \frac{1}{1} = 1$$

- Chacun des éléments **oxygène** situés aux centres des **six** faces de la maille est commun à **deux** mailles, et ne compte qu'à raison de 1/2 pour la maille considérée :

$$6 \times \frac{1}{2} = 3$$

La maille possède donc en propre 1 élément baryum, 1 élément titane et 3 éléments oxygène.

La formule chimique du titanate de baryum correspond aux plus petites valeurs entières de x , y et z , soit :



donc :

$$x = 1, y = 1 \quad \text{et} \quad z = 3$$

→ Réponse B

• Question 2 : réponse **D**

Électroneutralité de la matière

Tout cristal ionique est **électriquement neutre**.

Cela signifie que toute maille est électriquement neutre.

Dans le titanate de baryum :

- L'élément baryum est présent sous forme d'ion Ba^{2+} .
- L'élément oxygène, situé dans la 16^e colonne de la classification périodique des éléments, est présent sous forme d'ion O^{2-} .

D'après la question précédente, la maille de titanate de baryum possède :

- 1 ion Ba^{2+} apportant la charge :

$$1 \times (+2) = +2$$

- 3 ions O^{2-} apportant la charge :

$$3 \times (-2) = -6$$

- 1 ion Ti^p apportant la charge p .

Pour assurer l'électroneutralité de la maille, il faut :

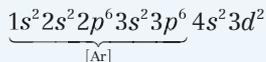
$$2 - 6 + p = 0$$

$$p = +4$$

L'élément titane est donc présent sous forme d'ion Ti^{4+} .

→ Réponse **D**

D'après la classification périodique des éléments, le titane possède 22 électrons. Sa configuration électronique est la suivante :



On s'attend donc assez logiquement à ce qu'il perde 4 électrons, pour acquérir la stabilité électronique d'un gaz rare, l'argon en l'occurrence, en formant l'ion Ti^{4+} .

• Question 3 : réponse B

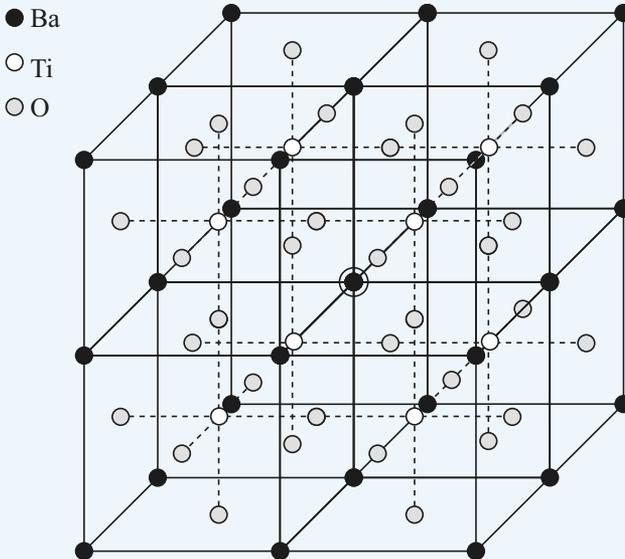
Coordination d'un motif

La **coordination** d'un motif (atome, ion ou molécule), ou **indice de coordination**, est le nombre de motifs voisins à la **plus courte distance** du motif considéré. Ce nombre est noté entre crochets [].

- La plus courte distance entre un ion Ba^{2+} et un ion Ti^{4+} voisin est égale à la moitié de la longueur d'une grande diagonale d'une maille, soit :

$$d(\text{Ba}^{2+} / \text{Ti}^{4+}) = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + a^2 + a^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} a$$

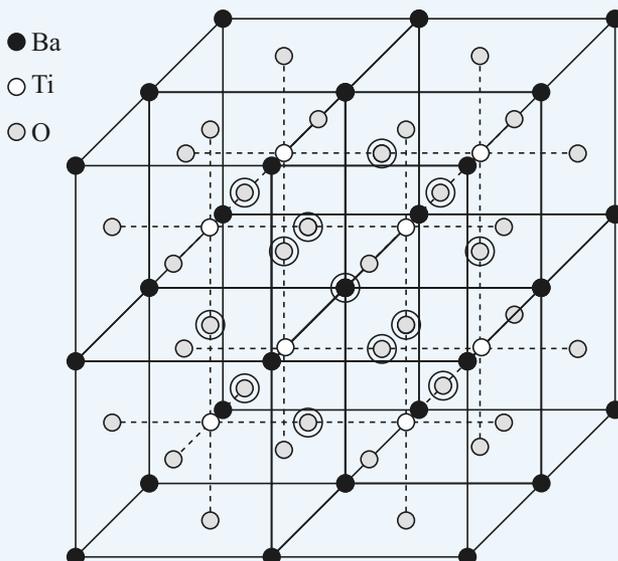
Sur la figure ci-dessous, où l'on a représenté les huit mailles ayant un sommet commun, l'ion Ba^{2+} considéré (cerclé, en noir) compte **huit** ions Ti^{4+} plus proches voisins (en blanc).



- La plus courte distance entre un ion Ba^{2+} et un ion O^{2-} voisin est égale à la moitié de la longueur de la diagonale d'une face, soit :

$$d(\text{Ba}^{2+} / \text{O}^{2-}) = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + a^2} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

Sur la figure ci-dessous, l'ion Ba^{2+} considéré (cerclé, en noir) compte **douze** ions O^{2-} plus proches voisins (cerclés, en gris).



Chaque ion Ba^{2+} s'entoure donc de **8** ions Ti^{4+} et **12** ions O^{2-} .

→ Réponse **B**

• Question 4 : réponse **D**

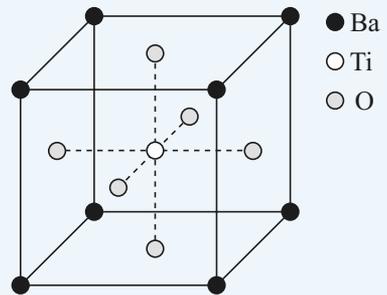
- La plus courte distance entre un ion Ti^{4+} et un ion Ba^{2+} voisin est égale à la moitié de la longueur d'une grande diagonale d'une maille, soit :

$$d(\text{Ti}^{4+} / \text{Ba}^{2+}) = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + a^2 + a^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} a$$

Sur la figure ci-contre, où l'on a représenté une maille, l'ion Ti^{4+} considéré (en blanc) compte **huit** ions Ba^{2+} plus proches voisins (en noir).

- La plus courte distance entre un ion Ti^{4+} et un ion O^{2-} voisin est égale à la moitié de la longueur d'une arête de la maille, soit :

$$d(\text{Ti}^{4+} / \text{O}^{2-}) = \frac{a}{2}$$



Sur la figure représentée ci-dessus, l'ion Ti^{4+} considéré (en blanc) compte **six** ions O^{2-} plus proches voisins (en gris).

Chaque ion Ti^{4+} s'entoure donc de **8** ions Ba^{2+} et **6** ions O^{2-} .

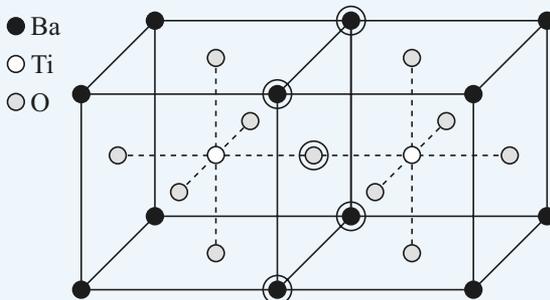
→ Réponse **D**

• Question 5 : réponse **C**

- La plus courte distance entre un ion O^{2-} et un ion Ba^{2+} voisin est égale à la moitié de la longueur de la diagonale d'une face, soit :

$$d(\text{O}^{2-} / \text{Ba}^{2+}) = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + a^2} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

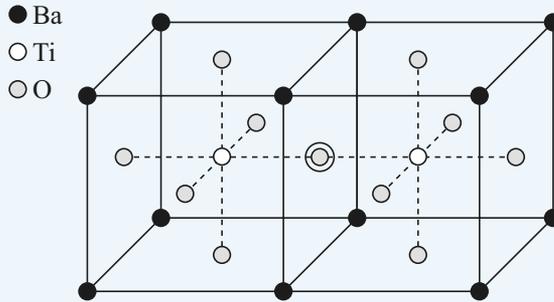
Sur la figure ci-dessous, où l'on a représenté les deux mailles ayant une face commune, l'ion O^{2-} considéré (cerclé, en gris) compte **quatre** ions Ba^{2+} plus proches voisins (cerclés, en noir).



- La plus courte distance entre un ion O^{2-} et un ion Ti^{4+} voisin est égale à la moitié de la longueur d'une arête de la maille, soit :

$$d(O^{2-} / Ti^{4+}) = \frac{a}{2}$$

Sur la figure ci-dessous, où l'on a représenté les deux mailles ayant une face commune, l'ion O^{2-} considéré (cerclé, en gris) compte **deux** ions Ti^{4+} plus proches voisins (en blanc).



Chaque ion O^{2-} s'entoure donc de **4** ions Ba^{2+} et **2** ions Ti^{4+} .

→ Réponse **C**



Attention : la notion de coordinence n'est pas symétrique. Ainsi, d'après cette question et les deux précédentes :

- chaque ion Ba^{2+} s'entoure de huit ions Ti^{4+} , et chaque ion Ti^{4+} s'entoure également de huit ions Ba^{2+} ;
- chaque ion Ba^{2+} s'entoure de douze ions O^{2-} , en revanche chaque ion O^{2-} ne s'entoure que de quatre ions Ba^{2+} ;
- chaque ion Ti^{4+} s'entoure de six ions O^{2-} , en revanche chaque ion O^{2-} ne s'entoure que de deux ions Ti^{4+} .

→ QCM 3 Sites cristallographiques de l'aluminium

• Question 1 : réponse B

En raisonnant sur une maille, la masse volumique de l'aluminium s'écrit :

$$\mu = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$$

avec :

- Z la population de la maille.
- M la masse atomique molaire de l'aluminium, exprimée en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, le nombre d'Avogadro.
- $V = a^3$, le volume de la maille.

Donc :

$$\mu = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot a^3}$$

et :

$$a = \sqrt[3]{\frac{Z \cdot M}{N_A \cdot \mu}}$$

Déterminons la population de la maille dans le système cubique à faces centrées :

- Chacun des atomes d'aluminium situés aux **huit** sommets de la maille est commun à **huit** mailles, et ne compte qu'à raison de $1/8$ pour la maille considérée :

$$8 \times \frac{1}{8} = 1$$

- Chacun des atomes d'aluminium situés aux centres des **six** faces de la maille est commun à **deux** mailles, et ne compte qu'à raison de $1/2$ pour la maille considérée :

$$6 \times \frac{1}{2} = 3$$

La population de la maille vaut donc : $Z = 1 + 3 = 4$

Finalement :

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 \times 27 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 2700}} = 4,05 \cdot 10^{-10} \text{ m} = \mathbf{405 \text{ pm}}$$

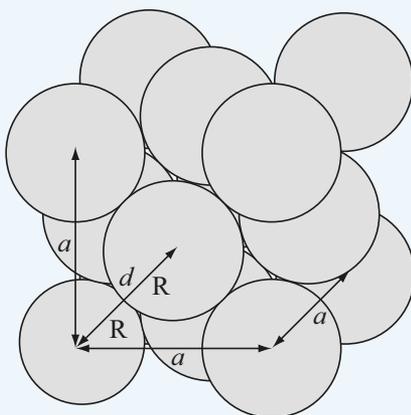
→ Réponse B

• Question 2 : réponse A

Les atomes d'aluminium sont assimilés à des sphères de rayon R .
Dans le système cubique à faces centrées, la plus courte distance d entre deux atomes d'aluminium voisins est égale à la moitié de la longueur de la diagonale d'une face :

$$d = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + a^2} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

Les sphères les plus proches, situées sur les diagonales des faces du cube, sont en contact, comme l'indique la figure ci-dessous.



Donc :

$$d = 2R$$

et finalement :

$$R = \frac{a}{2\sqrt{2}} = \frac{405 \cdot 10^{-12}}{2\sqrt{2}} = 1,43 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 143 \text{ pm}$$

→ Réponse A

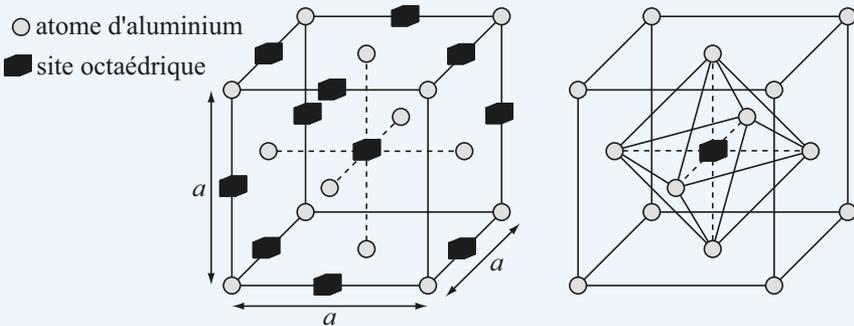
• Question 3 : réponse D

Sites cristallographiques

Toute structure cristalline constituée de sphères identiques de rayon R comporte nécessairement, puisque sa compacité c est inférieure à 1, des portions de l'espace non occupées : ce sont les **sites cristallographiques**, encore appelés **sites interstitiels** ou **sites d'insertion**. Il en existe de deux types :

- le **site octaédrique** est une cavité délimitée par six sphères situées aux sommets d'un octaèdre (= polyèdre constitué de huit faces triangulaires). La coordinence du centre d'un tel site est [6].
- le **site tétraédrique** est une cavité délimitée par quatre sphères situées aux sommets d'un tétraèdre (= polyèdre constitué de quatre faces triangulaires). La coordinence du centre d'un tel site est [4].

1) Sur la figure ci-dessous, on a représenté les **sites octaédriques** de l'aluminium par des cubes en noir.



Ceux-ci se localisent :

- Au centre du cube :

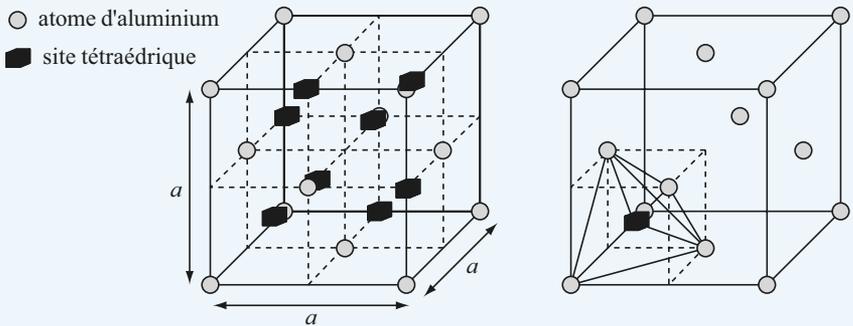
$$1 \text{ site appartenant à } 100\% \text{ à la maille : } 1 \times \frac{1}{1} = 1$$

- Aux milieux des douze arêtes :

$$12 \text{ sites appartenant à } 25\% \text{ à la maille : } 12 \times \frac{1}{4} = 3$$

On en dénombre donc $1 + 3 = 4$ par maille.

2) Sur la figure ci-dessous, on a représenté les **sites tétraédriques** de l'aluminium par des cubes en noir.



Ceux-ci se localisent aux centres des 8 petits cubes d'arête $a/2$ que contient la maille cubique. Ces sites sont bien tétraédriques, puisque seulement quatre des huit sommets de chaque petit cube sont occupés par des atomes d'aluminium.

Chacun des 8 sites appartient à 100% à la maille : $8 \times \frac{1}{1} = 8$

La maille d'aluminium comporte donc **4 sites octaédriques et 8 sites tétraédriques**.

→ Réponse **D**

• Question 4 : réponse **A**

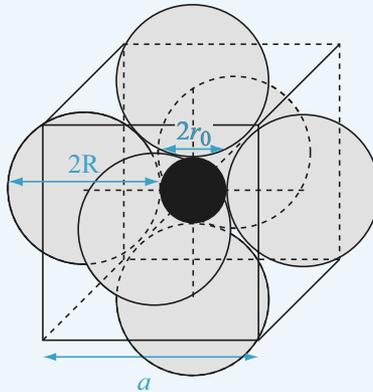
Aucun des sites tétraédriques de la structure cristalline de l'aluminium n'est occupé par un atome.

Le taux d'occupation des sites tétraédriques est donc **0%**.

→ Réponse **A**

• **Question 5 : réponse B**

Sur la figure ci-dessous, on a représenté en noir la sphère la plus grosse qui puisse s'insérer dans le site octaédrique situé au centre de la maille.



Le contact entre la sphère de rayon r_0 et les six sphères de rayon R , modélisant les atomes d'aluminium situés aux centres des six faces, impose la condition :

$$R + r_0 = \frac{a}{2}$$

D'après la question 2 :

$$a = 2\sqrt{2}R$$

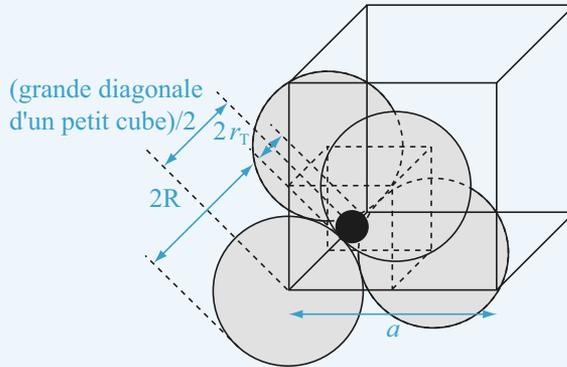
d'où :

$$r_0 = (\sqrt{2} - 1)R$$

→ Réponse **B**

• **Question 6 : réponse C**

Sur la figure ci-dessous, on a représenté en noir la sphère la plus grosse qui puisse s'insérer dans le site tétraédrique situé au centre d'un des huit petits cubes d'arête $a/2$ que contient la maille cubique.



Le contact entre la sphère de rayon r_T et les quatre sphères de rayon R , modélisant les atomes d'aluminium occupant quatre des huit sommets d'un petit cube, impose la condition :

$$R + r_T = \frac{\text{grande diagonale d'un petit cube}}{2}$$

$$R + r_T = \frac{\text{grande diagonale de la maille}}{4}$$

$$R + r_T = \frac{1}{4} \sqrt{a^2 + a^2 + a^2} = \frac{\sqrt{3}}{4} a$$

D'après la question 2 :

$$a = 2\sqrt{2} R$$

d'où :

$$R + r_T = \sqrt{\frac{3}{2}} R$$

et finalement :

$$r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) R$$

→ Réponse C

→ QCM 4 Chlorure d'ammonium

• Question 1 : réponse C

Structure de type chlorure de césium CsCl

Le chlorure de césium est un solide ionique qui cristallise dans le système cubique :

- les ions Cl^- occupent les huit sommets de la maille ;
- l'ion Cs^+ occupe le centre de la maille.

$$Z(\text{Cl}^-) = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \quad \text{et} \quad Z(\text{Cs}^+) = 1 \times \frac{1}{1} = 1 \quad \text{donc} \quad Z(\text{CsCl}) = 1.$$

La figure correspondant à la représentation de la maille de chlorure d'ammonium est donc la **figure 3**.

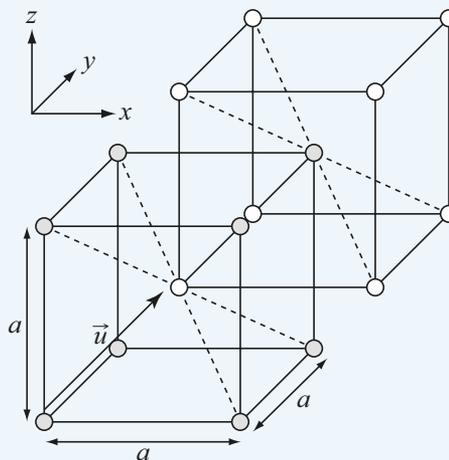
→ Réponse C

• Question 2 : réponse A

Comme l'indique clairement la figure ci-dessous, le réseau résulte de la superposition de deux réseaux cubiques primitifs décalés de $a/2$ suivant les axes Ox , Oy et Oz , le réseau cubique primitif d'ions NH_4^+ étant translaté du vecteur $\vec{u} = \frac{a}{2} \cdot \vec{e}_x + \frac{a}{2} \cdot \vec{e}_y + \frac{a}{2} \cdot \vec{e}_z$ par rapport au réseau cubique primitif d'ions Cl^- .

○ NH_4^+

○ Cl^-



→ Réponse A

• Question 3 : réponse C

En raisonnant sur une maille, la masse volumique du chlorure d'ammonium s'écrit :

$$\mu = \frac{Z(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl})}{N_A \cdot V}$$

avec :

- $Z(\text{NH}_4\text{Cl})$ la population de la maille.
- $M(\text{NH}_4\text{Cl})$ la masse molaire du chlorure d'ammonium, exprimée en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, le nombre d'Avogadro.
- $V = a^3$, le volume de la maille.

Donc :

$$\mu = \frac{Z(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl})}{N_A \cdot a^3}$$

D'après la question 1 :

$$Z(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1$$

Par ailleurs :

$$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = M(\text{N}) + 4 \times M(\text{H}) + M(\text{Cl})$$

$$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 14 + 4 \times 1 + 35,5 = 53,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 5,35 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On obtient alors :

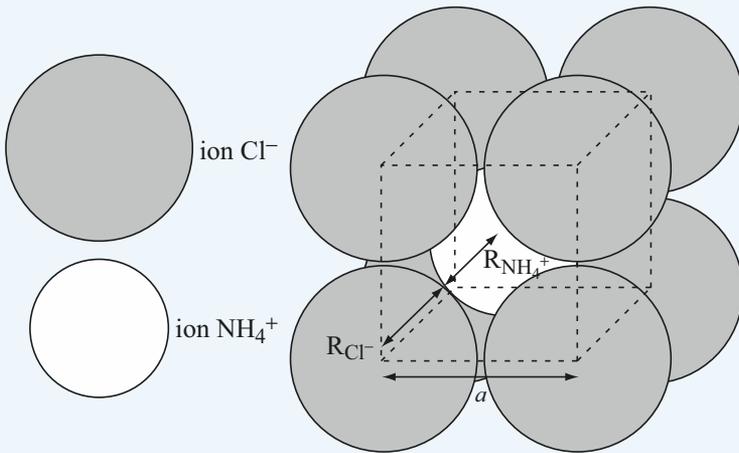
$$\mu = \frac{1 \times 5,35 \cdot 10^{-2}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (387 \cdot 10^{-12})^3} = 1 \text{ 530 kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

→ Réponse C

• Question 4 : réponse B

Les ions Cl^- sont assimilés à des sphères de rayon $R_{\text{Cl}^-} = 187$ pm, et les ions NH_4^+ à des sphères de rayon $R_{\text{NH}_4^+}$.

Comme l'indique la figure ci-après, les sphères des ions Cl^- et NH_4^+ sont en contact suivant les grandes diagonales de la maille, alors que deux ions Cl^- d'une même arête ne sont pas en contact puisque la distance $2R_{\text{Cl}^-} = 2 \times 187 = 374$ pm est inférieure à la longueur $a = 387$ pm d'une arête.



La condition de contact énoncée précédemment se traduit par l'égalité :

$$R_{\text{Cl}^-} + R_{\text{NH}_4^+} = \frac{\text{grande diagonale de la maille}}{2}$$

$$R_{\text{Cl}^-} + R_{\text{NH}_4^+} = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + a^2 + a^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} a$$

soit :

$$R_{\text{NH}_4^+} = \frac{\sqrt{3}}{2} a - R_{\text{Cl}^-}$$

et numériquement :

$$R_{\text{NH}_4^+} = \frac{\sqrt{3}}{2} \times 387 - 187 = 148 \text{ pm}$$

→ Réponse B

• **Question 5 : réponse B**

Compacité d'un cristal

La **compacité** c d'un cristal est un nombre sans dimension qui mesure le taux d'occupation réel de l'espace par les sphères :

$$c = \frac{\text{volume occupé}}{\text{volume disponible}} = \frac{\sum_i Z_i \cdot (\text{volume d'une sphère de type } i)}{\text{volume de la maille}}$$

On a forcément :

$$0 < c < 1$$

Le calcul donne ici :

$$c = \frac{Z(\text{Cl}^-) \cdot \left(\frac{4}{3} \pi R_{\text{Cl}^-}^3\right) + Z(\text{NH}_4^+) \cdot \left(\frac{4}{3} \pi R_{\text{NH}_4^+}^3\right)}{a^3}$$

$$c = \frac{4\pi}{3a^3} \left[Z(\text{Cl}^-) \cdot R_{\text{Cl}^-}^3 + Z(\text{NH}_4^+) \cdot R_{\text{NH}_4^+}^3 \right]$$

et numériquement :

$$c = \frac{4 \times 3,14}{3(387 \cdot 10^{-12})^3} \left[1 \times (187 \cdot 10^{-12})^3 + 1 \times (148 \cdot 10^{-12})^3 \right] = \mathbf{0,71}$$

→ **Réponse B**

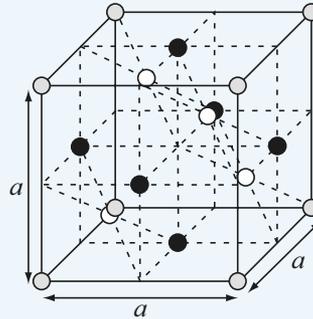
→ QCM 5 Germanium

• Question 1 : réponse C

Dans la structure cristalline de type diamant, la maille est **cubique** et les atomes occupent :

- les huit sommets de la maille ;
- les centres des six faces ;
- les centres de quatre des huit petits cubes d'arête $a/2$ que contient la maille.

- atome de germanium occupant un sommet
- atome de germanium occupant le centre d'une face
- atome de germanium occupant le centre d'un petit cube



La population Z de la maille vaut alors :

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{1} = 1 + 3 + 4 = 8$$

→ Réponse C

• Question 2 : réponse A

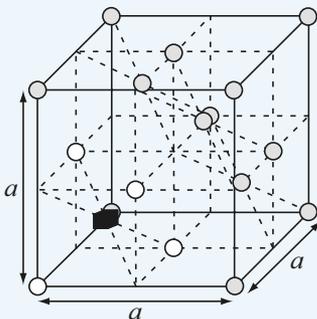
Coordinance d'un motif

La **coordinance** d'un motif (atome, ion ou molécule), ou **indice de coordination**, est le nombre de motifs voisins à la **plus courte distance** du motif considéré. Ce nombre est noté entre crochets [].

La plus courte distance d entre deux atomes de germanium voisins est égale à la moitié de la longueur de la grande diagonale d'un petit cube, soit :

$$d = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{4} a$$

Sur la figure ci-dessous, l'atome de germanium au centre d'un petit cube (en noir) compte 4 plus proches voisins situés en quatre des huit sommets du petit cube (en blanc).



Donc la coordinnence du germanium vaut [4].

→ Réponse A

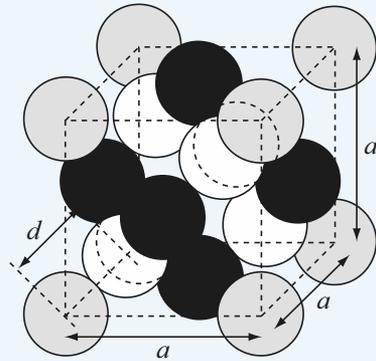
• Question 3 : réponse **D**

Les atomes de germanium sont assimilés à des sphères de rayon R . Comme il a été établi à la question précédente, la plus courte distance d entre deux atomes de germanium voisins est égale à la moitié de la longueur de la grande diagonale d'un petit cube :

$$d = \frac{\sqrt{3}}{4} a$$

Les sphères les plus proches, situées sur les grandes diagonales du cube, sont en contact, comme l'indique la figure ci-après.

- atome de germanium occupant un sommet
- atome de germanium occupant le centre d'une face
- atome de germanium occupant le centre d'un petit cube



Donc :

$$d = 2R$$

et finalement :

$$R = \frac{\sqrt{3}}{8} a = \frac{\sqrt{3}}{8} \times 566 = 123 \text{ pm}$$

→ Réponse **D**

• **Question 4 : réponse D**

En raisonnant sur une maille, la masse volumique du germanium s'écrit :

$$\mu = \frac{Z.M}{N_A.V} = \frac{Z.M}{N_A.a^3}$$

Numériquement :

$$\mu = \frac{8 \times 72,6 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (566 \cdot 10^{-12})^3} = 5320 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

→ Réponse **D**

• **Question 5 : réponse D**

D'après la question 3, la compacité du germanium vaut :

$$c = \frac{Z \cdot \left(\frac{4}{3} \pi R^3\right)}{a^3} = \frac{32\pi R^3}{3a^3} = \frac{32\pi R^3}{3 \left(\frac{8R}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{16} = 0,34$$

→ Réponse **D**

chapitre 4

Équilibres acido basiques

	énoncés	corrigés
• QCM 1 : pH et force d'un acide	96	104
• QCM 2 : Dosage d'un acide faible par une base forte	97	111
• QCM 3 : Acide phosphorique	99	116
• QCM 4 : Évolution d'un système acide-base	101	120
• QCM 5 : Solution concentrée d'acide chlorhydrique	102	123

→ QCM 1 pH et force d'un acide

• Question 1

On prépare une solution (1) en dissolvant 5 millimoles d'un acide fort dans 50 mL d'eau pure.

Déterminer le pH de la solution.

- A** pH = 0 **B** pH = 1 **C** pH = 2 **D** pH = 3

• Question 2

On prépare une solution (2) en dissolvant 5 millimoles d'une base forte dans 50 mL d'eau pure.

Déterminer le pH de la solution.

- A** pH = 5,5 **B** pH = 12 **C** pH = 13 **D** pH = 14

• Question 3

On mélange les solutions (1) et (2).

Déterminer le pH du mélange.

- A** pH = 1,3 **B** pH = 6 **C** pH = 7 **D** pH = 8

• Question 4

On prépare une solution (3) en dissolvant 5 millimoles d'un acide faible de $pK_A = 5,2$ dans 50 mL d'eau pure.

Déterminer le pH de la solution.

- A** pH = 1 **B** pH = 2 **C** pH = 2,7 **D** pH = 3,1

• Question 5

On prépare une solution (4) en dissolvant 5 millimoles d'une base faible de $pK_A = 9,2$ dans 50 mL d'eau pure.

Déterminer le pH de la solution.

- A** pH = 11,1 **B** pH = 11,3 **C** pH = 11,9 **D** pH = 13

• Question 6

On mélange les solutions (3) et (4).

Déterminer le pH du mélange.

A pH = 6,8

B pH = 7

C pH = 7,2

D pH = 7,4

→ QCM 2 Dosage d'un acide faible par une base forte

• Question 1

Lors de la réaction de dosage d'un monoacide *faible* par une monobase *forte*, la solution à titrer est la solution acide, de concentration initiale c_A et volume initial V_A , et la solution titrante la solution basique, de concentration c_B .

On mesure l'avancement de la réaction par l'évolution de son taux d'avancement x défini par :

$$x = \frac{\text{nombre de moles de base ajoutées}}{\text{nombre de moles d'acide à titrer}}$$

Lorsque le volume de base ajouté est V_B , les nouvelles concentrations en acide c'_A et en base c'_B dans le bécher réactionnel, *après mélange et avant réaction*, sont :

A $c'_A = c_A \frac{V_A + V_B}{V_A}$ et $c'_B = c_B \frac{V_A + V_B}{V_B}$

B $c'_A = c_A \frac{V_A}{V_A + V_B}$ et $c'_B = c_B \frac{V_B}{V_A + V_B}$

C $c'_A = c_A \frac{V_A}{V_B}$ et $c'_B = c_B \frac{V_A}{V_B}$

D $c'_A = c_A \frac{V_A}{V_B}$ et $c'_B = c_B \frac{V_B}{V_A}$

• Question 2

On note K_A la constante d'acidité du monoacide faible.

Lorsque $x = 0$, le pH dans le bécher réactionnel à l'équilibre vaut :

A $\text{pH} = \frac{\text{p}K_A + \text{p}c_A}{2}$

B $\text{pH} = \text{p}K_A + \text{p}c_A$

C $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}c_A$

D $\text{pH} = \text{p}c_A$

• Question 3

Lorsque $0 < x < 1$, le pH dans le bécher réactionnel à l'équilibre vaut :

A $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_A + \log\left(\frac{1}{1-x}\right)$

B $\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{1}{1-x}\right)$

C $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_A + \log\left(\frac{x}{1-x}\right)$

D $\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{x}{1-x}\right)$

• Question 4

Lorsque $x = 1$, le pH dans le bécher réactionnel à l'équilibre vaut :

A $\text{pH} = \text{p}K_A$

B $\text{pH} = \frac{\text{p}K_A + \text{p}K_e}{2}$

C $\text{pH} = \frac{\text{p}K_A + \text{p}c'_B}{2}$

D $\text{pH} = \frac{\text{p}K_A + \text{p}K_e - \text{p}c'_B}{2}$

• Question 5

Lorsque $x > 1$, le pH dans le bécher réactionnel à l'équilibre vaut :

A $\text{pH} = \text{p}K_A + \text{p}c'_B + \log\left(\frac{x-1}{x}\right)$

B $\text{pH} = \text{p}K_A + \text{p}c'_B + \log\left(\frac{x}{x-1}\right)$

C $\text{pH} = \text{p}K_e - \text{p}c'_B + \log\left(\frac{x-1}{x}\right)$

D $\text{pH} = \text{p}K_e - \text{p}c'_B + \log\left(\frac{x}{x-1}\right)$

• Question 6

- A** À la demi équivalence : $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A$
- B** À la demi équivalence : $\text{pH} = \text{p}K_A$
- C** À l'équivalence, la courbe de dosage $\text{pH} = f(x)$ passe par un minimum.
- D** À l'équivalence, la courbe de dosage $\text{pH} = f(x)$ passe par un point d'inflexion.

→ QCM 3 Acide phosphorique

• Question 1

L'acide phosphorique, de formule H_3PO_4 , est un triacide caractérisé par :

$$\text{p}K_{A_1} = 2,2$$

$$\text{p}K_{A_2} = 7,2$$

$$\text{p}K_{A_3} = 12,2$$

- A** H_2PO_4^- est un diacide.
- B** H_2O est un acide plus fort que HPO_4^{2-} .
- C** HPO_4^{2-} est un ampholyte.
- D** PO_4^{3-} est une base forte.

• Question 2

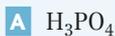
Un bécher contient une solution aqueuse d'acide phosphorique.

À l'équilibre, le pH vaut :

- A** $\text{pH} = \text{p}K_{A_1} + \log \left(\frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right)$
- B** $\text{pH} = \text{p}K_{A_2} + \log \left(\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right)$
- C** $\text{pH} = \text{p}K_{A_3} - \log \left(\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} \right)$
- D** $\text{pH} = \frac{\text{p}K_{A_1} + \text{p}K_{A_2} + \text{p}K_{A_3}}{3} + \log \left(\frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{PO}_4^{3-}]} \right)$

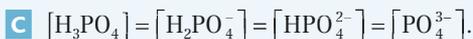
• Question 3

Lorsque $\text{pH} = 5$, l'espèce prédominante dans la solution est :



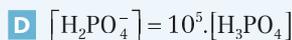
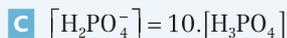
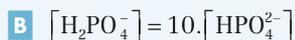
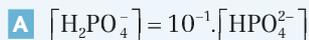
• Question 4

Lorsque $\text{pH} = 7,2$:



• Question 5

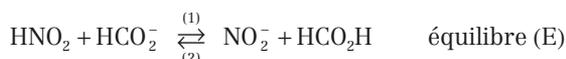
Lorsque $\text{pH} = 8,2$:



→ QCM 4 Évolution d'un système acide-base

• Question 1

Un mélange d'acide méthanoïque HCO_2H , d'ions méthanoate HCO_2^- , d'acide nitreux HNO_2 et d'ions nitrite NO_2^- est susceptible d'évoluer suivant la réaction d'équation bilan :



On donne :

- $\text{p}K_A(\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-) = \text{p}K_{A_1} = 3,8$
- $\text{p}K_A(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = \text{p}K_{A_2} = 3,2$
- Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$.

La constante K de l'équilibre (E) s'écrit :

A $K = K_{A_1} \cdot K_{A_2}$

B $K = \frac{K_e}{K_{A_1} \cdot K_{A_2}}$

C $K = \frac{K_{A_2}}{K_{A_1}}$

D $K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}$

• Question 2

Calculer la valeur numérique de K.

A $K = 0,25$

B $K = 4,0$

C $K = 12$

D $K = 10^7$

• Question 3

Initialement, *avant réaction*, les concentrations dans le mélange valent :

$$[\text{HNO}_2]_i = [\text{HCO}_2^-]_i = 2 \cdot [\text{NO}_2^-]_i = 2 \cdot [\text{HCO}_2\text{H}]_i = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Calculer la valeur initiale Q_{r_i} du quotient de réaction.

A $Q_{r_i} = 0,25$

B $Q_{r_i} = 0,50$

C $Q_{r_i} = 1,0$

D $Q_{r_i} = 4,0$

• Question 4

- A** Le système évolue dans le sens (1).
- B** Le système évolue dans le sens (2).
- C** La réaction est totale.
- D** La réaction est inexistante.

• Question 5

Calculer la valeur du pH à l'équilibre.

- A** pH = 1,8
- B** pH = 4,1
- C** pH = 2,9
- D** pH = 3,5

• Question 6

Dans un nouveau mélange initial, *avant réaction*, les concentrations valent cette fois-ci :

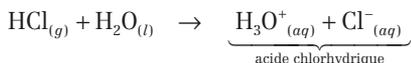
$$[\text{HNO}_2]_i = [\text{HCO}_2^-]_i = 0,1, [\text{NO}_2^-]_i = 0,1, [\text{HCO}_2\text{H}]_i = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

- A** Le système évolue dans le sens (1).
- B** Le système évolue dans le sens (2).
- C** La réaction est totale.
- D** La réaction est inexistante.

→ QCM 5 Solution concentrée d'acide chlorhydrique

• Question 1

Le chlorure d'hydrogène HCl, gaz supposé parfait, est très soluble dans l'eau. L'équation bilan de la réaction de dissolution s'écrit :



Sous la pression $p = 1$ bar et à la température de $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, on peut dissoudre au maximum un volume $V = 500$ L de chlorure d'hydrogène dans un volume $V_0 = 1$ L d'eau pure. Cette dissolution s'accompagne d'un changement de volume du liquide. On obtient une solution d'acide chlorhydrique de masse volumique $\mu = 1\,200\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

On donne les masses atomiques molaires :

$$M(\text{H}) = 1\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Cl}) = 35,5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Calculer le nombre n de moles de chlorure d'hydrogène que l'on peut dissoudre au maximum dans 1 L d'eau pure.

A $n = 0,21$ mol

B $n = 4,0$ mol

C $n = 5,48$ mol

D $n = 20,9$ mol

• Question 2

En déduire la masse m de chlorure d'hydrogène que l'on peut dissoudre au maximum dans 1 L d'eau pure.

A $m = 0,763$ kg

B $m = 200$ g

C $m = 0,146$ kg

D $m = 167$ g

• Question 3

Calculer le volume V_1 de solution d'acide chlorhydrique ainsi formée.

A $V_1 = 1,2$ L

B $V_1 = 0,955$ L

C $V_1 = 1,47$ L

D $V_1 = 1,047$ L

• Question 4

En déduire la concentration molaire en acide de cette solution.

A $c = 14,2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

B $c = 5,48\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

C $c = 4,57\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

D $c = 20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

→ QCM 1 pH et force d'un acide

• Question 1 : réponse B

Notons AH l'acide fort, et AH/A⁻ le couple acide-base qui lui est associé.

La dissolution d'un acide fort dans l'eau est **totale**.

L'équation bilan de la réaction s'écrit :



Dans l'eau pure, de pH égal à 7, la concentration initiale en ions hydronium vaut :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ini}} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

ce qui correspond à un nombre de moles initial :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+_{\text{ini}}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ini}} \cdot V = 10^{-7} \times 50 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.}$$

Cette quantité de matière est tout à fait négligeable devant le nombre de moles d'ions hydronium apporté par la dissolution de l'acide. On peut alors dresser le tableau d'avancement ci-dessous, établi en **nombre de moles** :

En mol	AH	H ₂ O	A ⁻	H ₃ O ⁺
État initial	5 · 10 ⁻³	excès	0	5 · 10 ⁻⁹
État final	0	excès	5 · 10 ⁻³	5 · 10 ⁻³

À l'état final :
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{fin}} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+_{\text{fin}}}}{V} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le pH de la solution vaut alors :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{fin}} = -\log(10^{-1}) = 1$$

→ Réponse B



Une étape déterminante dans la résolution d'un exercice de chimie des solutions aqueuses est la réalisation d'un tableau d'avancement. Celui-ci est établi, suivant les cas, soit en concentration, soit en nombre de moles.

• **Cas 1** : Si la réaction se produit sans variation de volume, et si on connaît les concentrations initiales de chaque espèce (réactifs et produits) dans la solution :

il est plus rapide de travailler directement en concentration, car les réponses attendues ont le plus souvent rapport à des concentrations (calcul de pH, etc...).



- **Cas 2 : Si la réaction se produit avec variation de volume (mélange de deux solutions aqueuses), Ou bien si l'un des réactifs n'est pas en solution (dissolution d'un solide ionique, d'un liquide pur ou d'un gaz, dans l'eau) :**

Il est impératif de travailler en nombre de moles. Attention toutefois à ne pas oublier de rapporter ensuite ces nombres de moles au volume total, afin de déterminer les concentrations finales.

Cette question correspondait au second cas.

• Question 2 : réponse C

Notons A^- la base forte, et AH/A^- le couple acide-base qui lui est associé.

La dissolution d'une base forte dans l'eau est **totale**.

L'équation bilan s'écrit :



Dans l'eau pure, de pH égal à 7, la concentration initiale en ions hydronium vaut :

$$[H_3O^+]_{ini} = 10^{-pH} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration initiale en ions hydroxyde vaut alors :

$$[HO^-]_{ini} = \frac{K_e}{[H_3O^+]_{ini}} = \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

ce qui correspond à un nombre de moles initial :

$$n_{HO^-ini} = [HO^-]_{ini} \cdot V = 10^{-7} \times 50 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$$

Cette quantité de matière est tout à fait négligeable devant le nombre de moles d'ions hydroxyde apporté par la dissolution de la base. On peut alors dresser le tableau d'avancement ci-dessous, établi en **nombre de moles** :

en mol	A^-	H_2O	AH	HO^-
état initial	$5 \cdot 10^{-3}$	excès	0	$5 \cdot 10^{-9}$
état final	0	excès	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$

À l'état final :

$$[HO^-]_{fin} = \frac{n_{HO^-fin}}{V} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

d'où :

$$[H_3O^+]_{fin} = \frac{K_e}{[HO^-]_{fin}} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le pH de la solution vaut alors :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{fin}} = -\log(10^{-13}) = 13$$

→ Réponse C



L'ajout, sans variation de volume, d'une base forte dans de l'eau pure, initialement à pH = 7, a pour effet une élévation du pH. La réponse A (pH = 5,5) est donc fausse.

• Question 3 : réponse C

On mélange deux solutions de même volume $V = 50 \text{ mL}$: il y a donc variation de volume, et l'on doit raisonner en **nombre de moles**.

La réaction acide-base **prépondérante** est celle qui se produit entre l'acide **le plus fort**, H_3O^+ ici, et la base **la plus forte**, HO^- ici. L'équation bilan de la réaction de neutralisation est :



Initialement, d'après les questions 1 et 2 :

- la solution (1) apporte $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'ions H_3O^+ et :

$$[\text{HO}^-]_{\text{fin}(1)} \cdot V = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{fin}(1)}} \cdot V = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} \times 50 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-15} \text{ mol d'ions HO}^-$$

- la solution (2) apporte $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'ions HO^- et :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{fin}(2)} \cdot V = 10^{-13} \times 50 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-15} \text{ mol d'ions H}_3\text{O}^+$$

Le tableau d'avancement est donc le suivant :

en mol	H_3O^+	HO^-	$2 \text{H}_2\text{O}$
état initial	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	excès
état final	x	x	excès

L'état final est un état d'équilibre, donc le produit ionique de l'eau est vérifié :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{fin}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{fin}} = 10^{-14}$$

$$\left(\frac{x}{2V}\right)^2 = 10^{-14}$$

d'où :

$$\frac{x}{2V} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{fin}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

Finalement : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{fin}} = -\log(10^{-7}) = 7$ → Réponse C



Le mélange final est neutre uniquement parce que les quantités initiales d'ions hydronium et d'ions hydroxyde sont égales.

• **Question 4 : réponse D**

Notons AH l'acide faible, et AH/A⁻ le couple acide-base qui lui est associé. L'équation bilan de la réaction de mise en solution de l'acide dans l'eau s'écrit :



Cette réaction mène à un équilibre dont la constante est la **constante d'acidité** K_A du couple AH/A⁻ :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} = 10^{-5,2} = 6,31 \cdot 10^{-6}$$

On néglige l'autoprotolyse de l'eau (cf. questions 1 et 2) : $n_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{ini}} \approx 0$

On peut alors dresser un tableau d'avancement établi en **nombre de moles** :

En mol	AH	H ₂ O	A ⁻	H ₃ O ⁺
État initial	5 · 10 ⁻³	excès	0	0
État final	5 · 10 ⁻³ - x	excès	x	x

En reportant dans l'expression de K_A :

$$K_A = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\frac{5 \cdot 10^{-3} - x}{V}} = 6,31 \cdot 10^{-6}$$

$$K_A \cdot V = \frac{x^2}{5 \cdot 10^{-3} - x} = (6,31 \cdot 10^{-6}) \cdot (50 \cdot 10^{-3}) = 3,15 \cdot 10^{-7}$$

d'où l'équation du second degré en x :

$$x^2 + 3,15 \cdot 10^{-7} x - 1,58 \cdot 10^{-9} = 0$$

de discriminant :

$$\Delta = b^2 - 4ac = (3,15 \cdot 10^{-7})^2 - 4 \cdot (-1,58 \cdot 10^{-9}) = 6,31 \cdot 10^{-9} > 0$$

admettant deux solutions réelles distinctes :

• $x_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} < 0$: impossible

• $x_2 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} = \frac{-3,15 \cdot 10^{-7} + \sqrt{6,31 \cdot 10^{-9}}}{2} = 3,96 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

Finalement :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_2}{V} = \frac{3,96 \cdot 10^{-5}}{50 \cdot 10^{-3}} = 7,91 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

et :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = -\log(7,91 \cdot 10^{-4}) = \mathbf{3,1}$$

→ Réponse **D**

• Question 5 : réponse **A**

Notons A^- la base faible, et AH/A^- le couple acide-base qui lui est associé. L'équation bilan de la réaction de mise en solution de la base dans l'eau s'écrit :



Cette réaction mène à un équilibre dont la constante est :

$$K = \frac{[\text{AH}]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{A}^-]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{AH}]_{\text{éq}}}{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}})$$

$$K = \frac{K_e}{K_A} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,2}} = 10^{-4,8} = 1,585 \cdot 10^{-5}$$

On néglige l'autoprotolyse de l'eau (cf. questions 1 et 2) :

$$n_{\text{HO}^-} \approx 0$$

On peut alors dresser un tableau d'avancement établi en **nombre de moles** :

en mol	A^-	H_2O	AH	HO^-
état initial	$5 \cdot 10^{-3}$	excès	0	0
état final	$5 \cdot 10^{-3} - x$	excès	x	x

En reportant dans l'expression de K :

$$K = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{5 \cdot 10^{-3} - x} = 1,585 \cdot 10^{-5}$$

$$K \cdot V = \frac{x^2}{5 \cdot 10^{-3} - x} = (1,585 \cdot 10^{-5}) \cdot (50 \cdot 10^{-3}) = 7,92 \cdot 10^{-7}$$

d'où l'équation du second degré en x :

$$x^2 + 7,92 \cdot 10^{-7} x - 3,96 \cdot 10^{-9} = 0$$

de discriminant :

$$\Delta = b^2 - 4ac = (7,92 \cdot 10^{-7})^2 - 4 \cdot (-3,96 \cdot 10^{-9}) = 1,58 \cdot 10^{-8} > 0$$

admettant deux solutions réelles distinctes :

- $x_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} < 0$: impossible
- $x_2 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} = \frac{-7,92 \cdot 10^{-7} + \sqrt{1,58 \cdot 10^{-8}}}{2} = 6,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

Finalement :

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{x_2}{V} = \frac{6,26 \cdot 10^{-5}}{50 \cdot 10^{-3}} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-14}}{1,25 \cdot 10^{-3}} = 7,99 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

et :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = -\log(7,99 \cdot 10^{-12}) = \mathbf{11,1} \quad \rightarrow \text{Réponse A}$$

À terme d'un calcul où les erreurs d'étourderie peuvent être nombreuses, on propose une vérification rapide et sans appel de la valeur du pH :

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

$$\text{pH} = 9,2 + \log \left(\frac{5 \cdot 10^{-3} - 6,26 \cdot 10^{-5}}{6,26 \cdot 10^{-5}} \right) = \mathbf{11,1}$$

• Question 6 : réponse C

Il y a variation de volume lors du mélange : on raisonnera donc en **nombre de moles**.

Les espèces étant différenciées par des indices se rapportant au numéro de la solution dont elles sont issues, l'équation bilan de la réaction de mélange s'écrit :



La constante de cet équilibre est :

$$K = \frac{[A_{(3)}^-]_{\text{éq}} \cdot [A_{(4)}H]_{\text{éq}}}{[A_{(3)}H]_{\text{éq}} \cdot [A_{(4)}^-]_{\text{éq}}} = \left(\frac{[A_{(3)}^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[A_{(3)}H]_{\text{éq}}} \right) \cdot \left(\frac{[A_{(4)}H]_{\text{éq}}}{[A_{(4)}^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}} \right)$$

$$K = \frac{K_{A_{(3)}}}{K_{A_{(4)}}} = \frac{10^{-5,2}}{10^{-9,2}} = 10^4 \gg 1$$

Cette réaction est donc **quantitative**.

Initialement, d'après les questions 4 et 5 :

- la solution (3) apporte $3,96 \cdot 10^{-5}$ mol d'ions $A_{(3)}^-$ et :

$$5 \cdot 10^{-3} - 3,96 \cdot 10^{-5} = 4,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'acide } A_{(3)}H$$

- la solution (4) apporte $6,26 \cdot 10^{-5}$ mol d'acide $A_{(4)}H$ et :

$$5 \cdot 10^{-3} - 6,26 \cdot 10^{-5} = 4,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'ions } A_{(4)}^-$$

Le tableau d'avancement est donc le suivant :

En mol	$A_{(3)}H$	$A_{(4)}^-$	$A_{(3)}^-$	$A_{(4)}H$
État initial	$4,96 \cdot 10^{-3}$	$4,94 \cdot 10^{-3}$	$3,96 \cdot 10^{-5}$	$6,26 \cdot 10^{-5}$
Équilibre	$\varepsilon \approx 0$	$\varepsilon \approx 0$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$

En reportant dans l'expression de K, on obtient :

$$K = \frac{\left(\frac{5 \cdot 10^{-3}}{2V} \right)^2}{\left(\frac{\varepsilon}{2V} \right)^2} = \left(\frac{5 \cdot 10^{-3}}{\varepsilon} \right)^2 = 10^4$$

soit :

$$\varepsilon = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{10^2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

Finalement, le pH du mélange vaut :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A_{(3)}} + \log \left(\frac{[A_{(3)}^-]_{\text{éq}}}{[A_{(3)}H]_{\text{éq}}} \right) = \text{p}K_{A_{(3)}} + \log \left(\frac{n_{A_{(3)}^-}}{n_{A_{(3)}H}} \right)$$

$$\text{pH} = 5,2 + \log \left(\frac{5 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-5}} \right) = 5,2 + 2 = 7,2$$

→ Réponse **C**

En guise de vérification, on peut faire une seconde détermination du pH par un calcul analogue utilisant le couple (4) :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A(4)} + \log \left\{ \frac{[A_{(4)}^-]_{\text{éq}}}{[A_{(4)}\text{H}]_{\text{éq}}} \right\} = \text{p}K_{A(4)} + \log \left(\frac{n_{A_{(4)}^- \text{éq}}}{n_{A_{(4)}\text{H} \text{éq}}} \right)$$

$$\text{pH} = 9,2 + \log \left(\frac{5 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-3}} \right) = 9,2 - 2 = 7,2$$

→ QCM 2 Dosage d'un acide faible par une base forte

• Question 1 : réponse B

$$c'_A = \frac{\text{nombre de moles d'acide}}{\text{volume du mélange}} = \frac{c_A V_A}{V_A + V_B} = c_A \frac{V_A}{V_A + V_B}$$

et :

$$c'_B = \frac{\text{nombre de moles de base}}{\text{volume du mélange}} = \frac{c_B V_B}{V_A + V_B} = c_B \frac{V_B}{V_A + V_B}$$

→ Réponse B

• Question 2 : réponse A

Notons AH l'acide faible, et AH/A⁻ le couple acide-base qui lui est associé. En l'absence de base ajoutée, l'acide réagit avec l'eau selon la réaction d'équation bilan :



Cette réaction mène à un équilibre dont la constante est la **constante d'acidité** K_A du couple AH / A⁻ :

$$K_A = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$$

L'acide étant faible, $K_A \ll 1$ et la réaction est **quasi inexistante** (l'acide est très peu dissocié), ce qui autorise des approximations dans le tableau d'avancement ci-dessous établi en **concentration** :

En concentration	AH	H ₂ O	A ⁻	H ₃ O ⁺
État initial	c_A	excès	0	0
Équilibre	c_A	excès	$\varepsilon \approx 0$	$\varepsilon \approx 0$

En reportant dans l'expression de K_A :

$$K_A = \frac{\varepsilon^2}{c_A}$$

soit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \varepsilon = \sqrt{K_A \cdot c_A}$$

Finalement, lorsque $x = 0$, le pH dans le béccher réactionnel à l'équilibre vaut :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = -\log[(K_A \cdot c_A)^{1/2}] = -\frac{1}{2} \log(K_A \cdot c_A) = \frac{1}{2}(-\log K_A - \log c_A)$$

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_A + \text{p}c_A}{2}$$

→ Réponse **A**

Potentiel pX

On généralise la notation : $\text{pX} = -\log X$.

• Question 3 : réponse **D**

Lorsque $0 < x < 1$, l'acide réagit avec les ions hydroxyde HO^- apportés par la base forte, selon la réaction d'équation bilan :



La constante de cet équilibre vaut :

$$K = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}} = \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} \right) \cdot \left(\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}} \right)$$

$$K = \frac{K_A}{K_e}$$

L'acide étant faible, $K_A \gg 10^{-14}$, donc $K \gg 1$ et la réaction est **quasi-totale**.

$$x = \frac{\text{nombre de moles de base ajoutées}}{\text{nombre de moles d'acide à titrer}} = \frac{c_B V_B}{c_A V_A}$$

Or $0 < x < 1$, donc le **réactif limitant** est la **base**.

On obtient alors le tableau d'avancement ci-dessous, établi en **nombre de moles** :

en mol	AH	HO ⁻	A ⁻	H ₂ O
état initial	$c_A V_A$	$c_B V_B$	0	excès
équilibre	$c_A V_A - c_B V_B$	$\varepsilon \approx 0$	$c_B V_B$	excès

En reportant dans l'expression de K :

$$K = \frac{K_A}{K_e} = \frac{\frac{c_B V_B}{V_A + V_B}}{\left(\frac{c_A V_A - c_B V_B}{V_A + V_B}\right) \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{\frac{c_B V_B}{c_A V_A}}{\left(1 - \frac{c_B V_B}{c_A V_A}\right) \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{x}{(1-x) \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}$$

$$K = \frac{K_A}{K_e} = \frac{x \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{(1-x) \cdot K_e}$$

d'où :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = K_A \cdot \left(\frac{1-x}{x}\right)$$

Finalement, lorsque $0 < x < 1$, le pH dans le bécher réactionnel à l'équilibre vaut :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = -\log K_A - \log\left(\frac{1-x}{x}\right) = \text{p}K_A + \log\left(\frac{x}{1-x}\right)$$

→ Réponse **D**

• Question 4 : réponse **D**

Lorsque $x = 1$:

$$c_B V_B = c_A V_A$$

L'équation bilan de la réaction de dosage s'écrit toujours :



et sa constante d'équilibre vaut :

$$K = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{K_A}{K_e} \gg 1$$

La réaction est toujours **quasi-totale**, mais cette fois-ci, les deux réactifs sont en proportions stoechiométriques et s'épuisent simultanément. Le tableau d'avancement, établi en **nombre de moles**, est le suivant :

En mol	AH	HO ⁻	A ⁻	H ₂ O
État initial	$c_A V_A$	$c_A V_A$	0	excès
Équilibre	$\varepsilon \approx 0$	$\varepsilon \approx 0$	$c_A V_A$	excès

En reportant dans l'expression de K :

$$K = \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}}} = \frac{\frac{c_A V_A}{V_A + V_B}}{[HO^-]_{\text{éq}}^2} = \frac{c'_A}{[HO^-]_{\text{éq}}^2} = \frac{c'_A \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{K_e^2} = \frac{K_A}{K_e}$$

d'où :

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} = \sqrt{\frac{K_A \cdot K_e}{c'_A}}$$

Finalement, lorsque $x = 1$, le pH dans le bécher réactionnel à l'équilibre vaut :

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]_{\text{éq}} = -\log \left[\left(\frac{K_A \cdot K_e}{c'_A} \right)^{1/2} \right] = \frac{1}{2} (-\log K_A - \log K_e + \log c'_A)$$

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_A + \text{p}K_e - \text{p}c'_A}{2}$$

et, puisque $c'_A = c'_B$:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_A + \text{p}K_e - \text{p}c'_B}{2} \quad \rightarrow \text{Réponse D}$$

• Question 5 : réponse C

Lorsque $x > 1$, la réaction est toujours **quasi-totale**, mais **l'acide** est le **réactif limitant**. Le tableau d'avancement s'en trouve modifié :

en mol	AH	HO ⁻	A ⁻	H ₂ O
état initial	$c_A V_A$	$c_B V_B$	0	excès
équilibre	$\varepsilon \approx 0$	$c_B V_B - c_A V_A$	$c_A V_A$	excès

En reportant dans l'expression de K_e :

$$K_e = [H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot \frac{c_B V_B - c_A V_A}{V_A + V_B}$$

$$K_e = [H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot \frac{c_B V_B}{V_A + V_B} \left(1 - \frac{c_A V_A}{c_B V_B} \right)$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot c'_B \left(1 - \frac{1}{x}\right) = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot c'_B \left(\frac{x-1}{x}\right)$$

d'où :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e \cdot x}{c'_B (x-1)}$$

Finalement, lorsque $x > 1$, le pH dans le bécher réactionnel à l'équilibre vaut :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = -\log\left[\frac{K_e \cdot x}{c'_B (x-1)}\right] = -\log K_e + \log c'_B - \log\left(\frac{x}{x-1}\right)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e - \text{p}c'_B + \log\left(\frac{x-1}{x}\right)$$

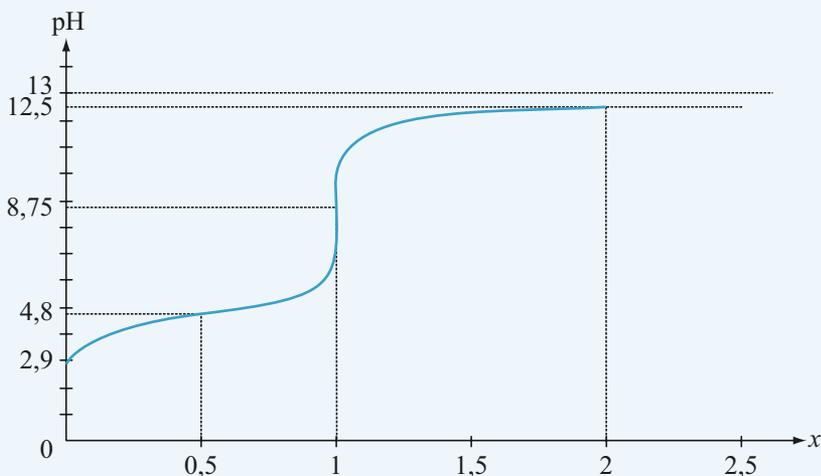
→ Réponse **C**

À titre de vérification des résultats des questions 2 à 5, on peut tracer la courbe $\text{pH} = f(x)$ en prenant par exemple :

$$\text{p}K_A = 4,8 \quad \text{et} \quad c_A = c_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Le tableau ci-dessous regroupe quelques points particuliers :

x	0	0,5	1	2	∞
pH	2,9	4,8	8,75	12,5	13



On retrouve bien l'allure caractéristique de la courbe de dosage d'un monoacide faible par une monobase forte.

• Question 6 : réponses B et D

À la demi équivalence, $x = 0,5$ donc, d'après la question 3 :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log\left(\frac{x}{1-x}\right) = \text{pK}_A + \log\left(\frac{0,5}{1-0,5}\right) = \text{pK}_A + \underbrace{\log(1)}_0$$
$$\text{pH} = \text{pK}_A$$

À l'équivalence, $x = 1$ et la courbe de dosage $\text{pH} = f(x)$ représentée à la question précédente passe par un **point d'inflexion**. Il faut donc choisir les **réponses B et D**.

Attention à ne pas confondre équilibre et équivalence

- Chaque point de la courbe de dosage est un état d'**équilibre**. Cela signifie qu'après ajout d'une petite quantité de base forte et homogénéisation, la composition du mélange dans le bécher réactionnel **n'évolue plus**.
- L'**équivalence** est l'état d'équilibre particulier pour lequel $x = 1$.

→ QCM 3 Acide phosphorique

• Question 1 : réponses A et C

Les trois couples de l'acide phosphorique sont les suivants :

- couple $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{pK}_{A_1} = 2,2$
- couple $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{pK}_{A_2} = 7,2$
- couple $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ $\text{pK}_{A_3} = 12,2$

H_2PO_4^- est un **diacide** puisqu'il peut libérer **deux** protons H^+ , pour former successivement HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} : la réponse A est bonne.

Force d'un acide faible

Un acide tel que $0 < \text{pK}_A < 14$ est qualifié de **faible**. Sa base conjuguée est également **faible**.

- H_3O^+ , acide du couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$, pour lequel $\text{pK}_A = 0$, est le plus fort des acides faibles, donc le plus faible des acides forts.
- HO^- , base du couple $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$, pour lequel $\text{pK}_A = 14$, est la plus forte des bases faibles, donc la plus faible des bases fortes.
- Plus pK_A est petit, plus l'acide faible est fort, et plus sa base faible conjuguée est faible.
- Plus pK_A est grand, plus l'acide faible est faible, et plus sa base faible conjuguée est forte.



H_2O , le plus faible des acides faibles, est **moins fort** que HPO_4^{2-} : La réponse B est fausse.

Par ailleurs PO_4^{3-} , base du couple $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ de pK_A strictement inférieur à 14, est une **base faible** : la réponse D est fausse.

Ampholyte

On appelle **ampholyte** toute espèce chimique acide d'un couple et base d'un autre couple.

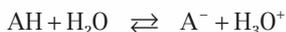
HPO_4^{2-} est l'acide du couple $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ et la base du couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$. HPO_4^{2-} est donc un **ampholyte** : La réponse C est bonne.

→ Réponses **A et C**

• Question 2 : réponses **B et C**

Constante d'acidité d'un couple acide faible-base faible :

Soit AH un acide faible, et AH/A^- le couple acide-base qui lui est associé. AH réagit avec l'eau selon la réaction d'équation bilan :



La constante de cet équilibre, appelée **constante d'acidité** K_A du couple AH/A^- , vaut :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}$$

En composant par la fonction logarithme décimal, on obtient la relation :

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



• Pour le couple $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$.

$\text{pH} = \text{pK}_{A_1} + \log \left(\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \right)$: la réponse A est fausse.

- Pour le couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{A}_2} + \log \left(\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right) \quad \text{: la réponse B est bonne.}$$

- Pour le couple $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{A}_3} + \log \left(\frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \right) = \text{pK}_{\text{A}_3} - \log \left(\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} \right) \quad \text{: la réponse C est bonne.}$$

→ Réponses **B et C**

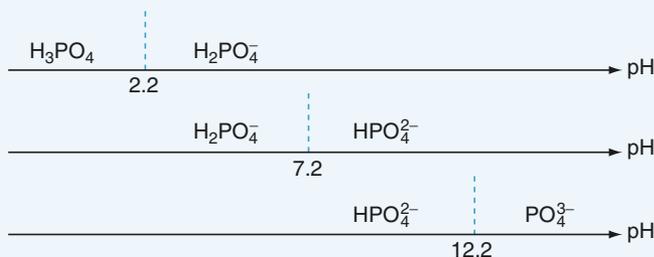
• Question 3 : réponse **B**

Pour le couple $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$:

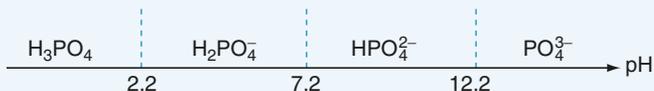
$$\text{pH} = 2,2 + \log \left(\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \right)$$

- Si $\text{pH} < 2,2$: $\log \left(\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \right) < 0$ donc $[\text{H}_3\text{PO}_4] > [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ et la forme acide prédomine sur la forme basique.
- Si $\text{pH} > 2,2$: $\log \left(\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \right) > 0$ donc $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] > [\text{H}_3\text{PO}_4]$ et la forme basique prédomine sur la forme acide.

On procède de même pour les deux autres couples, ce qui permet de dresser trois **diagrammes de prédominance** distincts, sur lesquels on fait figurer, pour chaque domaine de pH, l'**espèce majoritaire** :



Le **diagramme de prédominance global** est obtenu par intersection des domaines de prédominance propres à chaque espèce :



Lorsque pH = 5, l'espèce prédominante dans la solution est **H₂PO₄⁻**.

→ Réponse **B**

Le **diagramme de prédominance global** regroupe l'ensemble des états d'équilibre possibles pour la solution étudiée : il y en a une infinité. Pour chaque valeur de pH, il indique quelle espèce est majoritaire, mais les trois autres sont également présentes dans la solution : il n'y a pas existence exclusive de l'espèce majoritaire.



• Question 4 : réponse **D**

Lorsque pH = 7,2 :

- pour le couple H₃PO₄ / H₂PO₄⁻ :

$$7,2 = 2,2 + \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}\right) \quad \text{donc} \quad \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}\right) = 5 \quad (1)$$

- pour le couple H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻ :

$$7,2 = 7,2 + \log\left(\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}\right) \quad \text{donc} \quad [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}] \quad (2)$$



L'équilibre correspondant se trouve alors à la frontière entre deux domaines de prédominance, comme l'indique le diagramme de prédominance global établi à la question précédente. C'est un cas de **codominance** : les réponses A et B sont fausses.

- Pour le couple HPO₄²⁻ / PO₄³⁻ :

$$7,2 = 12,2 + \log\left(\frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}\right) \quad \text{donc} \quad \log\left(\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]}\right) = 5 \quad (3)$$

- En confrontant les relations (1), (2) et (3), on obtient :

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{PO}_4^{3-}]$$

→ Réponse **D**

• **Question 5 : réponse A**

Lorsque $\text{pH} = 8,2$:

Pour le couple $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$:



$$8,2 = 2,2 + \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}\right) \quad \text{soit} \quad \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}\right) = 6$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 10^6$$

$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 10^6 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_4]$: les réponses C et D sont fausses.

Pour le couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$:

$$8,2 = 7,2 + \log\left(\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}\right) \quad \text{soit} \quad \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}\right) = -1$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 10^{-1}$$

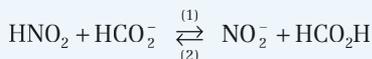
$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 10^{-1} \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]$$

→ Réponse **A**

→ QCM 4 Évolution d'un système acide-base

• **Question 1 : réponse C**

L'équation bilan de l'équilibre (E) s'écrit :



donc :

$$K = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{éq}} \cdot [\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}} = \left(\frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{éq}}} \right) \cdot \left(\frac{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} \right)$$

$$K = \frac{K_{A_2}}{K_{A_1}}$$

→ Réponse **C**

• Question 2 : réponse B

$$\text{Numériquement : } K = \frac{K_{A_2}}{K_{A_1}} = \frac{10^{-3,2}}{10^{-3,8}} = 10^{-3,2+3,8} = 10^{0,6} = 4,0$$

→ Réponse B

• Question 3 : réponse A

Quotient de réaction Q_r et constante d'équilibre K

Le **quotient de réaction** Q_r répond à la même formulation que la **constante d'équilibre** K, mais peut être calculé à tout autre instant qu'à l'état d'équilibre : état initial, date t...

- On note Q_{r_i} la valeur initiale du quotient de réaction. La comparaison de Q_{r_i} avec K permet de prévoir **dans quel sens** va se produire la réaction.
- L'ordre de grandeur de K permet en outre de prévoir qui, des réactifs ou des produits, seront **majoritaires** à l'équilibre.

$$Q_{r_i} \text{ s'écrit ici : } Q_{r_i} = \frac{[\text{NO}_2^-]_i \cdot [\text{HCO}_2\text{H}]_i}{[\text{HNO}_2]_i \cdot [\text{HCO}_2^-]_i}$$

$$\text{Numériquement : } Q_{r_i} = \frac{1,50 \cdot 10^{-2} \times 1,50 \cdot 10^{-2}}{3,00 \cdot 10^{-2} \times 3,00 \cdot 10^{-2}} = 0,25 \quad \rightarrow \text{Réponse A}$$

• Question 4 : réponse A

Valeur initiale du quotient de réaction et sens d'évolution d'un système

- Si $Q_{r_i} < K$: le système évolue dans le **sens direct**, c'est-à-dire dans le sens de la formation des produits.
- Si $Q_{r_i} > K$: le système évolue dans le **sens inverse**, c'est-à-dire dans le sens de la formation des réactifs.
- Si $Q_{r_i} = K$: le système n'évolue pas, la réaction est **inexistante**.

$$\text{Ici : } Q_{r_i} = 0,25 \quad \text{et} \quad K = 4,0$$

$$Q_{r_i} < K \text{ donc le système évolue dans le sens (1)}$$

→ Réponse A



Par conséquent, les réponses B et D sont fausses.

Ordre de grandeur de K et composition du système à l'équilibre

- Si $K \gg 1$ ($K > 10^3$) : les produits sont très majoritaires à l'équilibre. Si le système initial comportait des réactifs, la réaction est **totale (quantitative)**.
- Si $K \ll 1$ ($K < 10^{-3}$) : les réactifs sont très majoritaires à l'équilibre. Si le système initial ne comportait que des réactifs, la réaction est **inexistante**.



Ici, K n'est pas grand devant 1, donc la réaction n'est pas totale : la réponse C est fausse.

• Question 5 : réponse **D**

La réaction se produit sans variation de volume, et on connaît les concentrations initiales de chaque espèce dans la solution. Il est donc plus avantageux de dresser un tableau d'avancement en **concentration** :

En mol.L ⁻¹	HNO ₂	HCO ₂ ⁻	NO ₂ ⁻	HCO ₂ H
État initial	3,00.10 ⁻²	3,00.10 ⁻²	1,50.10 ⁻²	1,50.10 ⁻²
Équilibre	3,00.10 ⁻² - x	3,00.10 ⁻² - x	1,50.10 ⁻² + x	1,50.10 ⁻² + x

En reportant dans l'expression de K, on obtient :

$$K = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{éq}} \cdot [\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}} = \frac{(1,50 \cdot 10^{-2} + x)^2}{(3,00 \cdot 10^{-2} - x)^2} = 4,0$$

$$\frac{1,50 \cdot 10^{-2} + x}{3,00 \cdot 10^{-2} - x} = \pm 2,0$$

$$\begin{cases} 1,50 \cdot 10^{-2} + x = 2,0 \cdot (3,00 \cdot 10^{-2} - x) \\ \text{ou :} \\ 1,50 \cdot 10^{-2} + x = -2,0 \cdot (3,00 \cdot 10^{-2} - x) \end{cases} \quad \text{soit} \quad \begin{cases} x = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{ou :} \\ x = 7,50 \cdot 10^{-2} > 3,00 \cdot 10^{-2} : \text{impossible} \end{cases}$$

d'où les concentrations à l'équilibre :

En mol.L ⁻¹	HNO ₂	HCO ₂ ⁻	NO ₂ ⁻	HCO ₂ H
Équilibre	1,50.10 ⁻²	1,50.10 ⁻²	3,00.10 ⁻²	3,00.10 ⁻²

Le pH à l'équilibre peut être calculé indifféremment en utilisant l'un ou l'autre des couples acide-base :

$$\bullet \text{ pH} = 3,8 + \log \left(\frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} \right) = 3,8 + \log \left(\frac{1,50 \cdot 10^{-2}}{3,00 \cdot 10^{-2}} \right)$$

$$\text{pH} = 3,8 + \log \left(\frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} \right) = 3,8 + \log \left(\frac{1,50 \cdot 10^{-2}}{3,00 \cdot 10^{-2}} \right)$$

$$\bullet \text{ pH} = 3,2 + \log \left(\frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{éq}}} \right) = 3,2 + \log \left(\frac{3,00 \cdot 10^{-2}}{1,50 \cdot 10^{-2}} \right)$$

$$\text{pH} = 3,2 + \log(2) = 3,2 + 0,3 = 3,5$$

→ Réponse **D**

• **Question 6 : réponse B**

Calculons la nouvelle valeur initiale du quotient de réaction :

$$Q_{r_i} = \frac{[\text{NO}_2^-]_i \cdot [\text{HCO}_2\text{H}]_i}{[\text{HNO}_2]_i \cdot [\text{HCO}_2^-]_i} = \frac{3,00 \cdot 10^{-1} \times 3,00 \cdot 10^{-1}}{3,00 \cdot 10^{-2} \times 3,00 \cdot 10^{-2}} = 10^2$$

Cette fois-ci $Q_{r_i} > K$ et le système évolue dans le sens (2)

→ Réponse **B**

Comme l'illustrent bien les questions 4 et 6, la seule valeur de K ne permet pas de prévoir le sens d'évolution du système : il faut la comparer à la valeur de Q_{r_i} .



→ QCM 5 Solution concentrée d'acide chlorhydrique

• **Question 1 : réponse D**

Le nombre de moles est obtenu en appliquant la loi des gaz parfaits au chlorure d'hydrogène gazeux :

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5 \times 0,5}{8,31 \times 288} = 20,9 \text{ mol}$$

→ Réponse **D**

• Question 2 : réponse **A**

Calculons la masse molaire du chlorure d'hydrogène :

$$M = M(\text{H}) + M(\text{Cl}) = 1 + 35,5 = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

La masse m de chlorure d'hydrogène vaut alors :

$$m = n.M = 20,9 \times 36,5 = 763 \text{ g} = \mathbf{0,763 \text{ kg}}$$

→ Réponse **A**

• Question 3 : réponse **C**

En ajoutant la masse m de chlorure d'hydrogène à celle d'un litre d'eau, à savoir 1 kg, on obtient une masse totale de solution d'acide chlorhydrique :

$$m' = m + 1 = 1,763 \text{ kg.}$$

Cette solution a pour masse volumique $\mu = 1\,200 \text{ kg.m}^{-3}$.

On en déduit le volume V_1 de solution d'acide chlorhydrique formée :

$$V_1 = \frac{m'}{\mu} = \frac{1,763}{1200} = 1,47 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = \mathbf{1,47 \text{ L}}$$

→ Réponse **C**

À une telle concentration, le volume occupé par les solutés (ions en solution) n'est plus négligeable devant le volume du solvant (eau).



On conçoit difficilement que cette dissolution s'accompagne d'une diminution de volume : la réponse B est bien évidemment fausse.

• Question 4 : réponse **A**

La concentration molaire en acide de la solution est :

$$c = \frac{n}{V_1} = \frac{20,9}{1,47} = \mathbf{14,2 \text{ mol.L}^{-1}}$$

→ Réponse **A**

chapitre 5

Équilibres de complexation

	énoncés	corrigés
• QCM 1 : Constantes d'équilibre	126	131
• QCM 2 : Complexes amminecuivre (II)	127	134
• QCM 3 : Compétition entre deux cations	129	140

→ QCM 1 Constantes d'équilibre

• Question 1

Un cation métallique M est susceptible de fixer un ou plusieurs ligands monodentates L pour former un complexe.

La constante *globale* de formation du complexe ML_n s'écrit :

A $\beta_n = \frac{[M]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}^n}{[ML_n]_{\text{éq}}}$

B $\beta_n = \frac{[ML_n]_{\text{éq}}}{[M]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}^n}$

C $\beta_n = \frac{[ML_n]_{\text{éq}}}{[ML_{n-1}]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}}$

D $\beta_n = \frac{[ML_n]_{\text{éq}}^n}{[M]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}}$

• Question 2

A β_n est sans dimension.

B β_n s'exprime en $\text{mol}^n \cdot \text{L}^{-n}$.

C β_n s'exprime en $\text{mol}^{-n} \cdot \text{L}^n$.

D β_n s'exprime en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$.

• Question 3

La constante de dissociation *successive* du complexe ML_i s'écrit :

A $K_{d_i} = \frac{[ML_i]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}}{[ML_{i+1}]_{\text{éq}}}$

B $K_{d_i} = \frac{[ML_i]_{\text{éq}}}{[M]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}^i}$

C $K_{d_i} = \frac{[ML_{i-1}]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}}{[ML_i]_{\text{éq}}}$

D $K_{d_i} = \frac{[ML_i]_{\text{éq}}}{[ML_{i-1}]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}}$

• Question 4

On note K_{f_i} la constante de formation *successive* du complexe ML_i .

A $\beta_n = \prod_{i=1}^{i=n} K_{f_i}$

B $K_{f_i} = \frac{\beta_{i-1}}{\beta_i}$

C $pK_{d_i} = \log \beta_{i-1} - \log \beta_i$

D $\log \beta_n = \sum_{i=1}^{i=n} pK_{d_i}$

• Question 5

On note $pL = -\log[L]$.

Exprimer pL à l'équilibre.

A $pL = K_{f_i} + \log\left(\frac{[ML_i]_{\text{éq}}}{[ML_{i-1}]_{\text{éq}}}\right)$

B $pL = pK_{d_i} + \log\left(\frac{[ML_{i-1}]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}}{[ML_i]_{\text{éq}}}\right)$

C $pL = pK_{d_i} + \log\left(\frac{[ML_i]_{\text{éq}}}{[ML_{i-1}]_{\text{éq}}}\right)$

D $pL = pK_{d_i} + \log\left(\frac{[ML_{i-1}]_{\text{éq}}}{[ML_i]_{\text{éq}}}\right)$

→ QCM 2 Complexes amminecuivre (II)

• Question 1

L'ion Cu^{2+} forme avec l'ammoniac NH_3 quatre complexes.

On note β_n la constante *globale* de formation du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$.

On donne :

$$\log\beta_1 = 4,1; \quad \log\beta_2 = 7,6; \quad \log\beta_3 = 10,5; \quad \log\beta_4 = 12,6.$$

Calculer les valeurs des différents pK_{d_i} .

A $pK_{d_1} = 4,1; \quad pK_{d_2} = 7,6; \quad pK_{d_3} = 10,5; \quad pK_{d_4} = 12,6$

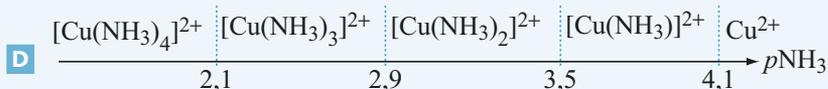
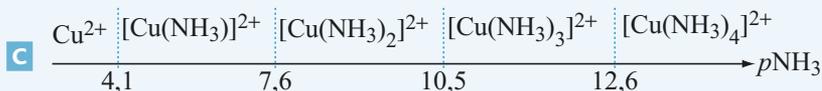
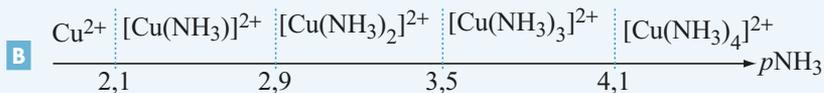
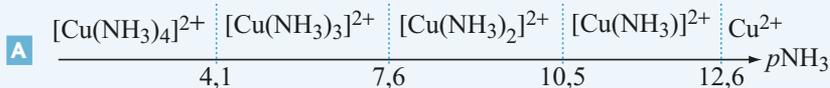
B $pK_{d_1} = 10^{-4,1}; \quad pK_{d_2} = 10^{-7,6}; \quad pK_{d_3} = 10^{-10,5}; \quad pK_{d_4} = 10^{-12,6}$

C $pK_{d_1} = 4,1; \quad pK_{d_2} = 3,5; \quad pK_{d_3} = 2,9; \quad pK_{d_4} = 2,1$

D $pK_{d_1} = 1; \quad pK_{d_2} = 1,85; \quad pK_{d_3} = 1,38; \quad pK_{d_4} = 1,2$

• Question 2

Sur un axe gradué en $p\text{NH}_3$, le diagramme global de prédominance des espèces est le suivant :



• Question 3

Une solution aqueuse contient l'ion Cu^{2+} et ses complexes avec l'ammoniac.

A Plus la solution est concentrée en ammoniac, plus elle est diluée en ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

B Plus la solution est concentrée en ammoniac, plus elle est concentrée en ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

C Lorsque $[\text{NH}_3]_{\text{éq}} > 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, l'ion Cu^{2+} prédomine dans la solution.

D Lorsque $[\text{NH}_3]_{\text{éq}} > 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, l'élément cuivre est présent exclusivement sous forme d'ion Cu^{2+} dans la solution.

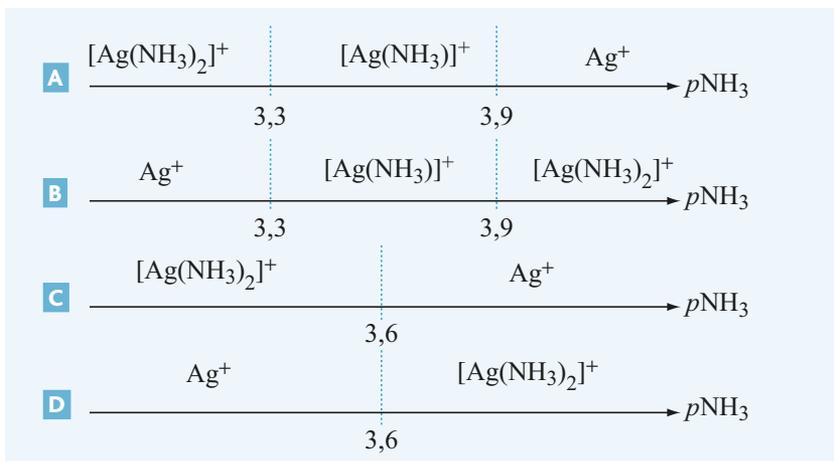
• Question 4

L'ion Ag^+ forme avec l'ammoniac deux complexes.

On donne :

$$pK_{d_1} = 3,3; \quad pK_{d_2} = 3,9$$

Sur un axe gradué en $p\text{NH}_3$, le diagramme global de prédominance des espèces est le suivant :



→ QCM 3 Compétition entre deux cations

• Question 1

l'ion thiocyanate SCN^- donne :

- avec les ions Cu^{2+} l'ion thiocyanatocuire (II) $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$ de constante de formation $K_{f_a} = 50$.
- avec les ions Fe^{3+} l'ion thiocyanatofer (III) $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ de constante de formation $K_{f_b} = 10^3$.

- A** $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$ est plus stable que $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.
- B** $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ est plus stable que $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$.
- C** L'affinité des ions SCN^- est plus grande pour Cu^{2+} que pour Fe^{3+} .
- D** L'affinité des ions SCN^- est plus grande pour Fe^{3+} que pour Cu^{2+} .

• Question 2

On mélange un volume $V_1 = 50,0$ mL de solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ à la concentration $c_1 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ avec un volume $V_2 = 50,0$ mL de solution aqueuse de thiocyanate de potassium $\text{K}^+ + \text{SCN}^-$ à la concentration $c_2 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Calculer la valeur de $\text{pSCN} = -\log[\text{SCN}^-]$ à l'équilibre.

A $\text{pSCN} = 2,0$

B $\text{pSCN} = 2,1$

C $\text{pSCN} = 2,4$

D $\text{pSCN} = 3,3$

• Question 3

À la solution obtenue à la question précédente, on ajoute maintenant un volume $V_3 = 100,0$ mL de solution aqueuse de sulfate de fer (III) $\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$ à la concentration $c_3 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. La réaction qui se produit alors a pour équation bilan :



Calculer la constante K de cet équilibre.

A $K = 0,05$

B $K = 20$

C $K = 5 \cdot 10^4$

D $K = 2 \cdot 10^{-5}$

• Question 4

Déterminer la concentration en ion $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ à l'équilibre.

A $[\text{Fe}(\text{SCN})]_{\text{éq}}^{2+} = 4,3 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹.

B $[\text{Fe}(\text{SCN})]_{\text{éq}}^{2+} = 3,3 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

C $[\text{Fe}(\text{SCN})]_{\text{éq}}^{2+} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

D $[\text{Fe}(\text{SCN})]_{\text{éq}}^{2+} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

• Question 5

En déduire la valeur de pSCN à l'équilibre.

A $\text{pSCN} = 4,0$

B $\text{pSCN} = 5,0$

C $\text{pSCN} = 2,5$

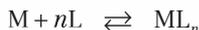
D $\text{pSCN} = 3,0$

→ QCM 1 Constantes d'équilibre

• Question 1 : réponse **B**

Constantes d'équilibre et complexation

- L'équation bilan de la réaction de **formation globale** du complexe ML_n s'écrit :



La constante globale de formation du complexe ML_n vaut :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]_{\text{éq}}}{[M]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}^n}$$

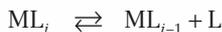
- L'équation bilan de la réaction de **formation successive** du complexe ML_i s'écrit :



La constante de formation successive du complexe ML_i vaut :

$$K_{f_i} = \frac{[ML_i]_{\text{éq}}}{[ML_{i-1}]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}}$$

- L'équation bilan de la réaction de **dissociation successive** du complexe ML_i s'écrit :



La constante de dissociation successive du complexe ML_i vaut :

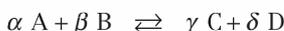
$$K_{d_i} = \frac{1}{K_{f_i}} = \frac{[ML_{i-1}]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}}{[ML_i]_{\text{éq}}}$$

→ Réponse **B**

• Question 2 : réponse **A**

Relation de Guldberg et Waage

Considérons la réaction d'équation bilan :



($\alpha, \beta, \gamma, \delta$: coefficients stoechiométriques)

Si cette réaction mène à un équilibre, la constante de cet équilibre s'écrit :

$$K = \frac{(a_C)^\gamma \cdot (a_D)^\delta}{(a_A)^\alpha \cdot (a_B)^\beta}$$

où a désigne l'**activité** de l'espèce chimique considérée :

- Pour le solvant (eau) : $a = 1$.
- Pour un soluté : $a = \frac{c}{c_0}$ où c désigne la **concentration** du soluté, exprimée en mol.L^{-1} , et $c_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$
- Pour un gaz : $a = \frac{p}{p_0}$ où p désigne la **pression partielle** du gaz, exprimée en bar, et $p_0 = 1 \text{ bar}$.

Cette relation est applicable à tout type d'équilibre (acide-base, complexation, précipitation, oxydoréduction), qu'il se produise en phase aqueuse ou gazeuse.

En toute rigueur, β_n devrait s'écrire :

$$\beta_n = \frac{\frac{[\text{ML}_n]_{\text{éq}}}{c_0}}{\left(\frac{[\text{M}]_{\text{éq}}}{c_0}\right) \cdot \left(\frac{[\text{L}]_{\text{éq}}}{c_0}\right)^n} = \frac{[\text{ML}_n]_{\text{éq}} \cdot (c_0)^n}{[\text{M}]_{\text{éq}} \cdot [\text{L}]_{\text{éq}}^n} \equiv \frac{[\text{mol.L}^{-1}]^{n+1}}{[\text{mol.L}^{-1}]^{n+1}}$$

ce qui ne change pas la valeur numérique de β_n puisque $c_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, mais modifie en revanche la dimension.

β_n est donc sans dimension. → Réponse **A**

En définitive, les activités étant des grandeurs sans dimension, les constantes d'équilibre sont toujours sans dimension.



Question 3 : réponse C

D'après le mémo de la question 1, la constante de dissociation successive du complexe ML_i s'écrit :

$$K_{d_i} = \frac{[ML_{i-1}]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}}{[ML_i]_{\text{éq}}} \quad \rightarrow \text{Réponse C}$$

Question 4 : réponses A et D

D'après le mémo de la question 1 :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]_{\text{éq}}}{[M]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}^n} \quad \text{et} \quad K_{f_i} = \frac{[ML_i]_{\text{éq}}}{[ML_{i-1}]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}}$$

$$\beta_n = \underbrace{\left(\frac{[ML_n]_{\text{éq}}}{[ML_{n-1}]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}} \right)}_{K_{f_n}} \cdot \underbrace{\left(\frac{[ML_{n-1}]_{\text{éq}}}{[ML_{n-2}]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}} \right)}_{K_{f_{n-1}}} \cdots \underbrace{\left(\frac{[ML_i]_{\text{éq}}}{[ML_{i-1}]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}} \right)}_{K_{f_i}} \cdots \underbrace{\left(\frac{[ML]_{\text{éq}}}{[M]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}} \right)}_{K_{f_1}}$$

$$\beta_n = \prod_{i=1}^{i=n} K_{f_i} \quad : \quad \text{la réponse A est bonne.}$$

En composant cette relation par logarithme décimal, on obtient :

$$\log \beta_n = \log \left(\prod_{i=1}^{i=n} K_{f_i} \right) = \sum_{i=1}^{i=n} \log K_{f_i} = \sum_{i=1}^{i=n} \log \left(\frac{1}{K_{d_i}} \right) = \sum_{i=1}^{i=n} (-\log K_{d_i})$$

$$\log \beta_n = \sum_{i=1}^{i=n} pK_{d_i} \quad : \quad \text{la réponse D est bonne.}$$

NON

Par ailleurs :
$$K_{f_i} = \frac{[ML_i]_{\text{éq}}}{[ML_{i-1}]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}} = \underbrace{\left(\frac{[ML_i]_{\text{éq}}}{[M]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}^i} \right)}_{\beta_i} \cdot \underbrace{\left(\frac{[M]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}^{i-1}}{[ML_{i-1}]_{\text{éq}}} \right)}_{1/\beta_{i-1}}$$

$$K_{f_i} = \frac{\beta_i}{\beta_{i-1}} \quad : \quad \text{la réponse B est fautive.}$$

En composant cette dernière relation par logarithme décimal, on obtient en outre :

$$\log K_{f_i} = \log \left(\frac{\beta_i}{\beta_{i-1}} \right) \quad \text{donc} \quad \log \left(\frac{1}{K_{d_i}} \right) = \log \beta_i - \log \beta_{i-1}$$

$$-\log K_{d_i} = pK_{d_i} = \log \beta_i - \log \beta_{i-1} \quad : \quad \text{la réponse C est fautive.}$$

→ Réponses A et D

• **Question 5 : réponse D**

La constante de formation successive du complexe ML_i s'écrit :

$$K_{f_i} = \frac{[ML_i]_{\text{éq}}}{[ML_{i-1}]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}}$$

En composant par logarithme décimal, on obtient :

$$\underbrace{\log K_{f_i}}_{pK_{d_i}} = \log \left(\frac{[ML_i]_{\text{éq}}}{[ML_{i-1}]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}} \right) = \log \left(\frac{[ML_i]_{\text{éq}}}{[ML_{i-1}]_{\text{éq}}} \right) - \underbrace{\log [L]_{\text{éq}}}_{-pL}$$

$$pK_{d_i} = \log \left(\frac{[ML_i]_{\text{éq}}}{[ML_{i-1}]_{\text{éq}}} \right) + pL$$

et finalement :
$$pL = pK_{d_i} + \log \left(\frac{[ML_{i-1}]_{\text{éq}}}{[ML_i]_{\text{éq}}} \right)$$

→ Réponse **D**

→ QCM 2 Complexes amminecuivre (II)

• **Question 1 : réponse C**

$$K_{f_1} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{éq}}} = \beta_1$$

donc :
$$pK_{d_1} = -\log K_{d_1} = \log K_{f_1} = \log \beta_1 = \mathbf{4,1}$$

Par ailleurs, pour $i \geq 2$:

$$K_{f_i} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{i-1}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{éq}}} = \underbrace{\left(\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{éq}}} \right)}_{\beta_i} \cdot \underbrace{\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{éq}}^{i-1}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{i-1}^{2+}]_{\text{éq}}} \right)}_{1/\beta_{i-1}}$$

$$K_{f_i} = \frac{\beta_i}{\beta_{i-1}}$$

En composant par logarithme décimal, on obtient : $\log K_{f_i} = \log \left(\frac{\beta_i}{\beta_{i-1}} \right)$

$$\underbrace{\log \left(\frac{1}{K_{d_i}} \right)}_{pK_{d_i}} = \log \beta_i - \log \beta_{i-1}$$

et finalement : $pK_{d_i} = \log \beta_i - \log \beta_{i-1}$

Numériquement : $pK_{d_2} = \log \beta_2 - \log \beta_1 = 7,6 - 4,1 = 3,5$

$pK_{d_3} = \log \beta_3 - \log \beta_2 = 10,5 - 7,6 = 2,9$

$pK_{d_4} = \log \beta_4 - \log \beta_3 = 12,6 - 10,5 = 2,1$

→ Réponse **C**

• **Question 2 : réponse D**

La constante de formation successive du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$ s'écrit :

$$K_{f_i} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}_{\text{éq}}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{i-1}]^{2+}_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{éq}}}$$

En composant par logarithme décimal, on obtient :

$$\begin{aligned} \underbrace{\log K_{f_i}}_{pK_{d_i}} &= \log \left\{ \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}_{\text{éq}}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{i-1}]^{2+}_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{éq}}} \right\} \\ &= \log \left\{ \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}_{\text{éq}}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{i-1}]^{2+}_{\text{éq}}} \right\} - \underbrace{\log [\text{NH}_3]}_{-p\text{NH}_3} \end{aligned}$$

d'où : $p\text{NH}_3 = pK_{d_i} + \log \left\{ \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{i-1}]^{2+}_{\text{éq}}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}_{\text{éq}}} \right\}$

Pour le couple $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+} / [\text{Cu}(\text{NH}_3)_{i-1}]^{2+}$:

- si $\text{pNH}_3 < \text{pK}_d$:

$$\log \left\{ \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{i-1}]^{2+}_{\text{éq}}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}_{\text{éq}}} \right\} < 0 \quad \text{donc} \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}_{\text{éq}} > [\text{Cu}(\text{NH}_3)_{i-1}]^{2+}_{\text{éq}}$$

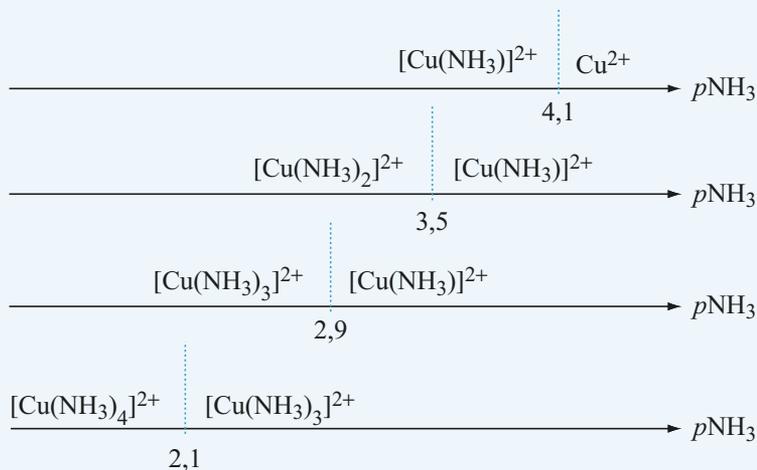
et la forme $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$ prédomine sur la forme $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{i-1}]^{2+}$.

- si $\text{pNH}_3 > \text{pK}_d$:

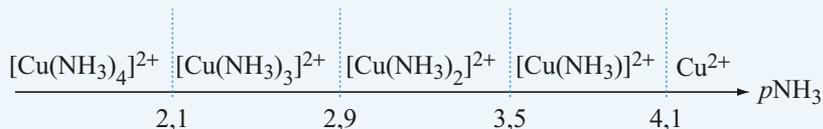
$$\log \left\{ \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{i-1}]^{2+}_{\text{éq}}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}_{\text{éq}}} \right\} > 0 \quad \text{donc} \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_{i-1}]^{2+}_{\text{éq}} > [\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}_{\text{éq}}$$

et la forme $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{i-1}]^{2+}$ prédomine sur la forme $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$.

On procède ainsi pour les quatre couples, ce qui permet de dresser quatre **diagrammes de prédominance** distincts, sur lesquels on fait figurer, pour chaque domaine de pNH_3 , l'**espèce majoritaire** :



Le **diagramme de prédominance global** est obtenu par intersection des domaines de prédominance propres à chaque espèce :



→ Réponse **D**

• Question 3 : réponse **B**

Plus la solution est concentrée en ammoniac, plus $p\text{NH}_3$ est faible, et plus la solution est concentrée en ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ conformément au diagramme de prédominance global établi à la question précédente : la réponse B est bonne.

Il existe un raisonnement totalement faux, et malheureusement très répandu en chimie des solutions aqueuses, qui provient d'une mauvaise compréhension de la théorie des équilibres. Il consiste à dire ici que plus la solution est concentrée en ammoniac, moins il y a d'ammoniac complexé, en vertu d'une pseudo loi de conservation de la matière. En réalité, c'est exactement l'inverse, comme l'indique par exemple l'analyse du quotient K_{f_1} :

$$K_{f_1} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{\text{éq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{éq}}^4}$$

K_{f_1} étant constant, plus $[\text{NH}_3]$ est élevé au dénominateur, et plus, pour « compenser » :

- $[\text{Cu}^{2+}]$ est faible au dénominateur ;
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ est élevé au numérateur.

Autrement dit, si on compare deux équilibres distincts ayant même constante K : celui qui a les plus grandes concentrations en produits est aussi celui qui a les plus grandes concentrations en réactifs. Les quantités de matière mises en jeu ne sont bien sûr pas les mêmes d'un équilibre à l'autre !





Lorsque $[\text{NH}_3]_{\text{éq}} > 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $p\text{NH}_3 < 4$ et, d'après le diagramme de prédominance global des espèces établi à la question précédente, l'ion Cu^{2+} ne prédomine pas dans la solution : les réponses C et D sont fausses.

→ Réponse **B**



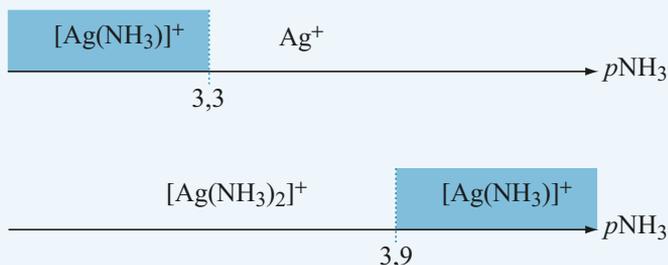
Notons au passage que la réponse D est tout à fait surréaliste. En chimie des équilibres, l'existence exclusive est impossible, et toutes les espèces coexistent, même en infimes proportions. Dans le cas contraire, la constante d'équilibre ne serait plus constante et pourrait prendre la valeur nulle ou encore tendre vers l'infini, ce qui est bien sûr absurde.

• Question 4 : réponse **C**

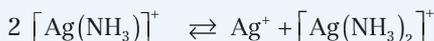
On réitère le raisonnement de la question 2, en utilisant la relation :

$$p\text{NH}_3 = pK_{d_i} + \log \left\{ \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_{i-1}]^+_{\text{éq}}}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_i]^+_{\text{éq}}} \right\}$$

On obtient ainsi deux **diagrammes de prédominance** distincts, sur lesquels on fait figurer, pour chaque domaine de $p\text{NH}_3$, l'**espèce majoritaire** :



Ces deux diagrammes de prédominance partiels portent des informations contradictoires. En effet, l'espèce $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ présente deux domaines de prédominance **disjoints** (en bleu sur les diagrammes précédents) et n'est donc **pas stable** : on dit qu'elle se **dismute**, au profit des deux autres espèces, selon la réaction d'équation bilan :



$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ n'est donc jamais l'espèce prédominante, et ne figure pas dans le diagramme global de prédominance des espèces. Les frontières $\text{pNH}_3 = 3,3$ et $\text{pNH}_3 = 3,9$ sont remplacées par une frontière unique séparant les domaines de prédominance respectifs de Ag^+ et $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Pour la déterminer, il faut établir une relation directe entre $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}$ et $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{éq}}$.

$$\text{On a : } \left\{ \begin{array}{l} \text{pNH}_3 = \text{pK}_{d_1} + \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+_{\text{éq}}} \right) \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{pNH}_3 = \text{pK}_{d_2} + \log \left(\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+_{\text{éq}}}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{\text{éq}}} \right) \end{array} \right. \quad (2)$$

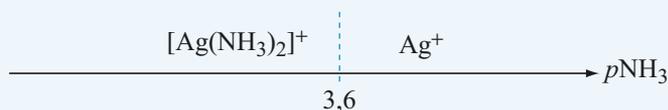
$$\text{La somme (1) + (2) donne : } \quad 2 \text{ pNH}_3 = \text{pK}_{d_1} + \text{pK}_{d_2} + \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{\text{éq}}} \right)$$

$$\text{d'où : } \quad \text{pNH}_3 = \frac{\text{pK}_{d_1} + \text{pK}_{d_2}}{2} + \frac{1}{2} \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{\text{éq}}} \right)$$

$$\text{pNH}_3 = 3,6 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{\text{éq}}} \right)$$

La nouvelle frontière s'établit donc à $p\text{NH}_3 = 3,6$. Le domaine de prédominance de Ag^+ , dont la concentration apparaît au numérateur dans l'expression précédente, est situé à droite de cette frontière.

Le diagramme global de prédominance des espèces est alors le suivant :



→ Réponse **C**



Le processus de **dismutation** se rencontre dans les équilibres de complexation et d'oxydoréduction. Si l'on compare les questions 2 et 4, on constate que le même ligand NH_3 provoque de la dismutation avec l'ion Ag^+ , mais pas avec l'ion Cu^{2+} . La détermination d'un domaine de prédominance global des espèces peut donc réserver des surprises, et nécessite la plus grande vigilance. Les valeurs numériques ont bien sûr une importance capitale, car ce sont elles qui vont conditionner le fait qu'il y ait ou non dismutation.

→ QCM 3 Compétition entre deux cations

• Question 1 : réponses **B et D**

L'ion thiocyanate SCN^- réagit :

- avec les ions Cu^{2+} pour donner l'ion thiocyanatocuivre (II) $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$ selon la réaction d'équation bilan :



et de constante d'équilibre :
$$K_{f_a} = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})]^+_{\text{éq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{SCN}^-]_{\text{éq}}} = 50$$

- avec les ions Fe^{3+} pour donner l'ion thiocyanatofère (III) $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ selon la réaction d'équation bilan : $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$

et de constante d'équilibre :
$$K_{f_b} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]_{\text{éq}}^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{SCN}^-]_{\text{éq}}} = 10^3$$

À même concentration initiale $[\text{SCN}^-]_{\text{ini}}$, et à concentrations initiales égales $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ini}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{ini}}$: $K_{f_b} > K_{f_a}$ donc $[\text{Fe}(\text{SCN})]_{\text{éq}}^{2+} > [\text{Cu}(\text{SCN})]_{\text{éq}}^+$

Il se forme donc davantage de $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ que de $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$.

Cela signifie que l'affinité des ions SCN^- est plus grande pour Fe^{3+} que pour Cu^{2+} , et que $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ est plus stable que $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$.

→ Réponses **B et D**

Attention : la comparaison des valeurs numériques de deux constantes d'équilibre n'a de sens que toutes choses restant égales par ailleurs, à savoir :

- des concentrations initiales identiques.
- des concentrations élevées à des puissances identiques : cela est toujours garanti pour les équilibres acido-basiques et la comparaison de deux constantes K_A a toujours un sens, mais pas pour les équilibres de complexation, de précipitation et d'oxydoréduction, où la prudence reste de mise.

• Question 2 : réponse **C**

La réaction étudiée a pour équation bilan :



Calculons les nouvelles concentrations initiales, après mélange et avant

réaction :

$$c'_1 = c_1 \frac{V_1}{V_1 + V_2} = 1,00 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{50,0 \cdot 10^{-3}}{50,0 \cdot 10^{-3} + 50,0 \cdot 10^{-3}}$$

$$c'_1 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad c'_2 = c'_1$$



Le tableau d'avancement, établi en **concentration**, est le suivant :

En mol.L ⁻¹	Cu ²⁺	SCN ⁻	[Cu(SCN)] ⁺
État initial	5,00.10 ⁻³	5,00.10 ⁻³	0
Équilibre	5,00.10 ⁻³ - x	5,00.10 ⁻³ - x	x

En reportant dans l'expression de K_{f_a} , on obtient :

$$K_{f_a} = \frac{[\text{Cu(SCN)}]_{\text{éq}}^+}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{SCN}^-]_{\text{éq}}} = \frac{x}{(5,00 \cdot 10^{-3} - x)^2} = 50$$

$$2,00 \cdot 10^{-2} x = x^2 - 1,00 \cdot 10^{-2} x + 2,50 \cdot 10^{-5}$$

d'où l'équation du second degré en x : $x^2 - 3,00 \cdot 10^{-2} x + 2,50 \cdot 10^{-5} = 0$

de discriminant $\Delta = b^2 - 4ac = 9,00 \cdot 10^{-4} - 1,00 \cdot 10^{-4} = 8,00 \cdot 10^{-4} > 0$,
admettant deux solutions réelles positives :

$$\begin{cases} x_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} = \frac{3,00 \cdot 10^{-2} - \sqrt{8,00 \cdot 10^{-4}}}{2} = 8,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \\ x_2 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} = \frac{3,00 \cdot 10^{-2} + \sqrt{8,00 \cdot 10^{-4}}}{2} = 2,91 \cdot 10^{-2} > 5,00 \cdot 10^{-3} : \text{ impossible} \end{cases}$$

Par conséquent, les concentrations à l'équilibre sont les suivantes :

En mol.L ⁻¹	Cu ²⁺	SCN ⁻	[Cu(SCN)] ⁺
Équilibre	4,14.10 ⁻³	4,14.10 ⁻³	8,58.10 ⁻⁴

Finalement, la valeur de pSCN à l'équilibre est :

$$\text{pSCN} = -\log[\text{SCN}^-] = -\log(4,14 \cdot 10^{-3}) = 2,4 \quad \rightarrow \text{Réponse C}$$

• Question 3 : réponse B

La réaction qui se produit a pour équation bilan :



Sa constante d'équilibre vaut :

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]_{\text{éq}}^{2+} \cdot [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}(\text{SCN})]_{\text{éq}}^+ \cdot [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}}$$

$$K = \underbrace{\left(\frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]_{\text{éq}}^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{SCN}^-]_{\text{éq}}} \right)}_{K_b} \cdot \underbrace{\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{SCN}^-]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}(\text{SCN})]_{\text{éq}}^+} \right)}_{1/K_{f_a}}, \text{ soit } K = \frac{K_b}{K_{f_a}} = \frac{10^3}{50} = 20$$

→ Réponse B

• Question 4 : réponse A

Calculons les nouvelles concentrations initiales, après mélange et avant réaction :

- compte tenu de l'équilibre étudié à la question 2 :

$$\begin{aligned} [\text{Cu}(\text{SCN})]_{\text{ini}}^+ &= [\text{Cu}(\text{SCN})]_{\text{éq}_2}^+ \frac{V_1 + V_2}{V_1 + V_2 + V_3} \\ &= \frac{8,58 \cdot 10^{-4}}{2} = 4,29 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ini}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}_2} \frac{V_1 + V_2}{V_1 + V_2 + V_3} = \frac{4,14 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\bullet [\text{Fe}^{3+}]_{\text{ini}} = c_3 \frac{V_3}{V_1 + V_2 + V_3} = 1,00 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{100,0 \cdot 10^{-3}}{200,0 \cdot 10^{-3}} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$K = 20$, donc la réaction peut être considérée comme **quantitative**.



La valeur $K = 20$, qui peut sembler faible, est néanmoins suffisante ici pour considérer la réaction comme **quantitative** (le calcul croisé de la question suivante permettra de valider cette hypothèse). En effet, K s'exprime comme un rapport de concentrations à des puissances identiques. En revanche, l'équilibre de la question 2, dont la constante s'exprime comme un rapport d'une concentration sur une concentration au carré, est loin d'être quantitative, et pourtant sa constante d'équilibre vaut 50 !

Le tableau d'avancement, établi en **concentration**, est donc le suivant :

En mol.L ⁻¹	$[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$	Fe^{3+}	$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$	Cu^{2+}
État initial	$4,29 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	0	$2,07 \cdot 10^{-3}$
Équilibre	ε	$4,57 \cdot 10^{-3}$	$4,29 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$

En reportant dans l'expression de K :

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}_{\text{éq}} \cdot [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}(\text{SCN})]^+_{\text{éq}} \cdot [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}}$$

d'où :

$$[\text{Cu}(\text{SCN})]^+_{\text{éq}} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}_{\text{éq}} \cdot [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{K \cdot [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}} = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Par ailleurs : $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}_{\text{éq}} \approx 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

→ Réponse **A**

• Question 5 : réponse **A**

$$\text{pSCN} = \text{p}K_{d_a} + \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}(\text{SCN})]^+_{\text{éq}}} \right) = \log(50) + \log \left(\frac{2,50 \cdot 10^{-3}}{1,17 \cdot 10^{-5}} \right) = 4,0$$

Confirmons ce résultat à l'aide du second couple :

$$\text{pSCN} = \text{p}K_{d_b} + \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}_{\text{éq}}} \right) = \log(10^3) + \log \left(\frac{4,57 \cdot 10^{-3}}{4,29 \cdot 10^{-4}} \right) = 4,0$$

→ Réponse **A**

chapitre 6

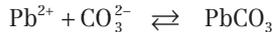
Équilibres de précipitation

	énoncés	corrigés
• QCM 1 : Produit de solubilité et solubilité	146	154
• QCM 2 : Composé le plus soluble	147	158
• QCM 3 : Masse de précipité formé	149	162
• QCM 4 : Diagramme de distribution des espèces	150	164
• QCM 5 : Précipitations compétitives	152	167

→ QCM 1 Produit de solubilité et solubilité

• Question 1

Les ions carbonate CO_3^{2-} réagissent avec les ions Pb^{2+} pour donner un précipité de carbonate de plomb PbCO_3 , selon la réaction d'équation bilan :



On donne : $\text{p}K_{s_1} = 13,5$.

La constante d'équilibre de la réaction de précipitation est :

A $K = \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}}$

B $K = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}$

C $K = 3,16 \cdot 10^{13}$

D $K = 10^{-13,5}$

• Question 2

La solubilité du carbonate de plomb dans l'eau pure s'écrit :

A $s = \frac{K_{s_1}}{2}$

B $s = K_{s_1}^2$

C $s = \sqrt{K_{s_1}}$

D $s = \sqrt{2K_{s_1}}$

• Question 3

Les ions iode I^- réagissent avec les ions Pb^{2+} pour donner un précipité de iode de plomb PbI_2 .

On donne : $\text{p}K_{s_2} = 8,2$.

Le produit de solubilité de PbI_2 s'écrit :

A $K_{s_2} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2$

B $K_{s_2} = 2[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2$

C $K_{s_2} = 4[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2$

D $K_{s_2} = \frac{1}{4[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2}$

• Question 4

La solubilité de l'iodure de plomb dans l'eau pure s'écrit :

A $s = \sqrt{K_{s_2}}$

B $s = \sqrt[3]{\frac{K_{s_2}}{4}}$

C $s = \sqrt{\frac{K_{s_2}}{2}}$

D $s = \sqrt[3]{\frac{K_{s_2}}{2}}$

• Question 5

On donne les masses atomiques molaires :

$$M(\text{I}) = 127 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Pb}) = 207 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La masse maximale m d'iodure de plomb que l'on peut dissoudre dans 1 L d'eau pure est :

A $m = 1,16 \text{ g}$

B $m = 0,68 \text{ g}$

C $m = 26 \text{ mg}$

D $m = 540 \text{ mg}$

• Question 6

Les ions phosphate PO_4^{3-} réagissent avec les ions Pb^{2+} pour donner un précipité de phosphate de plomb, de solubilité s dans l'eau pure.

Le produit de solubilité du phosphate de plomb s'écrit :

A $K_{s_3} = s^2$

B $K_{s_3} = 6s^2$

C $K_{s_3} = 72s^5$

D $K_{s_3} = 108s^5$

→ QCM 2 Composé le plus soluble

• Question 1

On étudie la solubilité dans l'eau pure des trois solides ioniques suivants :

- Chlorure d'argent AgCl : $\text{p}K_{s_1} = 9,7$
- Chromate d'argent Ag_2CrO_4 : $\text{p}K_{s_2} = 12$
- Carbonate d'argent Ag_2CO_3 : $\text{p}K_{s_3} = 11$

- A** AgCl est plus soluble que Ag_2CrO_4 car $\text{p}K_{s_1} < \text{p}K_{s_2}$.
- B** AgCl est moins soluble que Ag_2CrO_4 car $\text{p}K_{s_1} < \text{p}K_{s_2}$.
- C** Ag_2CO_3 est plus soluble que Ag_2CrO_4 car $\text{p}K_{s_3} < \text{p}K_{s_2}$.
- D** Ag_2CO_3 est moins soluble que Ag_2CrO_4 car $\text{p}K_{s_3} < \text{p}K_{s_2}$.

• Question 2

On note s_1 , s_2 et s_3 les solubilités respectives du chlorure d'argent, du chromate d'argent et du carbonate d'argent dans l'eau pure.

Classer s_1 , s_2 et s_3 par ordre croissant.

- A** $s_1 < s_3 < s_2$
- B** $s_1 < s_2 < s_3$
- C** $s_2 < s_1 < s_3$
- D** $s_2 < s_3 < s_1$

• Question 3

Calculer s_3 .

- A** $s_3 = 1,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- B** $s_3 = 1,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- C** $s_3 = 2,24 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$
- D** $s_3 = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$

• Question 4

Le chlorure de sodium NaCl est un solide ionique très soluble dans l'eau.

Lorsqu'on ajoute du chlorure de sodium solide à une solution saturée de chlorure d'argent AgCl :

- A** la totalité du chlorure d'argent précipite.
- B** la solubilité de AgCl n'est pas modifiée.
- C** la solubilité de AgCl augmente.
- D** la solubilité de AgCl diminue.

• Question 5

Calculer la solubilité de AgCl dans une solution de chlorure de sodium de concentration $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- A** $s_1' = 0$
- B** $s_1' = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$
- C** $s_1' = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- D** $s_1' = 4,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$

→ QCM 3 Masse de précipité formé

• Question 1

On étudie la formation du précipité de sulfate d'argent Ag_2SO_4 de $\text{p}K_s = 4,8$.

On donne les masses atomiques molaires :

$$M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}; \quad M(\text{S}) = 32 \text{ g.mol}^{-1}; \quad M(\text{Ag}) = 108 \text{ g.mol}^{-1}.$$

À un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ à la concentration $c_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute un volume $V_2 = 1 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de sodium $2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ à la concentration $c_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Établir l'expression du quotient de réaction initial associé à K_s .

- A** $Q_{r,\text{ini}} = c_1^2 c_2$
- B** $Q_{r,\text{ini}} = \frac{c_1^2 c_2 V_1^2 V_2}{(V_1 + V_2)^3}$
- C** $Q_{r,\text{ini}} = \frac{c_1 c_2 V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2}$
- D** $Q_{r,\text{ini}} = 4 \frac{c_1^2 c_2 V_1^2 V_2}{(V_1 + V_2)^3}$

• Question 2

En déduire la masse de précipité de sulfate d'argent formé.

- A** $m = 31,2 \text{ mg}$
- B** $m = 30,0 \text{ g}$
- C** $m = 23,4 \text{ g}$
- D** $m = 0$

• Question 3

On recommence l'expérience en doublant la concentration de la solution de nitrate d'argent.

Calculer la valeur du quotient de réaction initial.

A $Q_{r_{\text{ini}}} = 4,10 \cdot 10^{-3}$

B $Q_{r_{\text{ini}}} = 1,96 \cdot 10^{-4}$

C $Q_{r_{\text{ini}}} = 3,88 \cdot 10^{-5}$

D $Q_{r_{\text{ini}}} = 1,55 \cdot 10^{-4}$

• Question 4

En déduire la masse de précipité de sulfate d'argent formé.

A $m = 0$

B $m = 29 \text{ mg}$

C $m = 30 \text{ g}$

D $m = 18,5 \text{ mg}$

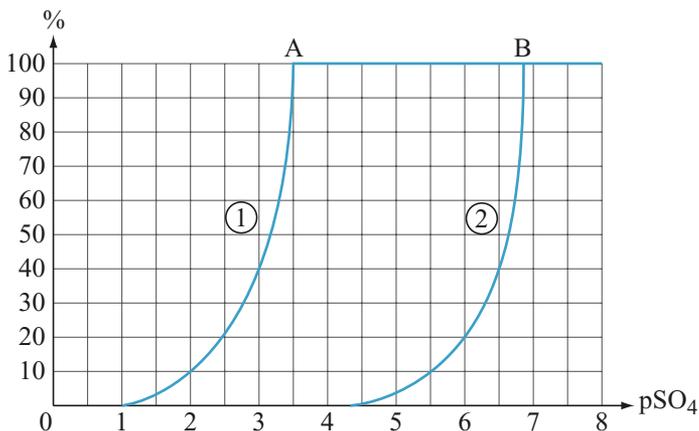
→ QCM 4 Diagramme de distribution des espèces

• Question 1

Le diagramme ci-après illustre la simulation de l'ajout d'une solution de sulfate de sodium $2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, à la concentration de 1 mol.L^{-1} , à une solution contenant initialement du chlorure de calcium $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$, à la concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, et du nitrate de plomb $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$, à la concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les courbes ① et ② représentent l'évolution, lors de cet ajout, des pourcentages des ions Ca^{2+} et Pb^{2+} rapportés respectivement aux quantités de matière totales en éléments Ca et Pb, en fonction de $\text{pSO}_4 = -\log[\text{SO}_4^{2-}]$.

L'expérience montre que le sulfate de plomb PbSO_4 est moins soluble que le sulfate de calcium CaSO_4 .

Les réactions qui se produisent sont supposées instantanées.



- A** Au cours du temps, pSO_4 croît.
- B** Au cours du temps, pSO_4 décroît.
- C** Le composé (1) précipite en premier.
- D** Le composé (2) précipite en premier.

• Question 2

- A** Sur les portions horizontales des courbes : $Q_r < K_s$.
- B** Seuls les points anguleux A et B correspondent à des états d'équilibre.
- C** Aux points anguleux A et B, on assiste à la fin de la précipitation.
- D** Les portions hyperboliques des courbes représentent des états où il n'y a pas de précipité.

• Question 3

- A** Le composé le moins soluble précipite en premier.
- B** Le composé le plus soluble précipite en premier.
- C** La courbe ① est celle de Ca^{2+} , et la courbe ② celle de Pb^{2+} .
- D** La courbe ① est celle de Pb^{2+} , et la courbe ② celle de Ca^{2+} .

• Question 4

On néglige la dilution.

Déterminer expérimentalement pK_{s_1} et pK_{s_2} .

A $pK_{s_1} = 1,5$ et $pK_{s_2} = 4,7$

B $pK_{s_1} = 4$ et $pK_{s_2} = 6,8$

C $pK_{s_1} = 3,7$ et $pK_{s_2} = 6,6$

D $pK_{s_1} = 5$ et $pK_{s_2} = 7,8$

→ QCM 5 Précipitations compétitives

• Question 1

Dans un bécher contenant un volume $V = 250$ mL d'eau pure, on introduit 1,5 g de chlorure d'argent AgCl, solide ionique blanc de constante de solubilité $pK_{s_1} = 9,7$.

On donne les masses atomiques molaires :

$$M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$M(\text{Ag}) = 108 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Déterminer le nombre de moles d'ions Cl^- à l'équilibre.

A $n_{\text{Cl}^-} = 1,41 \cdot 10^{-5}$ mol

B $n_{\text{Cl}^-} = 3,53 \cdot 10^{-6}$ mol

C $n_{\text{Cl}^-} = 2,00 \cdot 10^{-10}$ mol

D $n_{\text{Cl}^-} = 4,99 \cdot 10^{-11}$ mol

• Question 2

On ajoute à cette première solution 250 mL d'une solution d'iodure de potassium $\text{K}^+ + \text{I}^-$ de concentration $c = 10^{-2}$ mol·L⁻¹. Il se forme un précipité jaune d'iodure d'argent AgI, solide ionique de constante de solubilité $pK_{s_2} = 16,2$.

L'équation bilan de la réaction est :



La constante de cet équilibre vaut :

A $K = 3,16 \cdot 10^{-7}$

B $K = 3,16 \cdot 10^6$

C $K = 1,26 \cdot 10^{-26}$

D $K = 7,94 \cdot 10^{25}$

• Question 3

On donne la masse atomique molaire de l'iode :

$$M(\text{I}) = 127 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Déterminer la masse de précipité d'iodure d'argent formé.

A $m_{\text{AgI}} = 9,4 \text{ g}$

B $m_{\text{AgI}} = 1,5 \text{ g}$

C $m_{\text{AgI}} = 2,35 \text{ g}$

D $m_{\text{AgI}} = 0,59 \text{ g}$

• Question 4

Déterminer la concentration finale en ions Ag^+ .

A $[\text{Ag}^+]_{\text{fin}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

B $[\text{Ag}^+]_{\text{fin}} = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

C $[\text{Ag}^+]_{\text{fin}} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

D $[\text{Ag}^+]_{\text{fin}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

• Question 5

En déduire la concentration finale en ions I^- .

A $[\text{I}^-]_{\text{fin}} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

B $[\text{I}^-]_{\text{fin}} = 7,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

C $[\text{I}^-]_{\text{fin}} = 8,9 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

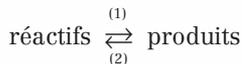
D $[\text{I}^-]_{\text{fin}} = 7,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

→ QCM 1 Produit de solubilité et solubilité

• Question 1 : réponses A et C

Relation de Guldberg et Waage – constante d'équilibre

Soit la réaction :



On peut définir deux constantes d'équilibre :

- dans le sens (1) :

$$K_{(1)} = \frac{\text{produit des activités des produits à la puissance de leurs coefficients stoechiométriques}}{\text{produit des activités des réactifs à la puissance de leurs coefficients stoechiométriques}}$$

- dans le sens (2) :

$$K_{(2)} = \frac{1}{K_{(1)}}$$

Ici :

$$K = \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}}$$

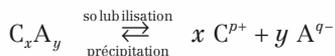
$$K = \frac{1}{K_{s_1}} = \frac{1}{10^{-pK_{s_1}}} = 10^{pK_{s_1}} = 10^{13.5} = 3,16 \cdot 10^{13}$$

→ Réponses A et C

• Question 2 : réponse C

Solution saturée – produit de solubilité

Une solution est **saturée** si elle contient un solide ionique peu soluble $C_x A_y$ en équilibre avec ses ions C^{p+} et A^{q-} selon la réaction d'équation bilan :



L'électroneutralité de la matière impose la relation : $xp = yq$.

La constante d'équilibre de la réaction de solubilisation est notée K_s et appelée **produit de solubilité** :

$$K_s = [C^{p+}]_{\text{éq}}^x \cdot [A^{q-}]_{\text{éq}}^y$$

$Q_{r_t} = [C^{p+}]_t^x \cdot [A^{q-}]_t^y$ est le **quotient de réaction** à la date t .

- Si $Q_{r_{\text{ini}}} < K_s$: seuls les ions C^{p+} et A^{q-} sont présents dans la solution, en trop faible quantité pour qu'un précipité apparaisse. Le système est **hors équilibre** et la solution n'est pas saturée.
- Si $Q_{r_{\text{ini}}} > K_s$: il y a **précipitation**, jusqu'à ce que le système atteigne un état d'**équilibre** pour lequel $Q_{r_{\text{éq}}} = K_s$. La solution est **saturée**.

Solubilité s d'un solide ionique dans l'eau pure

La **solubilité s** d'un solide ionique dans l'eau pure est le nombre **minimal** de moles de ce solide ionique qu'il faut introduire dans 1L d'eau **pure** pour obtenir une solution **saturée**.

Considérons la réaction de solubilisation du carbonate de plomb, d'équation bilan :



Si on introduit s moles de PbCO_3 dans 1 L d'eau pure, la totalité du solide passe en solution. L'état final est néanmoins un état d'**équilibre**, car la solution est à la limite de la saturation : tout supplément de solide restera sous forme solide. On peut alors dresser le tableau d'avancement de la réaction, établi **en concentration** :

En mol.L⁻¹	PbCO_3	Pb^{2+}	CO_3^{2-}
État initial	solide en excès	0	0
Équilibre	≈ 0	s	s

En reportant dans l'expression de K_{s_1} , on obtient :

$$K_{s_1} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} = s^2$$

D'où :

$$s = \sqrt{K_{s_1}}$$

→ Réponse **C**

• Question 3 : réponse A

Considérons la réaction de solubilisation du iodure de plomb, d'équation bilan :



Le produit de solubilité s'écrit :

$$K_{s_2} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2 \quad \rightarrow \text{Réponse A}$$

• Question 4 : réponse B

Procédons comme à la question 2.

Si on introduit s moles de PbI_2 dans 1 L d'eau pure, la totalité du solide passe en solution, et le système atteint un état d'équilibre, à la limite de la saturation. D'où le tableau d'avancement de la réaction de solubilisation, établi **en concentration** :

En mol.L ⁻¹	PbI_2	Pb^{2+}	I^-
État initial	solide en excès	0	0
Équilibre	≈ 0	s	$2s$

En reportant dans l'expression de K_{s_2} , on obtient :

$$K_{s_2} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2 = s(2s)^2 = 4s^3$$

D'où :

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{s_2}}{4}} \quad \rightarrow \text{Réponse B}$$

• Question 5 : réponse D

Calculons la masse molaire du iodure de plomb :

$$M_{\text{PbI}_2} = M(\text{Pb}) + 2 M(\text{I}) = 207 + 2 \times 127 = 461 \text{ g.mol}^{-1}.$$

La masse maximale m d'iodure de plomb que l'on peut dissoudre dans 1 L d'eau pure vaut alors :

$$m = sM_{\text{PbI}_2} = \sqrt[3]{\frac{K_{s_2}}{4}} M_{\text{PbI}_2} = \sqrt[3]{\frac{10^{-8,2}}{4}} \times 461 = 0,54 \text{ g} = 540 \text{ mg}$$

→ Réponse D

• Question 6 : réponse D

Le phosphate de plomb a pour formule $\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_y$. Déterminons les entiers x et y .

La propriété d'électroneutralité de la matière s'écrit ici :

$$2x = 3y = \text{ppcm}(2, 3) = 6$$

D'où :

$$x = 3 \quad \text{et} \quad y = 2$$

Le phosphate de plomb a donc pour formule $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

L'équation bilan de la réaction de solubilisation du phosphate de plomb s'écrit :



d'où l'expression du produit de solubilité :

$$K_{s_3} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{éq}}^2$$

Le tableau d'avancement de la réaction de solubilisation correspondant à la limite de la saturation est le suivant :

En mol.L ⁻¹	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	Pb^{2+}	PO_4^{3-}
État initial	solide en excès	0	0
Équilibre	≈ 0	3s	2s

En reportant dans l'expression de K_{s_3} , on obtient :

$$K_{s_3} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{éq}}^2 = (3s)^3 (2s)^2 = 108 s^5$$

→ Réponse D

Pour conclure ce QCM, on peut généraliser la relation liant s et K_s à tout solide ionique de formule C_xA_y . L'équation bilan de la réaction de solubilisation s'écrit :



d'où l'expression du produit de solubilité :

$$K_s = [\text{C}^{p+}]_{\text{éq}}^x \cdot [\text{A}^{q-}]_{\text{éq}}^y$$





Le tableau d'avancement de la réaction de solubilisation correspondant à la limite de la saturation est le suivant :

En mol.L ⁻¹	C _x A _y	C ^{p+}	A ^{q-}
État initial	solide en excès	0	0
Équilibre	≈ 0	xs	ys

En reportant dans l'expression de K_s, on obtient :

$$K_s = [C^{p+}]_{\text{éq}}^x \cdot [A^{q-}]_{\text{éq}}^y = (xs)^x (ys)^y = x^x y^y s^{x+y}$$

D'où l'expression de la solubilité :

$$s = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x y^y}}$$

→ QCM 2 Composé le plus soluble

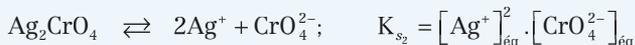
• Question 1 : réponse **C**

Les équations bilan des réactions de solubilisation des trois composés ioniques, ainsi que leurs produits de solubilité, sont les suivants :

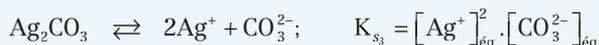
- chlorure d'argent AgCl :



- chromate d'argent Ag₂CrO₄ :



- carbonate d'argent Ag₂CO₃ :



Le chromate d'argent et le carbonate d'argent, de même formule C₂A, ont des expressions de produit de solubilité analogues. Il est donc possible de les comparer.

Celui qui a le produit de solubilité le plus élevé, donc le pK_s le plus faible et les concentrations en ions à l'équilibre les plus élevées, est le plus soluble.

$pK_{s_3} < pK_{s_2}$ donc **Ag_2CO_3 est plus soluble que Ag_2CrO_4 .**

→ Réponse **C**



En revanche, le chlorure d'argent a pour formule CA. Son produit de solubilité ne peut donc pas être comparé à celui du chromate d'argent : les réponses A et B sont fausses.

• **Question 2 : réponse B**



D'après la question précédente, Ag_2CO_3 est plus soluble que Ag_2CrO_4 , donc $s_2 < s_3$, et la réponse A est fausse.

Pour situer s_1 par rapport à s_2 et s_3 , il faut calculer les valeurs numériques des solubilités.

À la question 6 du QCM 1, on a établi l'expression générale de la solubilité d'un solide ionique de formule $C_x A_y$:

$$s = \frac{(x+y) \sqrt{K_s}}{\sqrt{x^x y^y}}$$

• Pour le chlorure d'argent $AgCl$:

$$x = y = 1, \quad \text{donc} \quad s_1 = \sqrt{K_{s_1}} = \sqrt{10^{-9,7}} = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

• Pour le chromate d'argent Ag_2CrO_4 :

$$x = 2 \text{ et } y = 1, \quad \text{donc} \quad s_2 = \sqrt[3]{\frac{K_{s_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-12}}{4}} = 6,30 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$s_1 < s_2 \quad \text{donc} \quad s_1 < s_2 < s_3.$$

→ Réponse **B**

• Question 3 : réponse A

Reprenons l'expression de la solubilité d'un solide ionique de formule C_xA_y :

$$s = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x y^y}}$$

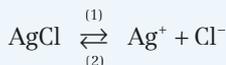
Pour le carbonate d'argent Ag_2CO_3 :

$$x = 2 \quad \text{et} \quad y = 1 \quad \text{donc} \quad s_3 = \sqrt[3]{\frac{K_{s_3}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-11}}{4}} = 1,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

→ Réponse A

• Question 4 : réponse D

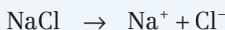
Soit l'équilibre :



De constante d'équilibre :

$$K_{s_1} = [Ag^+]_{\text{éq}} \cdot [Cl^-]_{\text{éq}} = 10^{-9,7}$$

Lorsqu'on ajoute du chlorure de sodium solide à une solution saturée de chlorure d'argent, $NaCl$ se dissocie totalement selon la réaction d'équation bilan :



Cet ajout provoque l'augmentation de $[Cl^-]_{\text{éq}}$ et, puisque K_{s_1} est constant, la diminution de $[Ag^+]_{\text{éq}}$. L'équilibre est alors déplacé dans le sens de la précipitation de $AgCl$ (sens (2)).

Donc, la solubilité de $AgCl$ **diminue**.

→ Réponse D



S'il est possible d'obtenir une solution non saturée (ions sans précipité), il est en revanche impossible d'obtenir une solution avec précipité mais sans ions constitutifs : la réponse A est fautive.

• Question 5 : réponse D

L'expression générale de la solubilité d'un solide ionique de formule C_xA_y , établie à la question 6 du QCM 1, n'est valable que **dans l'eau pure**. La solubilité dans toute autre solution est a priori différente, comme le suggère le résultat de la question précédente. Pour la calculer, il suffit d'utiliser le tableau d'avancement de la réaction. Il est établi ici en concentration :

En mol.L ⁻¹	AgCl	Ag ⁺	Cl ⁻
État initial	solide en excès	s_1	$s_1 + 5,00 \cdot 10^{-2}$
Équilibre	solide en excès	s'_1	$s'_1 + 5,00 \cdot 10^{-2}$

Reportons dans l'expression du produit de solubilité :

$$K_{s_1} = [Ag^+]_{\text{éq}} \cdot [Cl^-]_{\text{éq}} = 10^{-9,7} = 2,00 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{s_1} = s'_1 (s'_1 + 5,00 \cdot 10^{-2}) = 2,00 \cdot 10^{-10}$$

D'après la question précédente, la solubilité de AgCl diminue, donc $s'_1 < s_1$. Or, d'après la question 2 :

$$s_1 = 1,41 \cdot 10^{-5} \ll 5,00 \cdot 10^{-2}$$

D'où :

$$K_{s_1} \approx 5,00 \cdot 10^{-2} s'_1 \approx 2,00 \cdot 10^{-10}$$

$$s'_1 = \frac{2,00 \cdot 10^{-10}}{5,00 \cdot 10^{-2}} = \mathbf{4,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}}$$

→ Réponse **D**

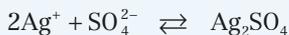
Ce calcul approché permet de faire l'économie de la résolution d'une équation du second degré en s'_1 .



→ QCM 3 Masse de précipité formé

• Question 1 : réponse B

Soit l'équation bilan de la réaction de précipitation du sulfate d'argent :



Le produit de solubilité du sulfate d'argent s'écrit :

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}}$$

D'où l'expression du quotient de réaction initial associé à K_s :

$$Q_{r_{\text{ini}}} = [\text{Ag}^+]_{\text{ini}}^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{ini}}$$

Si on tient compte de la dilution, les concentrations initiales, après mélange mais avant réaction, sont les suivantes :

$$[\text{Ag}^+]_{\text{ini}} = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{ini}} = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

En reportant, on obtient :

$$Q_{r_{\text{ini}}} = \frac{c_1^2 c_2 V_1^2 V_2}{(V_1 + V_2)^3}$$

→ Réponse B

• Question 2 : réponse D

Reprenons l'expression établie à la question précédente :

$$Q_{r_{\text{ini}}} = \frac{c_1^2 c_2 V_1^2 V_2}{(V_1 + V_2)^3}$$

Numériquement :

$$Q_{r_{\text{ini}}} = \frac{(10^{-1})^2 (10^{-1}) (100 \cdot 10^{-3})^2 (1 \cdot 10^{-3})}{(101 \cdot 10^{-3})^3} = 9,71 \cdot 10^{-6}$$

Or :

$$K_s = 10^{-4,8} = 1,58 \cdot 10^{-5}$$

$Q_{r_{\text{ini}}} < K_s$, donc l'équilibre n'est pas atteint, et $m = 0$.

→ Réponse D



La loi des équilibres peut être appréhendée à l'échelle microscopique, en terme de distance inter ionique moyenne, ou de probabilité de rencontre de deux entités chimiques. En ce qui concerne la précipitation, si la solution est trop peu concentrée en cation et/ou en anion, la probabilité qu'ils se rencontrent pour réagir est très faible, et le précipité n'apparaît pas.

• **Question 3 : réponse C**

Calculons la nouvelle valeur numérique du quotient de réaction initial :

$$Q_{r_{\text{ini}}} = \frac{(2 \cdot 10^{-1})^2 (10^{-1}) (100 \cdot 10^{-3})^2 (1 \cdot 10^{-3})}{(101 \cdot 10^{-3})^3} = 3,88 \cdot 10^{-5}$$

→ Réponse **C**

• **Question 4 : réponse D**

$Q_{r_{\text{ini}}} > K_s$, donc l'équilibre est atteint, et il y a précipitation, selon la réaction d'équation bilan :



Le tableau d'avancement, établi en nombre de moles, est le suivant :

En mol	Ag^+	SO_4^{2-}	Ag_2SO_4
État initial	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-4}	0
Équilibre	$\approx 2 \cdot 10^{-2}$	$10^{-4} - n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$	$n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$

En reportant dans l'expression du produit de solubilité, on obtient :

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}} = \frac{(2 \cdot 10^{-2})^2 \cdot (10^{-4} - n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4})}{(101 \cdot 10^{-3})^3} = 1,58 \cdot 10^{-5}$$

D'où : $n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 5,92 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

Par ailleurs, la masse molaire du sulfate d'argent vaut :

$$M_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 2M(\text{Ag}) + M(\text{S}) + 4M(\text{O}) = 2 \times 108 + 32 + 4 \times 16 = 312 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On en déduit la masse de précipité de sulfate d'argent formé :

$$m_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} M_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 5,92 \cdot 10^{-5} \times 312 = 1,85 \cdot 10^{-2} \text{ g} = \mathbf{18,5 \text{ mg}}$$

→ Réponse **D**

→ QCM 4 Diagramme de distribution des espèces



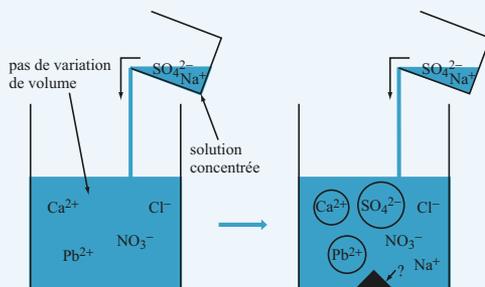
• Question 1 : réponses B et D

Tout résolution d'exercice, en physique comme en chimie, doit commencer par la réalisation d'un schéma. Cette étape est essentielle : elle permet de s'appropriier les données de l'énoncé, de les mémoriser, de les analyser, et de clarifier les points obscurs qui échappent à la simple lecture de l'énoncé.

Voici un exemple de schéma illustrant l'expérience.

Cette première analyse permet de dégager quelques points clés :

- la solution de sulfate de sodium étant **concentrée**, il est possible de **négliger la dilution** ;



- 3 cations sont mis en présence de 3 anions. Cela porte à $3 \times 3 = 9$ le nombre de solides ioniques potentiels. La précipitation n'étudie que ceux qui sont peu solubles et précipitent facilement. Si on exclut les trois solutions mères (chlorure de calcium, nitrate de plomb et sulfate de sodium), il en reste 6 en lice. En définitive, l'énoncé lève toute ambiguïté en ne fournissant les K_s que de deux solides ioniques, CaSO_4 et PbSO_4 , ce qui revient à dire que les 7 autres sont très solubles dans l'eau.
- les ions qui interviennent dans les réactions sont donc au nombre de trois : Ca^{2+} , Pb^{2+} et SO_4^{2-} . Les autres sont des **ions spectateurs** : leur présence assure l'**électroneutralité** des solutions.

Au cours du temps, la concentration en ion SO_4^{2-} augmente dans le bécher réactionnel, donc $\text{pSO}_4 = -\log[\text{SO}_4^{2-}]$ décroît, et **l'axe des temps est orienté vers la gauche** : la réponse B est bonne.

Par ailleurs, l'élément calcium est présent soit sous forme d'ion Ca^{2+} , soit sous forme de précipité CaSO_4 . De même, l'élément plomb est présent soit sous forme d'ion Pb^{2+} , soit sous forme de précipité PbSO_4 . Les courbes représentent les pourcentages de ces éléments qui sont sous forme ionique. À l'instant initial, en l'absence d'ions SO_4^{2-} ajoutés, ces pourcentages sont égaux à 100 %. Lorsque le temps s'écoule, la diminution d'un pourcentage s'interprète par l'apparition du précipité correspondant. Ce phénomène se produit en premier pour la courbe (2), donc **le composé (2) précipite en premier** : la réponse D est bonne.

→ Réponses **B et D**

• Question 2 : réponse **A**

D'après ce qui a été dit à la question précédente :

- les portions **horizontales** des courbes représentent des états **hors équilibre**, correspondant à des concentrations en ions trop faibles pour qu'un précipité apparaisse, donc pour lesquels :

$$Q_r < K_s$$

→ Réponse **A**

- les portions **hyperboliques** des courbes représentent des états d'**équilibre**, pour lesquels il y a coexistence du précipité et de ses ions constitutifs : les réponses B et D sont fausses.
- Les points anguleux A et B correspondent au **début** de la précipitation : la réponse C est fautive. Notons à ce propos que « la fin de la précipitation » est une occurrence impossible : si les ions peuvent exister sans précipité, le précipité en revanche ne peut pas exister sans ses ions.

• Question 3 : réponses **A et C**

- Le composé **le moins soluble** est celui dont les concentrations en ions à l'équilibre sont les plus faibles. C'est donc ici celui qui précipite en premier : la réponse A est bonne.
- D'après l'énoncé, le sulfate de plomb PbSO_4 est moins soluble que le sulfate de calcium CaSO_4 . Donc PbSO_4 précipite en premier. Dès lors, d'après la question 1, **la courbe ① est celle de Ca^{2+} , et la courbe ② celle de Pb^{2+}** : la réponse C est bonne.

→ Réponses **A et C**

• Question 4 : réponse D

Pour déterminer pK_{s_1} et pK_{s_2} , il suffit d'écrire, pour deux points d'équilibre quelconques situés sur les portions hyperboliques de l'une ou l'autre courbe :

$$\begin{cases} \text{courbe } \textcircled{1} : K_{s_1} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}} \\ \text{courbe } \textcircled{2} : K_{s_2} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}} \end{cases}$$

soit encore :

$$\begin{cases} \text{courbe } \textcircled{1} : pK_{s_1} = p\text{SO}_4 - \log[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} \\ \text{courbe } \textcircled{2} : pK_{s_2} = p\text{SO}_4 - \log[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \end{cases}$$

On travaillera **aux points anguleux A et B**, qui sont des états d'équilibre :

- les valeurs de $p\text{SO}_4$ sont relevées sur le diagramme fourni par l'énoncé ;
- les valeurs des concentrations en ions Ca^{2+} ou Pb^{2+} sont connues en A et B : juste avant le début de la précipitation, et en négligeant la dilution, elles sont égales aux concentrations initiales :

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

En reportant, on obtient :

$$\begin{cases} \text{en A} : pK_{s_1} = 4 - \log(0,1) = 4 + 1 \\ \text{en B} : pK_{s_2} = 6,8 - \log(0,1) = 6,8 + 1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} pK_{s_1} = 5 \\ pK_{s_2} = 7,8 \end{cases}$$

→ Réponse D



Il est bien sûr possible de travailler sur d'autres points d'équilibre que A et B. Toutefois, cela est déconseillé. En effet, ce sont les points anguleux qui donnent les résultats les plus précis, et ce pour deux raisons :

- 1) Les concentrations en ions Ca^{2+} et Pb^{2+} y sont directement fournies par l'énoncé, et ne nécessitent pas une lecture graphique, qui serait fatalement entachée d'erreur.
- 2) Les points A et B, situés à l'extrémité droite des portions hyperboliques des courbes, sont les états d'équilibre les moins dilués. Or la dilution, parce qu'elle est négligée, provoque, sur la détermination des pK_s , une erreur d'autant plus grande que l'on utilise un point situé vers la gauche du diagramme.



Ainsi, par exemple :

- en utilisant le point de la courbe ① de coordonnées (3,5 ; 40%), on trouve :

$$pK_{s_1} = 3,5 - \log\left(0,1 \times \frac{40}{100}\right) = 4,9$$

- en utilisant le point de la courbe ① de coordonnées (2,5 ; 10%), on trouve :

$$pK_{s_1} = 2,5 - \log\left(0,1 \times \frac{10}{100}\right) = 4,5$$

Plus la solution est diluée, plus $[Ca^{2+}]_{\text{éq}}$ est surestimé et pK_{s_1} sous estimé.

→ QCM 5 Précipitations compétitives

• Question 1 : réponse B

Calculons la masse molaire du chlorure d'argent :

$$M_{\text{AgCl}} = M(\text{Ag}) + M(\text{Cl}) = 108 + 35,5 = 143,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

Le nombre de moles de AgCl introduit dans le bécher vaut donc :

$$n_{\text{AgCl}_{\text{ini}}} = \frac{m_{\text{AgCl}_{\text{ini}}}}{M_{\text{AgCl}_{\text{ini}}}} = \frac{1,5}{143,5} = 1,045 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

L'équation bilan de la réaction de dissolution de AgCl dans l'eau s'écrit :



D'où le tableau d'avancement établi en nombre de moles :

En mol	AgCl	Ag ⁺	Cl ⁻
État initial	$1,045 \cdot 10^{-2}$	0	0
Équilibre	$1,045 \cdot 10^{-2} - x$	x	x

En reportant dans l'expression du produit de solubilité, on obtient :

$$K_{s_1} = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = \frac{x^2}{(250 \cdot 10^{-3})^2} = 10^{-9,7} = 2,00 \cdot 10^{-10}$$

Le nombre de moles d'ions Cl^- à l'équilibre vaut finalement :

$$n_{\text{Cl}^-} = x = 250 \cdot 10^{-3} \sqrt{2,00 \cdot 10^{-10}} = 3,53 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

→ Réponse **B**

Par ailleurs, le nombre de moles de AgCl solide à l'équilibre vaut :

$$n_{\text{AgCl}} = 1,045 \cdot 10^{-2} - 3,53 \cdot 10^{-6} \approx 1,045 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

• Question 2 : réponse **B**

L'équation bilan de la réaction est : $\text{AgCl} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI} + \text{Cl}^-$

La constante de cet équilibre vaut :

$$K = \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{éq}}}{[\text{I}^-]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{I}^-]_{\text{éq}}} = \frac{K_{s_1}}{K_{s_2}} = \frac{10^{-9,7}}{10^{-16,2}} = 10^{6,5} = 3,16 \cdot 10^6$$

→ Réponse **B**

• Question 3 : réponse **D**

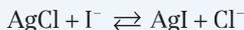
Les 250 mL de la solution d'iodure de potassium de concentration $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ apportent :

$$n_{\text{I}^-} = cV = 10^{-2} \times 250 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'ions I}^-$$

Dressons un inventaire, à l'état initial, des nombres de moles de chacune des espèces présentes dans le mélange réactionnel, excepté K^+ , ion spectateur (attention, ceci n'est pas un tableau d'avancement) :

En mol	AgCl	I^-	AgI	Cl^-	Ag^+
État initial	$1,045 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0	$3,53 \cdot 10^{-6}$	$3,53 \cdot 10^{-6}$

$n_{\text{Ag}^+_{\text{ini}}} \ll n_{\text{I}^-_{\text{ini}}}$ donc la réaction prépondérante, du point de vue des quantités de matière mises en jeu, est la redissolution du précipité AgCl au profit du précipité AgI (on parle de précipitations compétitives), selon la réaction d'équation bilan :



La constante de cet équilibre, calculée à la question précédente, vaut $K = 3,16 \cdot 10^6 \gg 1$, donc la réaction est quasi-totale :

$$n_{\text{AgI}_{\text{éq}}} = n_{\text{Cl}^-_{\text{éq}}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Calculons la masse molaire du iodure d'argent :

$$M_{\text{AgI}} = M(\text{Ag}) + M(\text{I}) = 108 + 127 = 235 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La masse de précipité d'iodure d'argent formé est donc :

$$m_{\text{AgI}} = n_{\text{AgI}_{\text{éq}}} \cdot M_{\text{AgI}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \times 235 = \mathbf{0,59 \text{ g}}$$

→ Réponse **D**

• Question 4 : réponse **C**

D'après la question précédente :

$$n_{\text{Cl}^-_{\text{éq}}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Donc, compte tenu que le mélange s'accompagne d'une dilution d'un facteur 2 :

$$[\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{Cl}^-_{\text{éq}}}}{2V} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{500 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La concentration finale en ions Ag^+ s'obtient à l'aide de l'écriture de K_{s_1} :

$$K_{s_1} = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = 10^{-9,7} = 2,00 \cdot 10^{-10}$$

donc :

$$[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_{s_1}}{[\text{Cl}^-]_{\text{éq}}} = \frac{2,00 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{4 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

→ Réponse **C**

• Question 5 : réponse A

La concentration finale en ions Γ^- s'obtient à l'aide de l'écriture de K_{s_2} :

$$K_{s_2} = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot [\Gamma^-]_{\text{éq}} = 10^{-16,2} = 6,31 \cdot 10^{-17}$$

donc :

$$[\Gamma^-]_{\text{éq}} = \frac{K_{s_2}}{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}} = \frac{6,31 \cdot 10^{-17}}{4 \cdot 10^{-8}} = \mathbf{1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}}$$

→ Réponse A

En guise de synthèse, dressons l'inventaire, à l'état final, des nombres de moles de chacune des espèces présentes dans le mélange réactionnel :

En mol	AgCl	Γ^-	AgI	Cl^-	Ag^+
État final	$7,95 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-8}$

Nous n'avons pas encore utilisé la loi de conservation de la masse, qui nous servira ici de vérification.

- Pour l'élément argent :

$$\begin{aligned} n_{\text{AgCl}_{\text{fin}}} + n_{\text{AgI}_{\text{fin}}} + n_{\text{Ag}^+_{\text{fin}}} &= 7,95 \cdot 10^{-3} + 2,5 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-8} \\ &= 1,045 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = n_{\text{AgCl}_{\text{ini}}} \end{aligned}$$

- Pour l'élément chlore :

$$n_{\text{AgCl}_{\text{fin}}} + n_{\text{Cl}^-_{\text{fin}}} = 7,95 \cdot 10^{-3} + 2,5 \cdot 10^{-3} = 1,045 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = n_{\text{AgCl}_{\text{ini}}}$$

- Pour l'élément iode :

$$n_{\text{AgI}_{\text{fin}}} + n_{\Gamma^-_{\text{fin}}} = 2,5 \cdot 10^{-3} + 7,9 \cdot 10^{-10} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = n_{\Gamma^-_{\text{ini}}}$$

Il y a bien conservation de la masse.

chapitre 7

Équilibres d'oxydoréduction

	énoncés	corrigés
• QCM 1 : Nombre d'oxydation	172	181
• QCM 2 : Formule de Nernst	174	189
• QCM 3 : Potentiel standard redox	176	198
• QCM 4 : Pile plomb-étain	177	206
• QCM 5 : Influence du pH	179	211

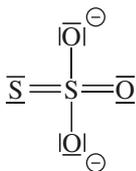
→ QCM 1 Nombre d'oxydation

• Question 1

- A** Le nombre d'oxydation d'un élément chimique dans une molécule est zéro.
- B** Le nombre d'oxydation de l'élément chlore dans la molécule Cl_2 est zéro.
- C** Le nombre d'oxydation d'un élément dans un ion monoatomique est égal à la valeur absolue de son nombre de charge électrique.
- D** Lorsqu'un élément s'oxyde, son nombre d'oxydation décroît algébriquement.

• Question 2

L'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a pour schéma de Lewis :



L'élément oxygène est plus électronégatif que l'élément soufre.

- A** Les deux oxygène simplement liés ont pour nombre d'oxydation $-I$.
- B** Les trois éléments oxygène ont pour nombre d'oxydation $-II$.
- C** Les deux éléments soufre ont pour nombre d'oxydation $+II$.
- D** Le soufre central a pour nombre d'oxydation $+IV$, et le soufre périphérique a pour nombre d'oxydation zéro.

• Question 3

Les deux espèces Mn^{2+} et MnO_4^- :

- A** forment un couple acide-base dont Mn^{2+} est l'acide.
- B** forment un couple acide-base dont Mn^{2+} est la base.
- C** forment un couple rédox dont Mn^{2+} est le réducteur.
- D** forment un couple rédox dont Mn^{2+} est l'oxydant.

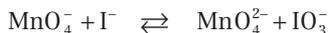
• Question 4

Les deux espèces $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} :

- A** forment un couple acide-base dont $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est l'acide.
- B** forment un couple acide-base dont $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est la base.
- C** forment un couple rédox dont $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est le réducteur.
- D** forment un couple rédox dont $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est l'oxydant.

• Question 5

Pour équilibrer, *en milieu basique*, l'équation bilan de réaction d'oxydoréduction suivante :



- A** il faut faire figurer H_2O comme réactif.
- B** il faut faire figurer H_3O^+ comme réactif.
- C** il faut faire figurer H_3O^+ comme produit.
- D** il faut faire figurer HO^- comme réactif.

• Question 6

Dans l'équation bilan de réaction d'oxydoréduction suivante, déjà équilibrée :



- A** seul l'élément iode voit son nombre d'oxydation varier.
- B** H_2O intervient en tant que réducteur.
- C** il s'échange 5 électrons.
- D** il s'échange 6 électrons.

→ QCM 2 Formule de Nernst

• Question 1

Le potentiel redox du couple $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ s'écrit :

- A** $E(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) + 0,06 \log\left([\text{Fe}^{2+}]^2\right)$
- B** $E(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) + 0,06 \log\left(\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$
- C** $E(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) + 0,03 \log([\text{Fe}^{2+}])$
- D** $E(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) + 0,03 \ln([\text{Fe}^{2+}])$

• Question 2

Le potentiel redox du couple $\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_{2(g)}$ s'écrit :

- A**
$$E(\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_{2(g)}) = E^0(\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_{2(g)}) + \frac{0,06}{14} \log \left(\frac{[\text{ClO}_4^-]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^{16} \cdot P_{\text{Cl}_2}} \right)$$
- B**
$$E(\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_{2(g)}) = E^0(\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_{2(g)}) + \frac{0,06}{14} \log \left(\frac{[\text{ClO}_4^-]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{16}}{P_{\text{Cl}_2}} \right)$$
- C**
$$E(\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_{2(g)}) = E^0(\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_{2(g)}) + \frac{0,06}{14} \log \left(\frac{[\text{ClO}_4^-]^2}{P_{\text{Cl}_2}} \right)$$
- D**
$$E(\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_{2(g)}) = E^0(\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_{2(g)}) - \frac{0,06}{14} \log \left(\frac{[\text{ClO}_4^-]^2}{P_{\text{Cl}_2}} \right) - 0,069 \text{ pH}$$

• Question 3

Le potentiel redox du couple $\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}$ s'écrit :

- A**
$$E(\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}) = E^0(\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}) - 0,06 \log([\text{Cl}^-])$$
- B**
$$E(\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}) = E^0(\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}) - 0,03 \log([\text{Cl}^-])$$
- C**
$$E(\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}) = E^0(\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}) + 0,03 \log([\text{Cl}^-]^2)$$
- D**
$$E(\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}) = E^0(\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)})$$

• Question 4

On note K_s le produit de solubilité du sulfate de plomb PbSO_4 .

À l'équilibre, le potentiel redox du couple $\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}$ s'écrit :

- A**
$$E(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) = E^0(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) - 0,03 \text{ p}K_s + 0,03 \log([\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}})$$
- B**
$$E(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) = E^0(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) + 0,03 \text{ p}K_s + 0,03 \log([\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}})$$
- C**
$$E(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) = E^0(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) - 0,03 \text{ p}K_s + 0,03 \log([\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}})$$
- D**
$$E(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) = E^0(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) + 0,03 \text{ p}K_s + 0,03 \log([\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}})$$

→ QCM 3 Potentiel standard redox

• Question 1

Exprimer le potentiel standard redox du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$ en fonction des potentiels standard redox des couples $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$.

A $E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}) = \frac{E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 2 E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe})}{3}$

B $E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}) = \frac{2 E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe})}{3}$

C $E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}) = \frac{E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe})}{2}$

D $E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}) = E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - 2 E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe})$

• Question 2

On donne les potentiels standard redox des couples $\text{HOCl} / \text{Cl}_{2(g)}$ et $\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}^-$:

$$E^0(\text{HOCl} / \text{Cl}_{2(g)}) = 1,63 \text{ V} \qquad E^0(\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$$

Calculer le potentiel standard redox du couple $\text{HOCl} / \text{Cl}^-$.

A $E^0(\text{HOCl} / \text{Cl}^-) = 2,99 \text{ V}$ **B** $E^0(\text{HOCl} / \text{Cl}^-) = 1,90 \text{ V}$

C $E^0(\text{HOCl} / \text{Cl}^-) = 1,495 \text{ V}$ **D** $E^0(\text{HOCl} / \text{Cl}^-) = 1,09 \text{ V}$

• Question 3

Exprimer le potentiel standard redox du couple $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ en fonction des potentiels standard redox des couples $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$.

A $E^0(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = -2 E^0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) + E^0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2)$

B $E^0(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = \frac{2 E^0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) + E^0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2)}{3}$

C $E^0(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 2 E^0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) - E^0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2)$

D $E^0(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = \frac{E^0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) + E^0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2)}{2}$

• Question 4

On donne les potentiels standard redox des couples $\text{In}^{3+} / \text{In}$ et In^+ / In :

$$E^0(\text{In}^{3+} / \text{In}) = -0,34 \text{ V}; \quad E^0(\text{In}^+ / \text{In}) = -0,14 \text{ V}$$

Calculer le potentiel standard redox du couple $\text{In}^{3+} / \text{In}^+$.

- | | | | |
|----------|---|----------|---|
| A | $E^0(\text{In}^{3+} / \text{In}^+) = -0,04 \text{ V}$ | B | $E^0(\text{In}^{3+} / \text{In}^+) = -0,58 \text{ V}$ |
| C | $E^0(\text{In}^{3+} / \text{In}^+) = -0,44 \text{ V}$ | D | $E^0(\text{In}^{3+} / \text{In}^+) = -0,29 \text{ V}$ |

• Question 5

Exprimer le potentiel standard redox du couple $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}$ en fonction du potentiel standard redox du couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et de la constante globale β_4 de formation du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

- | | |
|----------|--|
| A | $E^0([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) = 2 E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - 0,06 \log \beta_4$ |
| B | $E^0([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) = 2 E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + 0,06 \log \beta_4$ |
| C | $E^0([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + 0,03 \log \beta_4$ |
| D | $E^0([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - 0,03 \log \beta_4$ |

→ QCM 4 Pile plomb-étain

• Question 1

On réalise à 25°C une pile avec :

- un élément (1) constitué d'une électrode de plomb Pb plongeant dans une solution décimolaire d'ions Pb^{2+} ;
- un élément (2) constitué d'une électrode d'étain Sn plongeant dans une solution décimolaire d'ions Sn^{2+} ;
- un pont salin assurant la liaison électrolytique entre les deux éléments;

On donne les potentiels standard redox des couples $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$ et $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$:

$$E^0(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = -0,13 \text{ V}; \quad E^0(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$$

- A** L'électrode de plomb est le siège d'une oxydation.
- B** L'électrode de plomb est la cathode.
- C** Les potentiels redox initiaux des deux couples sont égaux aux potentiels standards redox.
- D** La force électromotrice initiale de la pile est nulle.

• Question 2

- A** L'électrode de plomb constitue le pôle négatif de la pile.
- B** Au cours du fonctionnement de la pile, la solution (1) se charge négativement.
- C** Au cours du fonctionnement de la pile, la solution (1) se charge positivement.
- D** Dans le pont salin, les anions migrent vers la solution (2).

• Question 3

Dans toute la suite, on considère la pile précédente avec une solution d'ions Pb^{2+} initialement centimolaire.

Calculer les potentiels redox initiaux des deux éléments.

- A** $E_{1_{\text{ini}}} = -0,16 \text{ V}$ et $E_{2_{\text{ini}}} = -0,17 \text{ V}$
- B** $E_{1_{\text{ini}}} = -0,19 \text{ V}$ et $E_{2_{\text{ini}}} = -0,17 \text{ V}$
- C** $E_{1_{\text{ini}}} = -0,10 \text{ V}$ et $E_{2_{\text{ini}}} = -0,17 \text{ V}$
- D** $E_{1_{\text{ini}}} = -0,07 \text{ V}$ et $E_{2_{\text{ini}}} = -0,17 \text{ V}$

• Question 4

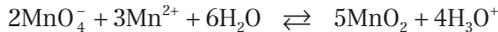
Donner l'expression de la constante d'équilibre K de la réaction d'oxydoréduction qui se produit dans la pile.

- A** $K = 10^{\frac{2(E_2^0 - E_1^0)}{0,06}}$
- B** $K = 10^{\frac{2(E_1^0 - E_2^0)}{0,06}}$
- C** $K = 10^{\frac{2(E_{2_{\text{ini}}} - E_{1_{\text{ini}}})}{0,06}}$
- D** $K = 10^{\frac{2(E_{1_{\text{ini}}} - E_{2_{\text{ini}}})}{0,06}}$

• Question 2

On mélange deux solutions, de même volume $V = 50,0$ mL et de même concentration $c = 0,100$ mol L⁻¹, l'une de sulfate de manganèse $\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ et l'autre de permanganate de potassium $\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$.

Il se produit la réaction d'oxydoréduction d'équation bilan, déjà équilibrée :



On donne les potentiels standard redox des couples $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ et $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$:

$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,70 \text{ V}$$

$$E^0(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$$

Au cours de cette réaction, il s'échange :

A 4 électrons.

B 5 électrons.

C 6 électrons.

D 8 électrons.

• Question 3

Calculer la constante d'équilibre K de cette réaction.

A $K = 10^{47}$

B $K = 10^6$

C $K = 10^{39}$

D $K = 10^{31}$

• Question 4

Dans le mélange réactionnel à l'équilibre, en supposant $\text{pH} = 1$, calculer les concentrations en ions MnO_4^- et Mn^{2+} .

A $[\text{MnO}_4^-]_{\text{éq}} = 1,67 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{éq}} = 7,11 \cdot 10^{-14}$ mol.L⁻¹

B $[\text{MnO}_4^-]_{\text{éq}} = 1,67 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{éq}} = 1,53 \cdot 10^{-16}$ mol.L⁻¹

C $[\text{MnO}_4^-]_{\text{éq}} = 3,33 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{éq}} = 9,65 \cdot 10^{-17}$ mol.L⁻¹

D $[\text{MnO}_4^-]_{\text{éq}} = 3,33 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{éq}} = 4,48 \cdot 10^{-14}$ mol.L⁻¹

• Question 5

Calculer le potentiel redox du mélange à l'équilibre.

A $E_{\text{éq}} = 1,23 \text{ V}$

B $E_{\text{éq}} = 1,58 \text{ V}$

C $E_{\text{éq}} = 1,50 \text{ V}$

D $E_{\text{éq}} = 1,70 \text{ V}$

→ QCM 1 Nombre d'oxydation

• Question 1 : réponse B

Nombre d'oxydation et charge d'un édifice chimique

La somme algébrique des nombres d'oxydation de tous les éléments constituant un édifice chimique est égal au nombre de charge électrique de l'édifice.

Par exemple, pour l'ion sulfate SO_4^{2-} :

$$\text{n.o.}(\text{S}) + 4 \text{n.o.}(\text{O}) = +\text{VI} + 4 \times (-\text{II}) = -2$$

NON

La somme algébrique des nombres d'oxydation de tous les éléments constituant une molécule vaut donc zéro, mais cela ne signifie pas pour autant que les nombres d'oxydation des éléments qui la constituent valent zéro. Ainsi, dans le cas de la molécule de chlorure d'hydrogène HCl :

$$\text{n.o.}(\text{H}) + \text{n.o.}(\text{Cl}) = 0 \quad \text{mais} \quad \text{n.o.}(\text{H}) = +\text{I} \quad \text{et} \quad \text{n.o.}(\text{Cl}) = -\text{I}.$$

La réponse A est donc fausse

Par ailleurs, dans le cas d'un ion monoatomique, constitué d'un seul élément chimique, le nombre d'oxydation de cet élément est égal au nombre de charge de l'ion, et non pas à sa valeur absolue. Ainsi, dans le cas de l'ion chlorure Cl^- :

$$\text{n.o.}(\text{Cl}) = -\text{I} = \underbrace{-1}_{\substack{\text{nombre de charge} \\ \text{électrique de l'ion}}}$$

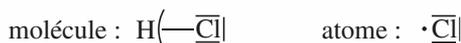
La réponse A est donc fausse

Détermination du n.o. d'un élément dans un édifice polyatomique

Lorsque, dans un édifice polyatomique, deux éléments sont liés par une liaison de covalence, les électrons de la liaison sont, pour la détermination du nombre d'oxydation, arbitrairement attribués en totalité à l'élément **le plus électronégatif**. Le nombre d'oxydation de l'élément est alors égal à son **nombre de charge fictif**, obtenu en

comparant le nombre d'électrons qui lui sont ainsi attribués et le nombre d'électrons de valence qui figurent sur son **schéma de Lewis atomique**.

Dans l'exemple de la molécule de chlorure d'hydrogène, l'élément chlore, plus électronégatif que l'élément hydrogène, se voit ainsi attribuer 8 électrons, alors que son schéma de Lewis atomique n'en comporte que 7. Donc $n.o.(Cl) = -I$.



La molécule Cl_2 étant homoatomique, c'est-à-dire constituée d'un seul type d'élément, les deux chlore, de même électronégativité, se partagent le doublet de liaison à 50%-50%. Chaque chlore se voit alors attribuer 7 électrons, comme sur son schéma de Lewis atomique, et **n.o. (Cl) = 0** : la réponse B est bonne.

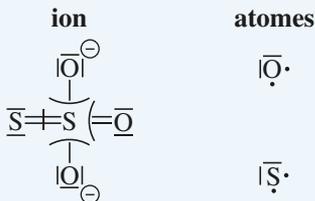


Enfin, lorsqu'un élément s'oxyde, il cède un ou plusieurs électrons au milieu extérieur. Donc, son nombre d'oxydation croît algébriquement : la réponse D est fausse.

→ Réponse **B**

• Question 2 : réponses **B et D**

On applique la règle énoncée à la question précédente concernant la détermination du n.o. d'un élément dans un édifice polyatomique. L'élément oxygène étant plus électronégatif que l'élément soufre, l'attribution des doublets électroniques de liaison se fait selon le schéma ci-dessous.



- Les trois éléments oxygène se voient attribuer chacun 8 électrons, alors que leur schéma de Lewis atomique n'en comporte que 6. Donc **n.o.(O) = -II**.
- Le soufre central se voit attribuer la moitié des deux doublets électroniques qui le lient au soufre périphérique, soit 2 électrons, alors que son schéma de Lewis atomique en comporte 6. Donc **n.o.(S_{central}) = +IV**.

- Le soufre périphérique se voit attribuer ses deux doublets libres et la moitié des deux doublets qui le lient au soufre central, soit un total de 6 électrons, et son schéma de Lewis atomique en comporte 6. Donc $n.o.(S_{\text{périphérique}}) = 0$.

→ Réponses **B et D**

Attention : les charges localisées qui apparaissent sur le schéma de Lewis de l'ion $S_2O_3^{2-}$ ne doivent pas être prises en compte pour la détermination du n.o. des deux oxygène simplement liés. Elles sont déterminées par comparaison avec les schémas de Lewis atomiques, après partage 50 %-50 % des doublets de liaison, sans considération des électronégativités des éléments.



• Question 3 : réponse **C**

On utilise les règles énoncées à la question 1.

- L'ion Mn^{2+} étant monoatomique, le nombre d'oxydation de l'élément manganèse dans l'ion Mn^{2+} est égal au nombre de charge électrique de l'ion :

$$n.o.(Mn) = + II$$

- La détermination du nombre d'oxydation de l'élément manganèse dans l'ion MnO_4^- ne nécessite pas la connaissance du schéma de Lewis de l'ion, ni de l'électronégativité du manganèse.

Électronégativité d'un élément chimique

Dans la classification périodique des éléments, l'électronégativité **croît** de la gauche vers la droite dans une période, et du bas vers le haut dans une colonne.

L'électronégativité des gaz nobles (dernière colonne) n'est pas définie : ceux-ci étant chimiquement stables, ils sont indifférents vis-à-vis des électrons.

Dans la plupart des **composés oxygénés**, l'élément **oxygène** est lié à des éléments moins électronégatifs que lui, donc $n.o.(O) = -II$. Les exceptions concernent les cas où l'élément oxygène est lié à lui-même (O_2 , eau oxygénée H_2O_2), ou au fluor, plus électronégatif que lui (fluorure d'oxygène OF_2).

Dans la plupart des **composés hydrogénés**, l'élément **hydrogène** est lié à des éléments plus électronégatifs que lui, donc $n.o.(H) = + I$. Les exceptions concernent les cas où l'élément hydrogène est lié à lui-même (H_2), ou à des alcalins (première colonne), moins électronégatifs que lui (hydrures métalliques LiH , NaH ...).

L'élément manganèse, métal de transition situé vers le milieu de la classification périodique, est assurément moins électronégatif que l'élément oxygène. Donc, dans l'ion MnO_4^- , $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$.

Par ailleurs, la somme algébrique des nombres d'oxydation de tous les éléments constituant l'ion MnO_4^- est égal au nombre de charge électrique de l'ion :

$$\text{n.o.}(\text{Mn}) + 4 \text{n.o.}(\text{O}) = -\text{I}$$

$$\text{n.o.}(\text{Mn}) = -\text{I} - 4 \text{n.o.}(\text{O}) = -\text{I} - 4(-\text{II}) = +\text{VII}$$

Dans les espèces Mn^{2+} et MnO_4^- , les n.o. de l'élément manganèse diffèrent. Mn^{2+} et MnO_4^- forment donc un **couple redox**.

L'oxydant est l'espèce dont le n.o. du manganèse est algébriquement le plus élevé. MnO_4^- est donc l'oxydant, et **Mn^{2+} est le réducteur**.

→ Réponse **C**



Les charges globales des ions Mn^{2+} et MnO_4^- ne permettent pas d'identifier les formes oxydante et réductrice. Seule la détermination des n.o. permet de conclure.

• Question 4 : réponse **A**

On procède comme à la question précédente.

L'élément chrome, métal de transition situé vers le milieu de la classification périodique, est assurément moins électronégatif que l'élément oxygène. Donc, dans les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} , $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$.

Par ailleurs, la somme algébrique des nombres d'oxydation de tous les éléments constituant un ion polyatomique est égal au nombre de charge électrique de l'ion.

- Concernant l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

$$2 \text{n.o.}(\text{Cr}) + 7 \text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$$

$$2 \text{n.o.}(\text{Cr}) = -\text{II} - 7 \text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II} - 7(-\text{II}) = +\text{XII}$$

$$\text{n.o.}(\text{Cr}) = +\text{VI}$$

- Concernant l'ion CrO_4^{2-} :

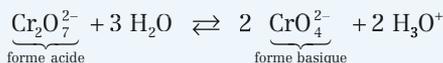
$$\text{n.o.}(\text{Cr}) + 4 \text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$$

$$\text{n.o.}(\text{Cr}) = -\text{II} - 4 \text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II} - 4(-\text{II}) = +\text{VI}$$



Dans les espèces $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} , le n.o. de l'élément chrome n'est pas modifié. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} ne forment donc pas un couple redox : Les réponses C et D sont fausses.

L'équation bilan équilibrée de la réaction faisant intervenir $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , H_2O et H_3O^+ , est la suivante :



Donc, les espèces $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} forment un **couple acide-base dont $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est la forme acide.**

→ Réponse **A**

• Question 5 : réponse **D**

Méthode générale d'équilibrage de l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction

• Étape 1 :

Déterminer les n.o. de tous les éléments.

Une réaction d'oxydoréduction met en jeu deux couples redox. Deux éléments voient donc leur n.o. varier : l'un le voit augmenter, l'autre le voit diminuer.

Assurer la conservation de la matière pour les deux éléments qui voient leur n.o. varier.

• Étape 2 :

Déterminer les coefficients stoechiométriques les plus simples pour lesquels la somme algébrique des variations de n.o. affectées de ces coefficients est nulle (cela revient à rechercher le PPCM des valeurs absolues des deux variations de n.o.).

• Étape 3 :

Équilibrer les charges en faisant intervenir, selon la spécification de l'énoncé, les ions H_3O^+ en milieu acide, ou les ions HO^- en milieu basique.

• Étape 4 :

Assurer la conservation de la matière pour les éléments hydrogène et oxygène, en faisant intervenir le solvant H_2O comme réactif ou produit.



Lorsque les espèces des deux couples redox sont sous forme d'atome ou d'ion monoatomique, la procédure est triviale et ne nécessite pas d'être décomposée en étapes. En revanche, dans le cas d'édifices polyatomiques, l'étudiant(e) qui ne procède pas avec ordre et méthode peut gaspiller un temps précieux à jouer à la devinette avec les coefficients stoechiométriques, et ceci sans être assuré(e) de parvenir au résultat !

Il n'est pas nécessaire de déterminer les demi équations électroniques propres à chaque couple redox pour obtenir l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction. Néanmoins, et à titre indicatif, on en détaille ci-dessous la méthode.

Méthode générale d'équilibrage d'une demi équation électronique redox

• *Étape 1 :*

Déterminer les n.o. de tous les éléments.

Assurer la conservation de la matière pour le seul élément qui voit son n.o. varier.

• *Étape 2 :*

Déterminer le nombre d'électrons qui permet de compenser la variation de n.o. affectée de la multiplicité de l'élément.

• *Étape 3 :*

Équilibrer les charges en faisant intervenir, selon la spécification de l'énoncé, les ions H_3O^+ en milieu acide, ou les ions HO^- en milieu basique.

• *Étape 4 :*

Assurer la conservation de la matière pour les éléments hydrogène et oxygène, en faisant intervenir le solvant H_2O comme réactif ou produit.

Équilibrons, en milieu basique, l'équation bilan de réaction d'oxydoréduction :



Étape 1 :

- L'élément oxygène est plus électronégatif que les éléments manganèse et iode. Donc, dans les trois ions oxygénés intervenant dans la réaction, n.o.(O) = -II.
- Comme il a été établi à la question 3, dans l'ion MnO_4^- , n.o.(Mn) = +VII.
- La somme algébrique des n.o. de tous les éléments constituant l'ion MnO_4^{2-} est égal au nombre de charge électrique de l'ion :

$$\text{n.o.}(\text{Mn}) + 4 \text{ n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$$

Donc, dans l'ion MnO_4^{2-} :

$$\text{n.o.}(\text{Mn}) = -\text{II} - 4 \text{ n.o.}(\text{O}) = -\text{II} - 4(-\text{II}) = +\text{VI}$$

- Le nombre d'oxydation de l'élément iode dans l'ion monoatomique I^- est égal au nombre de charge électrique de l'ion :

$$\text{n.o.}(\text{I}) = -\text{I}$$

- La somme algébrique des n.o. de tous les éléments constituant l'ion IO_3^- est égal au nombre de charge électrique de l'ion :

$$\text{n.o.}(\text{I}) + 3\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{I}$$

Donc, dans l'ion IO_3^- :

$$\text{n.o.}(\text{I}) = -\text{I} - 3\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{I} - 3(-\text{II}) = +\text{V}$$

Les deux éléments qui voient leur n.o. varier sont le **manganèse** et l'**iode**. Leurs variations algébriques de n.o. valent respectivement :

$$\Delta\text{n.o.}(\text{Mn}) = +\text{VI} - (+\text{VII}) = -\text{I} \quad \text{et} \quad \Delta\text{n.o.}(\text{I}) = +\text{V} - (-\text{I}) = +\text{VI}$$

La conservation de la matière pour les éléments manganèse et iode est déjà assurée.

Étape 2 :

$$\text{ppcm}(|\Delta\text{n.o.}(\text{Mn})|, |\Delta\text{n.o.}(\text{I})|) = \text{ppcm}(1, 6) = 6$$

Au cours de cette réaction, il s'échange donc **6 électrons**. Pour obtenir ce résultat, autrement dit assurer la condition $\sum_i \Delta\text{n.o.}_i = 0$, il faut multiplier par 6 la quantité d'élément manganèse, soit :



Étape 3 :

En milieu basique, on fait intervenir l'**anion hydroxyde** HO^- .

À l'issue de l'étape 2, l'équation fait apparaître un déficit de charge négative dans le membre de gauche (7^-) par rapport au membre de droite (13^-). Pour équilibrer les charges, il faut donc placer $13 - 7 = 6$ ions HO^- côté **réactifs** :



Étape 4 :

L'absence d'élément hydrogène dans le membre de droite oblige à faire intervenir le solvant H_2O comme **produit**, d'où l'équation bilan définitive :



La conservation de la matière pour l'élément hydrogène coïncide toujours avec la conservation de la matière pour l'élément oxygène, ce qui constitue en outre une bonne vérification.

→ Réponse **D**

• Question 6 : réponses **A et C**

Soit l'équation bilan :



Reprenons tout ou partie de la procédure utilisée à la question précédente, non pas dans le but d'équilibrer l'équation bilan, puisque cela est déjà réalisé, mais de façon à valider ou infirmer les propositions de l'énoncé.

Étape 1 :

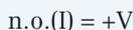
- Les éléments oxygène et hydrogène sont à leurs nombres d'oxydation habituels, à savoir :



On est d'ores et déjà en mesure d'affirmer que ni H_3O^+ ni H_2O , espèces constituées uniquement d'oxygène et d'hydrogène, dont les n.o. ne varient pas, ne jouent ici le rôle d'oxydant ou de réducteur : la réponse B est fausse.

- Comme il a été établi à la question précédente :

– dans l'ion IO_3^- :



– Dans l'ion I^- :



Dans le diiode, moléculaire (donc globalement électriquement neutre) et homoatomique (constitué de deux éléments de même électronégativité) :

$$n.o.(I) = 0$$

Par conséquent, **seul l'élément iode voit son nombre d'oxydation varier** : la réponse A est bonne.

Arrêtons-nous un instant sur ce résultat surprenant. Toute réaction d'oxydoréduction met en jeu deux couples redox, donc on s'attend à ce que deux éléments voient leur n.o. varier : l'un dans le sens d'une augmentation, l'autre dans le sens d'une diminution. C'est bien ce qui se produit ici, mais l'originalité de cette réaction réside dans le fait que les deux couples redox qu'elle met en jeu font intervenir le même élément iode.



- Le couple IO_3^-/I_2 pour lequel, dans le sens de la réaction :

$$\Delta n.o.(I) = -5$$

- Le couple I_2/I^- pour lequel, dans le sens de la réaction :

$$\Delta n.o.(I) = +1$$

Étape 2 :

$$\text{ppcm}(1, 5) = 5$$

Au cours de cette réaction, il s'échange donc **5 électrons** : la réponse C est bonne.

→ Réponses **A et C**



Le coefficient de H_3O^+ figurant dans l'équation bilan (6 en l'occurrence) n'est pas du tout un indicateur du nombre d'électrons échangés au cours de la réaction : la réponse D est fausse.

→ QCM 2 Formule de Nernst

- **Question 1 : réponse C**

Formule de Nernst

Le potentiel redox du couple ox/red à la température T s'écrit :

$$E(\text{ox/red}) = E^0(\text{ox/red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\frac{O}{R}\right)$$

- E et E^0 s'expriment en volt (V).
- $E^0(\text{ox} / \text{red})$ désigne le **potentiel standard redox** du couple à la température T .
- R désigne la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- T désigne la température thermodynamique (ou température absolue) exprimée en Kelvin (K).
- n désigne le nombre d'électrons échangés dans l'écriture équilibrée de la demi-équation électronique du couple.
- \mathcal{F} désigne la charge d'une mole de charges élémentaires :

$$\mathcal{F} = N_A \cdot e = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1} = 1 \text{ Faraday}$$

- O désigne le produit des **activités** de **toutes les espèces** figurant dans le même membre que l'**oxydant**, chacune élevée à la puissance de son coefficient stoechiométrique.
- R désigne le produit des **activités** de **toutes les espèces** figurant dans le même membre que le **réducteur**, chacune élevée à la puissance de son coefficient stoechiométrique.
- L'activité d'un **solvant** ou d'un **solide** est égale à 1,
- L'activité d'un **gaz** est égale à sa pression partielle, exprimée en bar,
- L'activité d'un **soluté** (espèce en solution dans le solvant) est égale à sa concentration.

La relation entre logarithmes népérien et décimal permet d'écrire :

$$E(\text{ox} / \text{red}) = E^0(\text{ox} / \text{red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln 10 \cdot \log\left(\frac{O}{R}\right)$$

À la température ordinaire de 25°C, soit 298 K :

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 \approx 0,06$$

d'où la forme la plus utilisée de la formule de Nernst :

$$E(\text{ox} / \text{red}) = E^0(\text{ox} / \text{red}) + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{O}{R}\right)$$

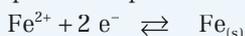


Pour déterminer le potentiel redox d'un couple, il faut donc écrire la demi-équation électronique associée à ce couple.

Si on inverse le sens d'écriture d'une demi-équation électronique, la formule de Nernst est inchangée, l'oxydant figurant toujours au numérateur.

Si on multiplie une demi-équation électronique par un entier p , la formule de Nernst est inchangée, puisque le facteur pré-logarithmique est divisé par p mais que, dans le logarithme, les puissances des activités sont toutes multipliées par p .

La demi-équation électronique du couple $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ s'écrit :



D'où l'expression du potentiel redox du couple $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$:

$$E(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}}} \right)$$

$$E(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) + 0,03 \log ([\text{Fe}^{2+}])$$

→ Réponse **C**

• Question 2 : réponse **B**

Le potentiel redox du couple $\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_{2(\text{g})}$ se déduit de l'écriture de la demi-équation électronique associée à ce couple. Pour la déterminer, on utilise la procédure décrite à la question 5 du QCM 1.

Étape 1 :

On détermine les n.o. de tous les éléments.

- Dans l'ion ClO_4^- , l'élément oxygène, plus électronégatif que l'élément chlore, est à son nombre d'oxydation habituel, à savoir :

$$\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$$

- La somme algébrique des n.o. de tous les éléments constituant l'ion ClO_4^- est égal au nombre de charge électrique de l'ion :

$$\text{n.o.}(\text{Cl}) + 4\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{I}$$

Donc, dans l'ion ClO_4^- :

$$\text{n.o.}(\text{Cl}) = -\text{I} - 4\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{I} - 4(-\text{II}) = +\text{VII}$$

- Dans le dichlore, moléculaire (donc globalement électriquement neutre) et homoatomique (constitué de deux éléments de même électronégativité) :

$$\text{n.o.}(\text{Cl}) = 0$$

Après avoir assuré la conservation de la matière pour l'élément chlore, le seul élément à voir son n.o. varier, on obtient la demi-équation électronique provisoire :



Étape 2 :

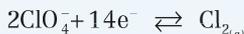
La variation de n.o. de l'élément chlore est :

$$\Delta \text{n.o.}(\text{Cl}) = 0 - (+\text{VII}) = -\text{VII}$$

Le nombre d'électrons qui permet de compenser la variation de n.o. affectée de la multiplicité de l'élément est :

$$2 \times 7 = 14$$

La demi-équation électronique devient alors :



On attire l'attention sur le fait que celui ou celle qui voudrait utiliser les électrons pour équilibrer les charges serait tenté de placer 2 électrons du côté des produits, au lieu de 14 du côté des réactifs. D'où la nécessité de bien connaître la procédure, et de la suivre scrupuleusement.

Étape 3 :

Le bilan des charges fait apparaître un excès de 16 charges négatives du côté des réactifs. En l'absence de spécification de l'énoncé, on supposera le milieu acide, et on assurera l'équilibre des charges en faisant intervenir 16 H_3O^+ du côté des réactifs. La demi-équation électronique s'étoffe donc pour donner :



Étape 4 :

La conservation de la matière est simultanément assurée pour les éléments hydrogène et oxygène si on fait intervenir $24\text{H}_2\text{O}$ du côté des produits. D'où la demi-équation électronique définitive :



Le potentiel redox du couple $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_{2(g)}$ s'écrit alors, conformément à la loi de Nernst :

$$E(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_{2(g)}) = E^0(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_{2(g)}) + \frac{0,06}{14} \log \left(\frac{(a_{\text{ClO}_4^-})^2 \cdot (a_{\text{H}_3\text{O}^+})^{16}}{(a_{\text{Cl}_{2(g)}}) \cdot \underbrace{(a_{\text{H}_2\text{O}})}_{=1}} \right)$$

$$E(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_{2(g)}) = E^0(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_{2(g)}) + \frac{0,06}{14} \log \left(\frac{[\text{ClO}_4^-]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{16}}{P_{\text{Cl}_2}} \right)$$

→ Réponse **B**



On peut aussi faire apparaître le pH, par transformation du logarithme d'un produit en somme de logarithmes :

$$E(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_{2(g)}) = E^0(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_{2(g)}) + \frac{0,06}{14} \log \left(\frac{[\text{ClO}_4^-]^2}{P_{\text{Cl}_2}} \right) + \frac{0,06}{14} \log ([\text{H}_3\text{O}^+]^{16})$$

$$E(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_{2(g)}) = E^0(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_{2(g)}) + \frac{0,06}{14} \log \left(\frac{[\text{ClO}_4^-]^2}{P_{\text{Cl}_2}} \right) + \frac{0,06 \times 16}{14} \log ([\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$E(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_{2(g)}) = E^0(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_{2(g)}) + \frac{0,06}{14} \log \left(\frac{[\text{ClO}_4^-]^2}{P_{\text{Cl}_2}} \right) + 0,069 \log ([\text{H}_3\text{O}^+])$$

-pH

$$E(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_{2(g)}) = E^0(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_{2(g)}) + \frac{0,06}{14} \log \left(\frac{[\text{ClO}_4^-]^2}{P_{\text{Cl}_2}} \right) - 0,069\text{pH}$$

La réponse D est donc fausse.



Il est fondamental de réaliser que le fait de diviser par deux tous les coefficients stoechiométriques de la demi-équation électronique :



ne modifie pas l'expression du potentiel redox du couple :

$$E(\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_{2(g)}) = E^0(\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_{2(g)}) + \frac{0,06}{7} \log \left\{ \frac{[\text{ClO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{(\text{P}_{\text{Cl}_2})^{1/2}} \right\}$$

$$E(\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_{2(g)}) = E^0(\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_{2(g)}) + \frac{0,06}{7} \log \left[\left(\frac{[\text{ClO}_4^-]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{16}}{\text{P}_{\text{Cl}_2}} \right)^{1/2} \right]$$

Finalement, on retrouve bien :

$$E(\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_{2(g)}) = E^0(\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_{2(g)}) + \frac{0,06}{14} \log \left\{ \frac{[\text{ClO}_4^-]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{16}}{\text{P}_{\text{Cl}_2}} \right\}$$

• Question 3 : réponse **A**

On procède comme à la question précédente.

Étape 1 :

On détermine les n.o. de tous les éléments.

- L'élément chlore, situé vers le haut et la droite de la classification périodique des éléments, est plus électronégatif que l'élément mercure situé vers le milieu. Dans le chlorure mercurique $\text{HgCl}_{2(s)}$, il s'entoure donc de huit électrons de valence, au lieu de sept à l'état atomique, et :

$$\text{n.o.}(\text{Cl}) = -1$$

- La somme algébrique des n.o. de tous les éléments constituant $\text{HgCl}_{2(s)}$ vaut zéro :

$$\text{n.o.}(\text{Hg}) + 2\text{n.o.}(\text{Cl}) = 0$$

Donc, dans $\text{HgCl}_{2(s)}$:

$$\text{n.o.}(\text{Hg}) = -2\text{n.o.}(\text{Cl}) = -2(-1) = +1$$

- Dans le mercure atomique $\text{Hg}_{(l)}$:

$$\text{n.o.}(\text{Hg}) = 0$$

La conservation de la matière pour l'élément mercure est déjà réalisée. Pour assurer la conservation de la matière pour l'élément chlore, il est nécessaire d'introduire une **nouvelle espèce chimique** contenant cet élément, puisque celui-ci ne figure pas dans la formule chimique du réducteur $\text{Hg}_{(l)}$. Ce faisant, il faut respecter deux règles :

- 1) dans la mesure du possible, cette nouvelle espèce ne doit contenir **que** l'élément chlore. Il peut s'agir par exemple des espèces Cl^- ou Cl_2 .
- 2) il est impératif que l'élément chlore conserve dans cette nouvelle espèce **le même nombre d'oxydation** que dans $\text{HgCl}_{2(s)}$, à savoir $-I$, car seul l'élément mercure voit son n.o. varier dans le couple $\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}$. L'espèce Cl_2 ne peut donc pas convenir, tandis que l'espèce Cl^- peut être retenue.

On obtient alors la demi-équation électronique provisoire :



Étape 2 :

La variation de n.o. de l'élément mercure est :

$$\Delta \text{n.o.}(\text{Hg}) = 0 - (+II) = -II$$

Le nombre d'électrons qui permet de compenser la variation de n.o. affectée de la multiplicité de l'élément est :

$$1 \times 2 = 2$$

La demi-équation électronique s'écrit donc :



À ce stade, on constate que la demi-équation électronique est déjà équilibrée, à la fois du point de vue de la matière que du point de vue des charges. On stoppe donc la procédure : les étapes 3 et 4 n'ont plus de raison d'être.

Le potentiel redox du couple $\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}$ s'écrit alors, conformément à la loi de Nernst :

$$E\left(\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}\right) = E^0\left(\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}\right) + 0,03 \log \left(\frac{\overbrace{a_{\text{HgCl}_{2(s)}}}^{\equiv 1}}{\left(a_{\text{Cl}^-}\right)^2 \cdot \underbrace{\left(a_{\text{Hg}_{(l)}}\right)}_{\equiv 1}} \right)$$

$$E(\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}) = E^0(\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}) + 0,03 \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

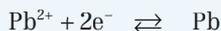
$$E(\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}) = E^0(\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}) - 0,03 \log([\text{Cl}^-]^2)$$

$$E(\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}) = E^0(\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}) - 0,06 \log([\text{Cl}^-])$$

→ Réponse **A**

• Question 4 : réponse **D**

La demi-équation électronique relative au couple $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$ s'obtient sans difficulté :



Celle relative au couple $\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}$ se déduit aisément de la précédente, en faisant intervenir l'espèce SO_4^{2-} du côté des réactifs comme du côté des produits. Elle ne nécessite pas de décliner la procédure utilisée dans les questions précédentes :



À l'équilibre, le potentiel redox du couple $\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}$ s'écrit alors, d'après la loi de Nernst :

$$E(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) = E^0(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) + 0,03 \log \left(\frac{\overbrace{a_{\text{PbSO}_{4(s)}}}^{\approx 1}}{\left(\underbrace{a_{\text{Pb}}}_{\approx 1} \right) \cdot \left(a_{\text{SO}_4^{2-}} \right)_{\text{éq}}} \right)$$

$$E(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) = E^0(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) + 0,03 \log \left(\frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}}} \right)$$

Pour obtenir une expression du potentiel redox en fonction de pK_s , il faut faire apparaître le produit de solubilité K_s dans le logarithme. On peut écrire :

$$E(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) = E^0(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) + 0,03 \log \left(\frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}}} \right)$$

Or, l'équation bilan de la réaction de mise en solution du sulfate de plomb dans l'eau s'écrit :



D'où l'expression du produit de solubilité du sulfate de plomb :

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}}$$

En reportant dans l'expression du potentiel redox du couple $\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}$, on obtient :

$$E(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) = E^0(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) + 0,03 \log \left(\frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}}{K_s} \right)$$

$$E(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) = E^0(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) - 0,03 \underbrace{\log K_s}_{-\text{p}K_s} + 0,03 \log([\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}})$$

$$E(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) = E^0(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) + 0,03 \text{p}K_s + 0,03 \log([\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}})$$

→ Réponse **D**



La demi-équation électronique relative au couple $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$ est :



Le potentiel redox du couple $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$ s'écrit donc, d'après la loi de Nernst :

$$E(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = E^0(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) + 0,03 \log([\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}})$$

À l'équilibre, les potentiels redox des couples $\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}$ et $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$ sont égaux :

$$E(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) = E(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb})$$

Donc : $E(\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}) = E^0(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) + 0,03 \log([\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}})$. Les réponses A et B sont fausses.

→ QCM 3 Potentiel standard redox

• Question 1 : réponse **A**

- La demi-équation électronique relative au couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ s'écrit :



On en déduit, à l'aide de la loi de Nernst, le potentiel redox du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

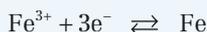
- La demi-équation électronique relative au couple redox Fe^{2+}/Fe s'écrit :



On en déduit, à l'aide de la loi de Nernst, le potentiel redox du couple Fe^{2+}/Fe :

$$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0,03 \log ([\text{Fe}^{2+}])$$

- La demi-équation électronique relative au couple redox Fe^{3+}/Fe s'écrit :



On en déduit, à l'aide de la loi de Nernst, le potentiel redox du couple Fe^{3+}/Fe :

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) + 0,02 \log ([\text{Fe}^{3+}])$$

Potentiel redox d'un système en équilibre

Lorsqu'un système électrochimique (solution ou pile) est **en équilibre**, c'est-à-dire lorsque les concentrations des différentes espèces n'évoluent plus, les potentiels redox de tous les couples redox présents dans le système sont **égaux**.

C'est en particulier le cas d'une pile usée : sa f.e.m. est nulle, elle ne peut plus débiter de courant électrique, et n'est plus le siège d'aucune réaction d'oxydoréduction.

Utilisons cette propriété pour établir la relation entre les potentiels standard redox des trois couples. À l'équilibre, les trois potentiels redox sont égaux :

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

Ce qui permet en particulier d'écrire :

$$3E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 2E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

Dans cette équation, que nous justifierons en fin de question, remplaçons chaque potentiel redox par son expression établie plus haut :

$$\begin{aligned} 3E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) + 0,06 \log\left([\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}\right) &= \\ E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}}\right) + 2E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0,06 \log([\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}) &= \\ 3E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) + 0,06 \log([\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}) &= \\ E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}}\right) + 2E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) &= \end{aligned}$$

Soit, après simplification :

$$3E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 2E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

Finalement :

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = \frac{E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 2E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}{3}$$

→ Réponse **A**

La résolution de ce type de question est un grand classique. Elle repose sur l'égalité de tous les potentiels redox à l'équilibre, et consiste à déterminer les coefficients de la combinaison linéaire des potentiels qui permet de faire disparaître tous les logarithmes. La solution étant unique, la méthode est infaillible.



• Question 2 : réponse **C**

- Pour obtenir la demi-équation électronique relative au couple redox $\text{HOCl}/\text{Cl}_{2(g)}$, il faut appliquer la procédure détaillée à la question 5 du QCM 1.

Étape 1 :

On détermine les n.o. de tous les éléments.

- Dans l'espèce HOCl , les éléments oxygène et hydrogène sont à leurs nombres d'oxydation habituels, à savoir :

$$\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II} \quad \text{et} \quad \text{n.o.}(\text{H}) = +\text{I}$$

- La somme algébrique des n.o. de tous les éléments constituant l'espèce HOCl est égale à zéro :

$$\text{n.o.}(\text{H}) + \text{n.o.}(\text{O}) + \text{n.o.}(\text{Cl}) = 0$$

Donc, dans l'espèce HOCl :

$$\text{n.o.}(\text{Cl}) = -\text{n.o.}(\text{H}) - \text{n.o.}(\text{O}) = -(+1) - (-II) = +I$$

- Dans le dichlore, moléculaire et homoatomique :

$$\text{n.o.}(\text{Cl}) = 0$$

Après avoir assuré la conservation de la matière pour l'élément chlore, le seul élément à voir son n.o. varier, on obtient la demi-équation électronique provisoire :



Étape 2 :

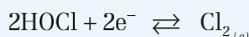
La variation de n.o. de l'élément chlore est :

$$\Delta \text{n.o.}(\text{Cl}) = 0 - (+I) = -I$$

Le nombre d'électrons qui permet de compenser la variation de n.o. affectée de la multiplicité de l'élément est :

$$2 \times 1 = 2$$

La demi-équation électronique devient alors :



Étape 3 :

Le bilan des charges fait apparaître un excès de 2 charges négatives du côté des réactifs. En l'absence de spécification de l'énoncé, on supposera le milieu acide, et on assurera l'équilibre des charges en faisant intervenir $2\text{H}_3\text{O}^+$ du côté des réactifs. La demi-équation électronique s'étoffe donc pour donner :



Étape 4 :

La conservation de la matière est simultanément assurée pour les éléments hydrogène et oxygène si on fait intervenir $4\text{H}_2\text{O}$ du côté des produits. D'où la demi-équation électronique définitive :



On en déduit, à l'aide de la loi de Nernst, le potentiel redox du couple $\text{HOCl}/\text{Cl}_{2(g)}$:

$$E(\text{HOCl}/\text{Cl}_{2(g)}) = E^0(\text{HOCl}/\text{Cl}_{2(g)}) + 0,03 \log \left(\frac{[\text{HOCl}]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{P_{\text{Cl}_2}} \right)$$

• La demi-équation électronique relative au couple redox $\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-$ s'écrit :



On en déduit, à l'aide de la loi de Nernst, le potentiel redox du couple $\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-$:

$$E(\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-) = E^0(\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-) + 0,03 \log \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

• La demi-équation électronique relative au couple redox HOCl/Cl^- s'écrit :



On en déduit, à l'aide de la loi de Nernst, le potentiel redox du couple HOCl/Cl^- :

$$E(\text{HOCl}/\text{Cl}^-) = E^0(\text{HOCl}/\text{Cl}^-) + 0,03 \log \left(\frac{[\text{HOCl}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Cl}^-]} \right)$$

À l'équilibre, les potentiels redox des trois couples sont égaux :

$$E(\text{HOCl}/\text{Cl}^-) = E(\text{HOCl}/\text{Cl}_{2(g)}) = E(\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-)$$

La combinaison linéaire de ces potentiels qui permet de faire disparaître les logarithmes est la suivante :

$$2E(\text{HOCl}/\text{Cl}^-) - E(\text{HOCl}/\text{Cl}_{2(g)}) - E(\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-) = 0$$

D'où la relation entre les potentiels standard redox :

$$2E^0(\text{HOCl}/\text{Cl}^-) - E^0(\text{HOCl}/\text{Cl}_{2(g)}) - E^0(\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-) = 0$$

et le potentiel standard redox du couple HOCl/Cl⁻ :

$$E^0(\text{HOCl}/\text{Cl}^-) = \frac{E^0(\text{HOCl}/\text{Cl}_{2(g)}) + E^0(\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-)}{2}$$

Numériquement :

$$E^0(\text{HOCl}/\text{Cl}^-) = \frac{1,63 + 1,36}{2} = 1,495 \text{ V} \quad \rightarrow \text{Réponse C}$$



Le fait de travailler en milieu basique ne modifie pas le résultat.

• Question 3 : réponse C

Pour la méthode, se référer aux questions précédentes.

- La demi-équation électronique relative au couple redox H₂O₂/H₂O s'écrit :



On en déduit, à l'aide de la loi de Nernst, le potentiel redox du couple H₂O₂/H₂O :

$$E(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + 0,03 \log\left([\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2\right)$$

- La demi-équation électronique relative au couple redox O₂/H₂O s'écrit :



On en déduit, à l'aide de la loi de Nernst, le potentiel redox du couple O₂/H₂O :

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + 0,015 \log\left(P_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4\right)$$

- La demi-équation électronique relative au couple redox O₂/H₂O₂ s'écrit :



On en déduit, à l'aide de la loi de Nernst, le potentiel redox du couple O₂/H₂O₂ :

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) + 0,03 \log\left(\frac{P_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]}\right)$$

À l'équilibre, les potentiels redox des trois couples sont égaux :

$$E(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$$

La combinaison linéaire de ces potentiels qui permet de faire disparaître les logarithmes est la suivante :

$$E(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 2E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0$$

D'où la relation entre les potentiels standard redox :

$$E^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 2E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0$$

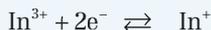
et le potentiel standard redox du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:

$$E^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 2E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$$

→ Réponse **C**

• Question 4 : réponse **C**

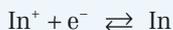
- La demi-équation électronique relative au couple redox $\text{In}^{3+}/\text{In}^+$ s'écrit :



On en déduit, à l'aide de la loi de Nernst, le potentiel redox du couple $\text{In}^{3+}/\text{In}^+$:

$$E(\text{In}^{3+}/\text{In}^+) = E^0(\text{In}^{3+}/\text{In}^+) + 0,03 \log \left(\frac{[\text{In}^{3+}]}{[\text{In}^+]} \right)$$

- La demi-équation électronique relative au couple redox In^+/In s'écrit :



On en déduit, à l'aide de la loi de Nernst, le potentiel redox du couple In^+/In :

$$E(\text{In}^+/\text{In}) = E^0(\text{In}^+/\text{In}) + 0,06 \log([\text{In}^+])$$

- La demi-équation électronique relative au couple redox In^{3+}/In s'écrit :



On en déduit, à l'aide de la loi de Nernst, le potentiel redox du couple In^{3+}/In :

$$E(\text{In}^{3+}/\text{In}) = E^0(\text{In}^{3+}/\text{In}) + 0,02 \log([\text{In}^{3+}])$$

À l'équilibre, les potentiels redox des trois couples sont égaux :

$$E(\text{In}^{3+}/\text{In}) = E(\text{In}^{3+}/\text{In}^+) = E(\text{In}^+/\text{In})$$

La combinaison linéaire de ces potentiels qui permet de faire disparaître les logarithmes est la suivante :

$$3E(\text{In}^{3+}/\text{In}) - 2E(\text{In}^{3+}/\text{In}^+) - E(\text{In}^+/\text{In}) = 0$$

D'où la relation entre les potentiels standard redox :

$$3E^0(\text{In}^{3+}/\text{In}) - 2E^0(\text{In}^{3+}/\text{In}^+) - E^0(\text{In}^+/\text{In}) = 0$$

et le potentiel standard redox du couple $\text{In}^{3+}/\text{In}^+$:

$$E^0(\text{In}^{3+}/\text{In}^+) = \frac{3E^0(\text{In}^{3+}/\text{In}) - E^0(\text{In}^+/\text{In})}{2}$$

Numériquement :

$$E^0(\text{In}^{3+}/\text{In}^+) = \frac{3(-0,34) - (-0,14)}{2} = -0,44 \text{ V}$$

→ Réponse **C**

• Question 5 : réponse **D**

- La demi-équation électronique relative au couple redox Cu^{2+}/Cu s'écrit :



On en déduit, à l'aide de la loi de Nernst, le potentiel redox du couple Cu^{2+}/Cu :

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,03 \log([\text{Cu}^{2+}])$$

- La demi-équation électronique relative au couple redox $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}$ se déduit de la précédente en faisant intervenir 4NH_3 dans chaque membre de l'équation :



On en déduit, à l'aide de la loi de Nernst, le potentiel redox du couple $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}$:

$$E([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) = E^0([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) + 0,03 \log \left(\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{NH}_3]^4} \right)$$

• Par ailleurs, l'équation bilan de la réaction de formation du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ s'écrit :



et la constante globale de formation est :

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{\text{éq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{éq}}^4}$$

À l'équilibre, les potentiels redox des deux couples sont égaux :

$$E([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) = E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$$

Remplaçons chaque potentiel redox par son expression :

$$\begin{aligned} E^0([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) + 0,03 \log \left(\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}^4} \right) \\ = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + 0,03 \log([\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}) \end{aligned}$$

soit encore, en introduisant β_4 :

$$E^0([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) + 0,03 \log \beta_4 = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$$

Finalement :

$$E^0([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - 0,03 \log \beta_4$$

→ Réponse **D**

→ QCM 4 Pile plomb-étain

• Question 1 : réponse **B**

Pile électrochimique

- On appelle **demi-pile** l'ensemble constitué des deux espèces Ox et Red d'un même couple redox et d'un électrolyte en contact avec un conducteur, appelé **électrode**.
- On appelle **pile** l'ensemble constitué de deux demi piles reliées par une **jonction électrolytique** (paroi poreuse ou pont salin).
- Les potentiels des deux couples redox, encore appelés **potentiels d'électrode**, sont calculés à l'aide de la formule de Nernst. Ils sont susceptibles d'évoluer au cours du temps. On appelle **f.e.m. de la pile** la différence entre le potentiel le plus élevé et le potentiel le moins élevé.
- En **fonctionnement générateur**, la pile se décharge, sa f.e.m. décroît, la cathode est l'électrode positive, et l'anode est l'électrode négative. À la fin de la vie de la pile, la f.e.m. vaut zéro, les potentiels des deux électrodes sont égaux, et le système est en équilibre.
- En **fonctionnement récepteur**, la pile se recharge, sa f.e.m. croît, la cathode est l'électrode négative, et l'anode est l'électrode positive.
- **Quelque soit le mode de fonctionnement** (générateur ou récepteur), il y a toujours **oxydation à l'anode** et **réduction à la cathode**. Il existe un bon moyen mnémotechnique pour le retenir :

Oxydation Anodique
voyelle voyelle

Réduction Cathodique
consonne consonne

- Le couple Pb^{2+}/Pb a pour demi-équation électronique :



et potentiel redox :

$$E_1 = E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + 0,03 \log([\text{Pb}^{2+}])$$

- Le couple Sn^{2+}/Sn a pour demi-équation électronique :



et potentiel redox : $E_2 = E(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + 0,03 \log([\text{Sn}^{2+}])$

La simple comparaison des potentiels standard redox ne suffit pas, lorsqu'ils sont très voisins, à identifier cathode et anode : il faut calculer les potentiels d'électrode. On rappelle que ceux-ci ne sont égaux aux potentiels standard que dans les conditions standard, à savoir :

- des concentrations égales à 1 mol.L^{-1} ;
- des pressions partielles égales à 1 bar .



Ici, les solutions initiales sont décimolaires, donc les potentiels redox initiaux ne sont pas égaux aux potentiels standard redox : la réponse C est fausse.

Les potentiels redox initiaux valent numériquement :

$$\begin{cases} E_{1 \text{ ini}} = E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + 0,03 \log([\text{Pb}^{2+}]_{\text{ini}}) = -0,13 + 0,03 \log(10^{-1}) = -0,16 \text{ V} \\ E_{2 \text{ ini}} = E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + 0,03 \log([\text{Sn}^{2+}]_{\text{ini}}) = -0,14 + 0,03 \log(10^{-1}) = -0,17 \text{ V} \end{cases}$$

L'électrode au potentiel le plus élevé est celle de plomb. C'est la cathode, siège d'une réduction : la réponse B est bonne et la réponse A est fausse.



La f.e.m. initiale de la pile vaut :

$$\mathcal{E}_{\text{ini}} = E_{1, \text{ini}} - E_{2, \text{ini}} = -0,16 - (-0,17) = 0,01 \text{ V}$$

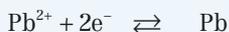
Bien que faible, \mathcal{E}_{ini} n'est pas nulle : la réponse D est fausse.

→ **Réponse B**

• Question 2 : réponse **D**

Comme il a été établi à la question précédente, l'électrode de plomb constitue la cathode, c'est-à-dire le pôle positif de la pile : la réponse A est fausse.

La demi-pile (1) est le siège d'une réduction :



Donc, la solution (1) s'appauvrit en ions Pb^{2+} . Or, toute solution électrolytique est, et demeure, **électriquement neutre**. Cet appauvrissement en cations est donc compensé, au niveau de la jonction électrolytique, par deux migrations d'ions en sens inverse, les cations migrant vers la solution (1) et les anions vers la solution (2) : la réponse D est bonne, les réponses B et C sont fausses.

→ Réponse **D**

• Question 3 : réponse **B**

Les nouveaux potentiels redox initiaux valent numériquement :

$$\begin{aligned} E_{1 \text{ ini}} &= E^0 (\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) + 0,03 \log([\text{Pb}^{2+}]_{\text{ini}}) \\ &= -0,13 + 0,03 \log(10^{-2}) = \mathbf{-0,19 \text{ V}} \end{aligned}$$

et :

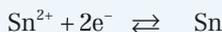
$$\begin{aligned} E_{2 \text{ ini}} &= E^0 (\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) + 0,03 \log([\text{Sn}^{2+}]_{\text{ini}}) \\ &= -0,14 + 0,03 \log(10^{-1}) = \mathbf{-0,17 \text{ V}} \end{aligned}$$

→ Réponse **B**

• Question 4 : réponse **A**

Par rapport à la question 1, les polarités de la pile sont inversées :

- l'électrode d'étain, portée au potentiel le plus élevé, est la cathode, siège d'une réduction :



- l'électrode de plomb, portée au potentiel le moins élevé, est l'anode, siège d'une oxydation :



La réaction d'oxydoréduction qui se produit alors a pour équation bilan :



Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

La constante d'équilibre K de la réaction d'oxydoréduction entre l'oxydant d'un couple redox 1 et le réducteur d'un couple redox 2 s'écrit :

$$K = 10^{\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,06}}$$

- E_1^0 et E_2^0 désignent les potentiels standard redox des couples 1 et 2.
- n désigne le nombre d'électrons échangés dans l'équation bilan de la réaction redox équilibrée. Le plus généralement, n est égal au ppcm des nombres d'électrons n_1 et n_2 échangés respectivement dans chacune des deux demi-équations électroniques.

La réaction a lieu entre l'oxydant 2 et le réducteur 1, et met en jeu 2 électrons, donc :

$$K = 10^{\frac{2(E_2^0 - E_1^0)}{0,06}}$$

→ Réponse **A**

Si on multiplie par deux les coefficients stoechiométriques de l'équation bilan :



La nouvelle constante d'équilibre est élevée au carré :

$$K' = 10^{\frac{4(E_2^0 - E_1^0)}{0,06}} = K^2$$

Pour cette raison, il faut toujours préciser à quelle équation bilan se réfère une constante d'équilibre. Dans le cas présent, l'énoncé s'est abstenu de le faire car tous les coefficients stoechiométriques sont égaux : il n'y a donc aucune ambiguïté sur la forme de l'équation bilan la plus simple.

NON

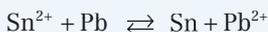
L'expression B est celle de la constante d'équilibre de la réaction qui se produirait en sens inverse.

Les expressions C et D donnent, dans les sens direct et inverse, les **quotients de réaction initiaux**. Leur comparaison avec la valeur de la constante d'équilibre correspondante permet de prévoir dans quel sens le système va évoluer ultérieurement.



• Question 5 : réponse B

La réaction d'oxydoréduction étudiée a pour équation bilan :



Sa constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{éq}}}$$

Numériquement, d'après la question précédente, K vaut :

$$K = 10^{\frac{2(E_2^0 - E_1^0)}{0,06}} = 10^{\frac{2[-0,14 - (-0,13)]}{0,06}} = 10^{-0,333} = 0,464$$

K n'étant ni grand devant 10^3 , ni petit devant 10^{-3} , la réaction n'est ni totale ni inexistante.



Notons que le quotient de réaction initial vaut :

$$Q_{r \text{ ini}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{ini}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{ini}}} = \frac{10^{-2}}{10^{-1}} = 0,100$$

$Q_{r \text{ ini}} < K$: la réaction se produit donc en sens direct.

Le tableau d'avancement, établi en concentrations, est le suivant :

En mol.L ⁻¹	Sn ²⁺	Pb	Sn	Pb ²⁺
État initial	10 ⁻¹	excès	excès	10 ⁻²
Équilibre	10 ⁻¹ - x	excès	excès	10 ⁻² + x

Reportons dans l'expression de K :

$$K = \frac{10^{-2} + x}{10^{-1} - x} = 0,464$$

$$10^{-2} + x = 0,464(10^{-1} - x)$$

$$1,464 x = 3,64 \cdot 10^{-2}$$

$$x = \frac{3,64 \cdot 10^{-2}}{1,464} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

D'où les concentrations à l'équilibre, lorsque la pile ne débite plus :

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{fin}} = 10^{-2} + 2,5 \cdot 10^{-2} = \mathbf{0,035 \text{ mol.L}^{-1}}$$

et :

$$[\text{Sn}^{2+}]_{\text{fin}} = 10^{-1} - 2,5 \cdot 10^{-2} = \mathbf{0,075 \text{ mol.L}^{-1}}$$

→ Réponse **B**

• Question 6 : réponse **C**

Au cours de la vie de la pile, il s'est formé :

$$xV = 2,5 \cdot 10^{-2} \times 100 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'ions Pb}^{2+}$$

La formation d'un ion Pb^{2+} s'accompagnant de la libération de deux électrons, la quantité d'électricité totale produite est :

$$Q = 2x \cdot V \cdot N_A \cdot e$$

Numériquement :

$$Q = 2 \times 2,5 \cdot 10^{-3} \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} = \mathbf{480 \text{ C}}$$

→ Réponse **C**

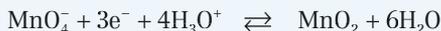
→ QCM 5 Influence du pH

• Question 1 : réponse **D**

Pour la détermination du n.o. d'un élément dans un édifice chimique, on se référera à la question 1 du QCM 1.

Pour l'équilibrage de la demi équation électronique relative à un couple redox, on se référera à la question 5 du QCM 1.

- La demi-équation électronique relative au couple redox $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ s'écrit :



On en déduit, à l'aide de la loi de Nernst, le potentiel redox du couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$:

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) + 0,02 \log([\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4)$$

- La demi-équation électronique relative au couple redox $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ s'écrit :



On en déduit, à l'aide de la loi de Nernst, le potentiel redox du couple $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$:

$$E(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) + 0,03 \log \left\{ \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]} \right\}$$

- La demi-équation électronique relative au couple redox $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ s'écrit :



On en déduit, à l'aide de la loi de Nernst, le potentiel redox du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$:

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + 0,012 \log \left\{ \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right\}$$

À l'équilibre, les potentiels redox des trois couples sont égaux :

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = E(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$$

La combinaison linéaire de ces potentiels qui permet de faire disparaître les logarithmes est la suivante :

$$5E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - 3E(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) - 2E(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 0$$

D'où la relation entre les potentiels standard redox :

$$5E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - 3E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) - 2E^0(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 0$$

et le potentiel standard redox du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$:

$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = \frac{3E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) + 2E^0(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})}{5}$$

→ Réponse **D**

• Question 2 : réponse C

La réaction étudiée met en jeu les couples redox $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$ et $\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$, de demi-équations électroniques respectives :



et :



L'équation bilan proposée :



est la combinaison linéaire $2 \times (1) - 3 \times (2)$ des demi-équations électroniques précédentes. Elle met donc en jeu **6 électrons**.

→ Réponse **C**

• Question 3 : réponse A

La réaction d'équation bilan :



met en jeu 6 électrons, et a pour constante d'équilibre :

$$K = 10^{\frac{6 \left[E^0(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) - E^0(\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}) \right]}{0,06}}$$

$$K = 10^{\frac{6(1,70 - 1,23)}{0,06}}$$

$$K = 10^{47}$$

→ Réponse **A**

• Question 4 : réponse B

La valeur élevée $K = 10^{47}$ permet de supposer que la réaction est quantitative. Les solutions mères ayant même volume V , les nouvelles concentrations initiales en ions MnO_4^- et Mn^{2+} , après mélange et avant réaction, sont divisées par deux :

$$[\text{MnO}_4^-]_{\text{ini}} = [\text{Mn}^{2+}]_{\text{ini}} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

D'après l'équation bilan de la réaction :



les ions Mn^{2+} sont consommés 1,5 fois plus vite que les ions MnO_4^- . Mn^{2+} est donc le réactif limitant : il réagit jusqu'à disparition (quasi) complète. Par conséquent :

$$[\text{MnO}_4^-]_{\text{éq}} = \left(1 - \frac{2}{3}\right) \times 5,00 \cdot 10^{-2} = \mathbf{1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Par ailleurs, la constante d'équilibre de la réaction a pour expression :

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^4}{[\text{MnO}_4^-]_{\text{éq}}^2 \cdot [\text{Mn}^{2+}]_{\text{éq}}^3}$$

d'où la concentration en ions Mn^{2+} à l'équilibre :

$$[\text{Mn}^{2+}]_{\text{éq}} = \sqrt[3]{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^4}{[\text{MnO}_4^-]_{\text{éq}}^2 \cdot K}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-4} \text{ pH}}{[\text{MnO}_4^-]_{\text{éq}}^2 \cdot K}}$$

$$\text{Numériquement : } [\text{Mn}^{2+}]_{\text{éq}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-4}}{(1,67 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 10^{47}}} = \mathbf{1,53 \cdot 10^{-16} \text{ mol.L}^{-1}}$$

→ Réponse **B**

La très faible valeur de $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{éq}}$ permet de valider l'hypothèse faite en début de question sur le caractère **quantitatif** de la réaction. Cette vérification est loin d'être inutile, car les constantes d'équilibre des réactions rédox font intervenir des concentrations à des **puissances élevées**, donc la prudence reste de mise.

• Question 5 : réponse **B**

Rappelons les expressions des potentiels redox des trois couples, tels qu'établis à la question 1.

• Pour le couple $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$:

$$E(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) = E^0(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) + 0,02 \log([\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4)$$

soit :

$$E(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) = E^0(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) + 0,02 \log([\text{MnO}_4^-]) - 0,08\text{pH}$$

• Pour le couple $\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$:

$$E(\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}) + 0,03 \log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]}\right)$$

soit :

$$E(\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}) - 0,03 \log([\text{Mn}^{2+}]) - 0,12\text{pH}$$

• Pour le couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$:

$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + 0,012 \log\left(\frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}\right)$$

soit :

$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + 0,012 \log\left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}\right) - 0,096\text{pH}$$

Par ailleurs, d'après la question 1 :

$$\begin{aligned} E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) &= \frac{3E^0(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) + 2E^0(\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+})}{5} \\ &= \frac{3 \times 1,70 + 2 \times 1,23}{5} = 1,51 \text{ V} \end{aligned}$$

À l'équilibre, les potentiels redox des trois couples sont égaux, ce qui constituera en l'espèce une excellente vérification du résultat :

• pour le couple $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$:

$$E_{\text{éq}} = E^0(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) + 0,02 \log([\text{MnO}_4^-]) - 0,08\text{pH}$$

$$E_{\text{éq}} = 1,70 + 0,02 \log(1,67 \cdot 10^{-2}) - 0,08 \times 1 = 1,58 \text{ V}$$

- Pour le couple $\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$:

$$E_{\text{éq}} = E^0 (\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}) - 0,03 \log([\text{Mn}^{2+}]) - 0,12 \text{pH}$$

$$E_{\text{éq}} = 1,23 - 0,03 \log(1,53 \cdot 10^{-16}) - 0,12 \times 1 = \mathbf{1,58 \text{ V}}$$

- Pour le couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$:

$$E_{\text{éq}} = E^0 (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + 0,012 \log\left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}\right) - 0,096 \text{pH}$$

$$E_{\text{éq}} = 1,51 + 0,012 \log\left(\frac{1,67 \cdot 10^{-2}}{1,53 \cdot 10^{-16}}\right) - 0,096 \times 1 = \mathbf{1,58 \text{ V}}$$

→ Réponse **B**

chapitre 8

Cinétique chimique

	énoncés	corrigés
• QCM 1 : Ordre d'une réaction	218	227
• QCM 2 : Temps de demi-réaction	219	230
• QCM 3 : Cinétique d'ordre 2	221	233
• QCM 4 : Dismutation des ions hypochlorite	223	237
• QCM 5 : Méthode des vitesses initiales	224	240

→ QCM 1 Ordre d'une réaction

• Question 1

On considère, en solution aqueuse, la réaction d'équation bilan :



- Quand on double la concentration [B] sans changer la concentration [A], la vitesse volumique de réaction v double.
- Quand on double les concentrations [A] et [B], v est multipliée par huit.

Déterminer les ordres partiels p et q par rapport respectivement aux réactifs A et B.

A $p = 1$ et $q = 1$

B $p = 2$ et $q = 1$

C $p = 1$ et $q = 2$

D $p = 2$ et $q = 2$

• Question 2

La constante de vitesse k de la réaction s'exprime en :

A $\text{mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

B $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

C $\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{s}$.

D $\text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3} \cdot \text{s}$.

• Question 3

Pour ramener la cinétique à une cinétique du second ordre, il faut utiliser un mélange réactionnel initial dans lequel :

A Le réactif B est en net excès.

B Le réactif A est en net excès.

C Les réactifs A et B sont en proportions égales.

D Les réactifs A et B sont en proportions stoechiométriques.

• Question 4

Par la suite, le mélange réactionnel initial présente un net excès du réactif A par rapport au réactif B.

Relier la constante de vitesse apparente k' à k et aux concentrations initiales en réactifs A et B.

A $k' = k[A]_{\text{ini}}$

B $k' = k[B]_{\text{ini}}$

C $k' = k[A]_{\text{ini}}^2$

D $k' = k[B]_{\text{ini}}^2$

• Question 5

Dans les conditions de la question précédente, déterminer la fonction du temps dont la représentation graphique est une droite.

A $[B] = f(t)$

B $\frac{1}{[B]} = f(t)$

C $\ln[B] = f(t)$

D $\frac{1}{[B]^2} = f(t)$

• Question 6

Quelle est la pente de cette droite ?

A $2k'$

B $-2k'$

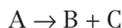
C k'

D $-k'$

→ QCM 2 Temps de demi-réaction

• Question 1

On étudie la disparition d'un réactif A selon la réaction chimique d'équation bilan :



Cette réaction s'effectue en solution aqueuse. Son temps de demi-réaction est indépendante de la concentration initiale en réactif, et vaut :

$$\tau_{1/2} = 1\ 110 \text{ minutes}$$

A La cinétique de la réaction n'admet pas d'ordre.

B La réaction suit une cinétique d'ordre 1.

C La réaction suit une cinétique d'ordre 2.

D La réaction suit une cinétique d'ordre 3.

• Question 2

Calculer la constante de vitesse k de la réaction.

A $k = 1,30 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

B $k = 2,71 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$

C $k = 6,24 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$

D $k = 9,01 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$

• Question 3

La concentration initiale en réactif est :

$$[A]_0 = 2,4 \text{ molL}^{-1}$$

Calculer la concentration en réactif au bout de 3 330 minutes.

A $[A]_{3\,330} = 0,8 \text{ molL}^{-1}$

B $[A]_{3\,330} = 0,72 \text{ molL}^{-1}$

C $[A]_{3\,330} = 0,4 \text{ molL}^{-1}$

D $[A]_{3\,330} = 0,3 \text{ molL}^{-1}$

• Question 4

Calculer la durée t_1 au bout de laquelle il a disparu 25 % du réactif.

A $t_1 = 319 \text{ minutes}$

B $t_1 = 2\,220 \text{ minutes}$

C $t_1 = 555 \text{ minutes}$

D $t_1 = 461 \text{ minutes}$

• Question 5

Calculer la durée t_2 au bout de laquelle il ne reste plus que 10 % du réactif.

A $t_2 = 2\,560 \text{ minutes}$

B $t_2 = 8\,490 \text{ minutes}$

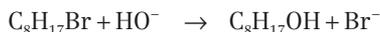
C $t_2 = 2\,000 \text{ minutes}$

D $t_2 = 3\,690 \text{ minutes}$

→ QCM 3 Cinétique d'ordre 2

• Question 1

Le 2-bromooctane $C_8H_{17}Br$ réagit avec les ions hydroxyde pour former de l'octane-2-ol et des ions bromure selon la réaction d'équation bilan :



Initialement, les deux réactifs sont à la même concentration $a = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Les ions bromure sont dosés par argentimétrie. À 25°C , on obtient les résultats suivants :

$t \text{ (s)}$	1 000	2 000	3 000	4 000	10 000
$x = [Br^-] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,202	0,288	0,336	0,366	0,436

On suppose que la réaction est globalement du second ordre, et on note k sa constante de vitesse.

La vitesse volumique de réaction v s'écrit :

A $v = kx^2$

B $v = k(a-x)^2$

C $v = -\frac{dx}{dt}$

D $v = -\frac{d(a-x)}{dt}$

• Question 2

Déterminer la loi d'évolution en fonction du temps, obtenue après intégration de l'équation différentielle cinétique.

A $\frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} - kt$

B $\frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + kt$

C $\frac{1}{x-a} = \frac{1}{a} + kt$

D $\frac{1}{x-a} = \frac{1}{a} - kt$

• Question 3

Déterminer la fonction dont le graphe doit donner une droite, pour que l'hypothèse d'une cinétique d'ordre global égal à 2 soit validée.

A $\frac{1}{a-x} = f(t)$

B $a-x = f\left(\frac{1}{t}\right)$

C $\ln(a-x) = f(t)$

D $\ln(a-x) = f(\ln t)$

• Question 4

Déduire du graphe précédent la valeur k_1 de k à la température de 25°C.

A $k_1 = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

B $k_1 = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

C $k_1 = 2,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

D $k_1 = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

• Question 5

À la température de 50°C, la constante de vitesse k prend la valeur :

$$k_2 = 1,86 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

Utiliser la loi d'Arrhenius pour déterminer l'expression de l'énergie d'activation E_a de la réaction.

A $E_a = \frac{R(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)$

B $E_a = \frac{R(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$

C $E_a = \frac{R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$

D $E_a = \frac{R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln(k_1 k_2)$

• Question 6

La constante des gaz parfaits vaut $R = 8,31 \text{ USI}$.

Calculer numériquement E_a .

A $E_a = 83,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B $E_a = 2,11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

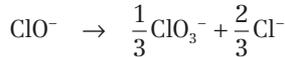
C $E_a = 79,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D $E_a = 1\,090 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

→ QCM 4 Dismutation des ions hypochlorite

• Question 1

Les ions hypochlorite ClO^- peuvent se dismuter selon la réaction d'équation bilan :



La vitesse volumique v de disparition des ions ClO^- suit une cinétique du second ordre.

Exprimer v en fonction de la concentration en ions chlorure Cl^- .

A $v = \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt}$

B $v = \frac{2}{3} \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt}$

C $v = \frac{3}{2} \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt}$

D $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt}$

• Question 2

On note k la constante de vitesse de la réaction.

Exprimer la concentration en ions ClO^- à la date t en fonction de la concentration en ions ClO^- à l'instant initial.

A $[\text{ClO}^-]_t = \frac{[\text{ClO}^-]_0}{1 + kt \cdot [\text{ClO}^-]_0}$

B $[\text{ClO}^-]_t = \frac{[\text{ClO}^-]_0}{1 - kt \cdot [\text{ClO}^-]_0}$

C $[\text{ClO}^-]_t = [\text{ClO}^-]_0 \cdot (1 - kt)$

D $[\text{ClO}^-]_t = [\text{ClO}^-]_0 \cdot e^{-kt}$

• Question 3

À la date $t = 0$, la concentration en ions ClO^- vaut $c = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La réaction s'effectue à la température $T_1 = 343 \text{ K}$ pour laquelle la constante de vitesse prend la valeur $k_1 = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

À quelle date t_1 obtient-on la disparition de 30 % des ions ClO^- ?

A $t_1 = 2 \text{ heures } 5 \text{ minutes}$

B $t_1 = 1 \text{ minute } 30 \text{ secondes}$

C $t_1 = 23 \text{ minutes}$

D $t_1 = 6 \text{ minutes } 30 \text{ secondes}$

• Question 4

L'énergie d'activation de la réaction vaut $E_a = 47 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

La constante des gaz parfaits vaut $R = 8,31 \text{ USI}$.

Calculer la valeur k_2 de la constante de vitesse à la température $T_2 = 363 \text{ K}$.

A $k_2 = 7,7.10^{-3} \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$

B $k_2 = 9,3.10^{-3} \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$

C $k_2 = 1,0.10^{-3} \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$

D $k_2 = 1,25.10^{-3} \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$

• Question 5

À la température $T_2 = 363 \text{ K}$, à quelle date t_2 obtiendrait-on le même taux d'avancement (30 %) à partir de la même solution initiale ?

A $t_2 = 7 \text{ minutes } 40 \text{ secondes}$

B $t_2 = 50 \text{ minutes } 30 \text{ secondes}$

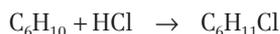
C $t_2 = 41 \text{ minutes } 50 \text{ secondes}$

D $t_2 = 9 \text{ minutes } 20 \text{ secondes}$

→ QCM 5 Méthode des vitesses initiales

• Question 1

Le chlorure d'hydrogène B s'additionne sur le cyclohexène A en donnant le chlorocyclohexane C selon la réaction d'équation bilan :



ou plus simplement :



La chromatographie en phase gazeuse permet de connaître à tout instant les proportions relatives en A et C, et par conséquent d'étudier la cinétique de la réaction. Le tableau ci-dessous rassemble les diverses valeurs de la vitesse initiale v_0 mesurée en fonction des concentrations initiales respectives a_0 et b_0 des réactifs A et B lors d'une série d'expériences effectuées à 25°C.

Expérience	a_0 (mol.L ⁻¹)	b_0 (mol.L ⁻¹)	$10^9.v_0$ (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
1	0,587	0,294	30,8
2	0,587	0,336	40,2
3	0,587	0,410	59,8
4	0,587	0,560	111,6
5	0,391	0,560	74,3
6	0,196	0,560	37,2

On note respectivement p et q les ordres partiels de la réaction par rapport aux réactifs A et B, et k la constante de vitesse. La vitesse volumique de réaction s'écrit donc :

$$v = k[A]^p \cdot [B]^q$$

Pour déterminer l'ordre partiel p :

- A** il suffit d'exploiter une seule des expériences 1 à 6 au choix.
- B** il est nécessaire d'exploiter les expériences 1 à 6.
- C** il est nécessaire d'exploiter les expériences 1 à 4.
- D** il est nécessaire d'exploiter les expériences 4 à 6.

• Question 2

Quel graphe faut-il tracer pour déterminer l'ordre partiel p ?

- A** $v_0 = f[\ln(a_0)]$
- B** $\ln(v_0) = f[\ln(a_0)]$
- C** $v_0 = f(b_0)$
- D** $v_0 = f[\ln(b_0)]$

• Question 3

Quelle est la pente de la droite ainsi obtenue ?

A $-p$

B p

C $\frac{1}{p}$

D $\ln(p)$

• Question 4

Quelle est son ordonnée à l'origine ?

A $\ln(k.b_0^q)$

B $k.a_0^p$

C $\ln(k)$

D $q.\ln(b_0)$

• Question 5

Déterminer les ordres partiels p et q .

A $p = 2$ et $q = 0$

B $p = 1$ et $q = 1$

C $p = 2$ et $q = 1$

D $p = 1$ et $q = 2$

• Question 6

Calculer la valeur numérique de k .

A $k = 7,3.10^{-4} \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$

B $k = 2,3.10^{-6} \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$

C $k = 6,1.10^{-7} \text{ mol}^{-2}.\text{L}^2.\text{s}^{-1}$

D $k = 1,4.10^{-5} \text{ mol}^{-2}.\text{L}^2.\text{s}^{-1}$

• Question 7

Etant donné un mélange équimolaire de A et B, de concentration initiale a_0 .
Établir l'expression du temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$.

A $\tau_{1/2} = \frac{1}{k.a_0}$

B $\tau_{1/2} = \frac{2}{k.a_0}$

C $\tau_{1/2} = \frac{3}{2k.a_0^2}$

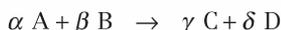
D $\tau_{1/2} = \frac{2}{k.a_0^2}$

→ QCM 1 Ordre d'une réaction

• Question 1 : réponse B

Vitesse volumique d'une réaction avec ordre

Une réaction d'équation bilan :



admet un ordre si la **vitesse volumique de réaction** v peut se mettre sous la forme :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q$$

- k est la **constante de vitesse** caractéristique de la réaction. k ne dépend que de la température.
- p et q sont les **ordres partiels** de la réaction par rapport aux réactifs A et B.
- La somme ($p + q$) des ordres partiels est appelée **ordre global** de la réaction.

La vitesse volumique de la réaction d'équation bilan $A + B \rightarrow C$ s'écrit :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q \quad (1)$$

- Quand on double la concentration [B] sans changer la concentration [A], la vitesse volumique de réaction double, d'où l'équation :

$$2v = k \cdot [A]^p \cdot (2[B])^q \quad (2)$$

- Quand on double les concentrations [A] et [B], v est multipliée par huit, d'où l'équation :

$$8v = k \cdot (2[A])^p \cdot (2[B])^q \quad (3)$$

Les quotients $\frac{(2)}{(1)}$ et $\frac{(3)}{(1)}$ fournissent le système d'équations :

$$\begin{cases} 2 = 2^q \\ 8 = 2^{p+q} \end{cases} \text{ de solution } \begin{cases} p = 2 \\ q = 1 \end{cases}$$

→ Réponse B

• Question 2 : réponse B

D'après le résultat de la question précédente, la vitesse volumique de la réaction étudiée s'écrit :

$$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$$

d'où :

$$k = \frac{v}{[A]^2 \cdot [B]}$$

Du point de vue de l'analyse dimensionnelle :

$$k \equiv \frac{[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]}{[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]^3} \equiv [\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$$

→ Réponse B

• Question 3 : réponse A

L'ordre global de la réaction vaut 3.

Pour ramener la cinétique à une cinétique d'ordre 2, il faut rendre constant la concentration [B]. La seule façon d'y parvenir est d'utiliser un mélange réactionnel où **B est en net excès par rapport à A**. Dans ce cas, en effet :

$$[B] = [B]_{\text{ini}} = C^{\text{ste}} \quad \forall t$$
$$v = k \cdot \underbrace{[B]_{\text{ini}}}_{k_{\text{app}}} \cdot [A]^2 = k_{\text{app}} \cdot [A]^2$$

L'ordre global de la réaction est ainsi abaissé, et on parle de **dégénérescence de l'ordre**.

→ Réponse A

NON

L'utilisation d'un mélange réactionnel où A est en net excès par rapport à B ramène la cinétique à une cinétique d'ordre 1 : la réponse B est fautive.

L'utilisation d'un mélange réactionnel où A et B sont en proportions stoechiométriques ne provoque pas de dégénérescence de l'ordre : la réponse D est fautive.

• Question 4 : réponse C

Le mélange réactionnel initial présente un net excès du réactif A par rapport au réactif B :

$$[A] = [A]_{\text{ini}} = C^{\text{ste}} \quad \forall t$$

$$v = k \cdot \underbrace{[A]_{\text{ini}}^2}_{k'} \cdot [B] = k' \cdot [B]$$

Donc :

$$k' = k [A]_{\text{ini}}^2$$

→ Réponse **C**

• Question 5 : réponse C

Dans les conditions de la question précédente, la cinétique de la réaction est ramenée à une cinétique du 1^{er} ordre :

$$v = k' \cdot [B]$$

Par ailleurs, par définition de la vitesse volumique de réaction :

$$v = - \frac{d[B]}{dt}$$

d'où l'équation différentielle :

$$- \frac{d[B]}{dt} = k' \cdot [B]$$

qui, après séparation des variables, se réarrange en :

$$\frac{d[B]}{[B]} = -k' dt$$

et s'intègre, entre les dates $t = 0$ et t , pour donner :

$$\int_{[B]_{\text{ini}}}^{[B]_t} \frac{d[B]}{[B]} = -k' \int_0^t dt$$

$$[\ln[B]]_{[B]_{\text{ini}}}^{[B]_t} = -k' [t]_0^t$$

$$\ln[B]_t - \ln[B]_{\text{ini}} = -k' t$$

$$\ln[B]_t = \ln[B]_{\text{ini}} - k' t$$

Le graphe de $\ln[B] = f(t)$ est donc une droite.

→ Réponse **C**

• **Question 6 : réponse D**

La pente de la droite précédente est $-k'$.

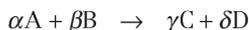
→ Réponse **D**

→ QCM 2 Temps de demi-réaction

• **Question 1 : réponse B**

Temps de demi-réaction

Soit une réaction chimique en solution aqueuse, d'équation bilan :



Supposons que la vitesse volumique de réaction ne dépende que de la concentration en réactif A :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^p$$

Le **temps de demi-réaction** $\tau_{1/2}$ est la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif A initialement présent. Son expression dépend de la valeur de p .

- Si $p = 1$:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha \cdot k}$$

$\tau_{1/2}$ est **indépendant** de la concentration initiale en réactif.

- Si $p \neq 1$:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{p-1} - 1}{\alpha \cdot k (p-1) \cdot [A]_0^{p-1}}$$

A est le seul réactif, et le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en réactif.

Donc $p = 1$, et **la réaction suit une cinétique d'ordre 1**.

→ Réponse **B**

• Question 2 : réponse C

D'après la question précédente, pour $p = 1$:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha \cdot k}$$

Le coefficient stoechiométrique α est ici égal à 1. On obtient alors :

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{1\,110} = 6,24 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

→ Réponse **C**

Il est bien sûr possible d'exprimer le résultat en s^{-1} , qui est au demeurant l'unité du système international.


• Question 3 : réponse D

La durée de l'expérience étant un multiple de $\tau_{1/2}$, la résolution de cette question ne nécessite pas d'avoir recours à l'expression de $[A] = f(t)$.

- Au bout d'une durée égale à $\tau_{1/2}$, la concentration en réactif A est divisée par 2.
- Au bout d'une durée égale à $n \cdot \tau_{1/2}$, la concentration en réactif A est divisée par 2^n .

Ici $n = 3$, donc :

$$[A]_{3\,330} = \frac{[A]_0}{2^3} = \frac{2,4}{8} = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$$

→ Réponse **D**

• Question 4 : réponse D

La vitesse volumique de réaction s'écrit :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$$

d'où l'équation différentielle :

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt$$

qui s'intègre, entre les dates $t = 0$ et t , pour donner :

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

$$[\ln [A]]_{[A]_0}^{[A]_t} = -k [t]_0^t$$

et finalement :

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

Au bout d'une durée t_1 , il a disparu 25 % du réactif :

$$[A]_{t_1} = 0,75 [A]_0 = [A]_0 \cdot e^{-kt_1}$$

$$e^{-kt_1} = 0,75 = \frac{3}{4}$$

$$e^{kt_1} = \frac{4}{3}$$

$$kt_1 = \ln\left(\frac{4}{3}\right)$$

d'où la durée t_1 :

$$t_1 = \frac{\ln\left(\frac{4}{3}\right)}{k} = \frac{\ln\left(\frac{4}{3}\right)}{\ln 2} \tau_{1/2} = \frac{\ln\left(\frac{4}{3}\right)}{\ln 2} \times 1\,110 = \mathbf{461 \text{ minutes}}$$

→ Réponse **D**



La durée demandée est forcément inférieure à $\tau_{1/2}$: la réponse B est fautive.

La concentration en réactif A suit une loi exponentielle décroissante, donc $t_1 = \tau_{1/4}$ est strictement inférieure à $\frac{1}{2} \tau_{1/2} = 555$ minutes : la réponse C est fautive.

• Question 5 : réponse **D**

Au bout d'une durée t_2 , il ne reste plus que 10 % du réactif :

$$[A]_{t_2} = 0,10 [A]_0 = [A]_0 \cdot e^{-kt_2}$$

$$e^{-kt_2} = 0,10$$

$$e^{kt_2} = 10$$

$$kt_2 = \ln 10$$

d'où la durée t_2 :

$$t_2 = \frac{\ln 10}{k} = \frac{\ln 10}{\ln 2} \tau_{1/2} = \frac{\ln 10}{\ln 2} \times 1\,110 = 3\,690 \text{ minutes}$$

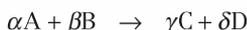
→ Réponse **D**

→ QCM 3 Cinétique d'ordre 2

• Question 1 : réponses **B et D**

Vitesse volumique de réaction

Soit une réaction chimique en solution aqueuse, d'équation bilan :



La vitesse volumique de réaction v peut être définie indifféremment par rapport à chacun des réactifs, ou à chacun des produits :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

v s'exprime-en mol.L⁻¹.s⁻¹.

Dressons le tableau d'avancement de la réaction, établi en concentrations :

En mol.L ⁻¹	C ₈ H ₁₇ Br	HO ⁻	C ₈ H ₁₇ OH	Br ⁻
Date $t = 0$	a	a	0	0
Date t	$a - x$	$a - x$	x	x

Les coefficients stoechiométriques étant tout égaux à 1, v s'écrit :

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

La réponse D est bonne, la réponse C est fausse.

Par ailleurs, la réaction étant globalement du second ordre :

$$v = k \cdot [\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}]^p \cdot [\text{HO}^-]^q = k(a-x)^{\frac{2}{p+q}} = k(a-x)^2$$

La réponse B est bonne, la réponse A est fausse.

→ Réponses **B et D**

• Question 2 : réponse B

En identifiant les deux expressions de v établies à la question précédente, on obtient l'équation différentielle :

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2$$

Après séparation des variables, celle-ci se réarrange en :

$$\frac{d(a-x)}{(a-x)^2} = -kdt$$

Or :

$$d(a-x) = -dx$$

L'équation différentielle se simplifie alors en :

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = kdt$$

On intègre entre les dates $t = 0$ et t :

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = k \int_0^t dt$$

$$\left[\frac{1}{a-x} \right]_0^x = k[t]_0^t$$

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

et finalement :

$$\frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + kt$$

→ Réponse B

• Question 3 : réponse A

Pour que l'hypothèse d'une cinétique d'ordre global égal à 2 soit validée, il faut que soit vérifiée la loi établie à la question précédente :

$$\frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + kt$$

Autrement dit, **il faut que le graphe de $\frac{1}{a-x} = f(t)$ soit une droite.**

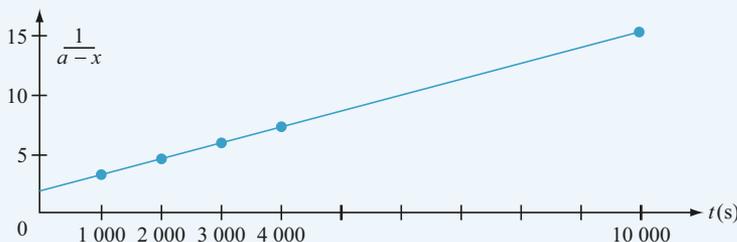
→ Réponse A

• Question 4 : réponse A

Calculons $\frac{1}{a-x}$ aux différentes dates :

t (s)	1 000	2 000	3 000	4 000	10 000
x (mol.L ⁻¹)	0,202	0,288	0,336	0,366	0,436
$\frac{1}{a-x}$ (mol ⁻¹ .L)	3,36	4,72	6,10	7,46	15,6

Traçons le graphe de $\frac{1}{a-x} = f(t)$:



Le parfait alignement des points permet de valider l'hypothèse d'une cinétique d'ordre global égal à 2.

L'équation de la droite obtenue est :

$$\frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + kt$$

Pour calculer la pente k de cette droite, il est permis d'utiliser les points du tableau de données, car aucun d'eux ne s'écarte du tracé de la droite. Dans le cas contraire, il serait nécessaire d'utiliser de nouveaux points.

À 25°C :

$$k_1 = \frac{\left(\frac{1}{a-x}\right)_{10\,000} - \left(\frac{1}{a-x}\right)_{1\,000}}{10\,000 - 1\,000} = \frac{15,6 - 3,36}{9\,000} = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

→ Réponse **A**

• Question 5 : réponse C

Loi d'Arrhenius

La constante de vitesse k d'une réaction chimique varie en fonction de la température selon la loi :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

dans laquelle :

- $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ désigne la constante des gaz parfaits ;
- T désigne la température absolue, exprimée en Kelvin (K) ;
- E_a , exprimée en J.mol^{-1} , désigne l'**énergie d'activation** de la réaction, qui représente la barrière énergétique que doivent franchir les réactifs pour se recombiner en produits.

Pour déterminer E_a , il faut intégrer, entre les températures T_1 et T_2 , l'équation différentielle d'Arrhenius :

$$d \ln k = \frac{E_a}{RT^2} dT$$

$$\int_{\ln k_1}^{\ln k_2} d \ln k = E_a \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{RT^2} dT$$

$$[\ln k]_{\ln k_1}^{\ln k_2} = E_a \left[-\frac{1}{RT} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

Finalement :

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)$$

→ Réponse C



Du point de vue de l'analyse dimensionnelle :

- le radical sous un logarithme est toujours sans dimension. La réponse D est donc fautive ;
- le facteur pré-exponentiel doit avoir la même dimension que l'énergie d'activation. Les réponses A et B sont donc fausses.

• Question 6 : réponse A

Numériquement :

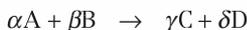
$$E_a = \frac{8,31 \times 298 \times 323}{323 - 298} \ln \left(\frac{1,86 \cdot 10^{-2}}{1,36 \cdot 10^{-3}} \right)$$

$$E_a = 83\,700 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} = \mathbf{83,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

→ Réponse **A**

→ QCM 4 Dismutation des ions hypochlorite
• Question 1 : réponse C
Vitesse volumique de réaction

Soit une réaction chimique en solution aqueuse, d'équation bilan :



La vitesse volumique de réaction v peut être définie indifféremment par rapport à chacun des réactifs, ou à chacun des produits :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

La vitesse volumique de la réaction étudiée ici s'écrit :

$$v = -\frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = 3 \frac{d[\text{ClO}_3^-]}{dt} = \frac{3}{2} \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt}$$

→ Réponse **C**

• Question 2 : réponse A

La vitesse volumique de réaction suit une cinétique du second ordre :

$$v = -\frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = k[\text{ClO}^-]^2$$

d'où l'équation différentielle :

$$-\frac{d[\text{ClO}^-]}{[\text{ClO}^-]^2} = k dt$$

Par intégration entre les dates $t = 0$ et t , il vient :

$$\int_{[\text{ClO}^-]_0}^{[\text{ClO}^-]_t} -\frac{d[\text{ClO}^-]}{[\text{ClO}^-]^2} = k \int_0^t dt$$

$$\left[\frac{1}{[\text{ClO}^-]} \right]_{[\text{ClO}^-]_0}^{[\text{ClO}^-]_t} = kt$$

$$\frac{1}{[\text{ClO}^-]_t} - \frac{1}{[\text{ClO}^-]_0} = kt$$

$$\frac{1}{[\text{ClO}^-]_t} = \frac{1 + kt[\text{ClO}^-]_0}{[\text{ClO}^-]_0}$$

et finalement :

$$[\text{ClO}^-]_t = \frac{[\text{ClO}^-]_0}{1 + kt \cdot [\text{ClO}^-]_0} \quad \rightarrow \text{Réponse A}$$

• Question 3 : réponse C

À la date t_1 :

$$[\text{ClO}^-]_{t_1} = 0,7[\text{ClO}^-]_0$$

En reportant dans l'expression de $[\text{ClO}^-]_t$ établie à la question précédente, on obtient :

$$0,7[\text{ClO}^-]_0 = \frac{[\text{ClO}^-]_0}{1 + k_1 t_1 [\text{ClO}^-]_0}$$

$$1 + k_1 t_1 [\text{ClO}^-]_0 = \frac{1}{0,7}$$

Finalement :

$$t_1 = \frac{1}{k_1 [\text{ClO}^-]_0} \left(\frac{1}{0,7} - 1 \right)$$

Numériquement :

$$t_1 = \frac{1}{3,1 \cdot 10^{-3} \times 0,10} \left(\frac{1}{0,7} - 1 \right) = 1\,380 \text{ s} = \mathbf{23 \text{ minutes}}$$

→ Réponse C

• Question 4 : réponse A

Pour déterminer k_2 , il faut intégrer, entre les températures T_1 et T_2 , l'équation différentielle d'Arrhenius :

$$d \ln k = \frac{E_a}{RT^2} dT$$

$$\int_{\ln k_1}^{\ln k_2} d \ln k = E_a \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{RT^2} dT$$

$$[\ln k]_{\ln k_1}^{\ln k_2} = E_a \left[-\frac{1}{RT} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}}$$

Finalelement :

$$k_2 = k_1 \cdot e^{\frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}}$$

Numériquement :

$$k_2 = 3,1 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{47\,000 (363 - 343)}{8,31 \times 343 \times 363}} = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

→ Réponse **A**



Rappelons la loi d'Arrhenius :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

L'énergie d'activation E_a étant positive, il en découle que **la constante de vitesse croît avec la température**. Ce résultat, généralisable à toute réaction chimique, se comprend aisément : la vitesse volumique de réaction est proportionnelle à la fréquence des chocs entre les réactifs. Or, la probabilité de rencontre entre deux entités réactives augmente bien sûr avec leurs concentrations, mais aussi avec l'agitation thermique.

Les réponses C et D, qui proposent des valeurs de k_2 **inférieures** à k_1 , sont donc fausses puisque $T_2 > T_1$.

• Question 5 : réponse **D**

Par un raisonnement analogue à celui de la question 3, on obtient :

$$t_2 = \frac{1}{k_2 [\text{ClO}^-]_0} \left(\frac{1}{0,7} - 1 \right)$$

Numériquement :

$$t_2 = \frac{1}{7,7 \cdot 10^{-3} \times 0,10} \left(\frac{1}{0,7} - 1 \right) = 560 \text{ s} = \mathbf{9 \text{ minutes } 20 \text{ secondes}}$$

→ Réponse **D**



La réaction étant plus rapide à la température T_2 , la date t_2 à laquelle on obtiendrait le même taux d'avancement, à partir de la même solution initiale, est nécessairement inférieure à la date $t_1 = 23$ minutes. Les réponses B et C sont donc fausses.

→ QCM 5 Méthode des vitesses initiales

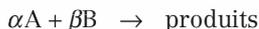
• Question 1 : réponse **D**

Méthodes d'étude des réactions avec ordre

Il existe trois méthodes d'étude des réactions avec ordre. Toutes reposent sur une **résolution graphique**. Le lecteur n'a jamais le choix de celle à utiliser : ce sont les données expérimentales fournies par l'énoncé qui l'orientent de manière totalement univoque.

• Méthode 1 : méthode intégrale

Soit la réaction chimique d'équation bilan :



Supposons que la cinétique de cette réaction soit d'ordre p par rapport au réactif A, et d'ordre q par rapport au réactif B :

$$v = k[A]^p \cdot [B]^q$$

Il n'est pas possible d'étudier directement la cinétique d'une telle réaction, car la vitesse dépend de deux concentrations. Il faut préalablement se ramener à un système où elle ne dépend que d'une seule :

- soit par l'utilisation d'un mélange réactionnel **en proportions stoechiométriques**;
- soit par l'utilisation d'un mélange réactionnel comportant un net excès d'un réactif par rapport à l'autre (**dégénérescence de l'ordre**).

Une fois cette étape franchie :

- 1) on fait une hypothèse sur la valeur de l'ordre à déterminer ;
- 2) on intègre l'équation différentielle correspondante ;
- 3) on détermine la fonction du temps dont le graphe doit être une droite ;
- 4) si la courbe obtenue est effectivement une droite, l'hypothèse est validée. Sinon, elle est invalidée, et on réitère la procédure avec une nouvelle valeur de l'ordre.

Pour utiliser cette méthode, il faut disposer d'un tableau donnant l'évolution de la concentration d'un réactif en fonction du temps, assorti d'une éventuelle condition particulière (proportions stoechiométriques, ou net excès d'un réactif).

• Méthode 2 : méthode des vitesses initiales

Pour utiliser cette méthode, il faut disposer d'un tableau donnant l'évolution de la vitesse initiale en fonction des concentrations initiales des réactifs.

• Méthode 3 : méthode des temps de demi-réaction

Pour utiliser cette méthode, il faut disposer d'un tableau donnant l'évolution du temps de demi-réaction en fonction des concentrations initiales des réactifs.

Dans le cas de la réaction d'addition étudiée, le tableau des vitesses initiales indique clairement qu'il faut utiliser la **méthode des vitesses initiales**.

La vitesse volumique de réaction s'écrit :

$$v = k[A]^p \cdot [B]^q$$

et la vitesse initiale :

$$v_0 = k \cdot a_0^p \cdot b_0^q$$

v_0 dépend de deux variables, a_0 et b_0 : Il y a nécessité d'en fixer une.

Pour déterminer l'ordre partiel p , il faut faire varier a_0 sans faire varier b_0 , donc **exploiter les expériences 4 à 6**.

→ Réponse **D**

• Question 2 : réponse **B**

Reprenons l'expression de la vitesse initiale :

$$v_0 = k \cdot a_0^p \cdot b_0^q$$

Si on fait varier a_0 sans faire varier b_0 , v_0 s'écrit comme fonction de la seule variable a_0 :

$$v_0(a_0) = \underbrace{k \cdot b_0^q}_{k_{\text{app}}} \cdot a_0^p = k_{\text{app}} \cdot a_0^p$$

Il est difficile, et peu probant, de travailler sur des courbes qui ne soient pas des droites. Il est par ailleurs fastidieux d'émettre plusieurs hypothèses successives sur la valeur de p . Le plus simple est à l'évidence de composer l'expression précédente par logarithme népérien (ou éventuellement logarithme décimal), afin de faire apparaître l'ordre p dans le coefficient directeur d'une droite :

$$\ln(v_0) = \ln(k_{\text{app}}) + p \cdot \ln(a_0)$$

Où $k_{\text{app}} = k \cdot b_0^q$ désigne une constante de vitesse apparente.

Pour déterminer l'ordre partiel p , il faut donc tracer le graphe de la fonction :

$$\ln(v_0) = f[\ln(a_0)]$$

→ Réponse **B**



Contrairement à la méthode intégrale décrite à la question précédente, pour laquelle le graphe ne donne une droite que si l'hypothèse est validée, et pour laquelle il est parfois nécessaire d'émettre plusieurs hypothèses successives, dans la méthode des vitesses initiales, on est assuré de trouver le graphe d'une droite.

• Question 3 : réponse B

La droite précédente a pour équation :

$$\ln(v_0) = \ln(k_{\text{app}}) + p \cdot \ln(a_0)$$

Sa pente vaut p .

→ Réponse **B**

• Question 4 : réponse A

L'ordonnée à l'origine de la droite vaut :

$$\ln(k_{\text{app}}) = \ln(k \cdot b_0^q)$$

→ Réponse **A**

• Question 5 : réponse D

• Détermination de p :

Le graphe à tracer est celui de :

$$\ln(v_0) = f[\ln(a_0)]$$

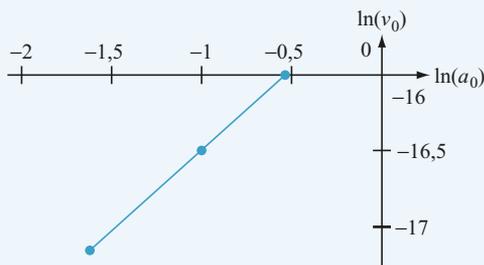
On utilise les expériences 4 à 6, pour lesquelles b_0 est constant et vaut :

$$b_0 = 0,560 \text{ mol.L}^{-1}$$

Calculons les différentes valeurs de $\ln(a_0)$ et $\ln(v_0)$:

Expérience	a_0 (mol.L ⁻¹)	$\ln(a_0)$	$\ln(v_0)$
4	0,587	-0,533	-16,0
5	0,391	-0,939	-16,4
6	0,196	-1,63	-17,1

On obtient alors le graphe ci-dessous :



p représente la pente de la droite :

$$p = \frac{\ln(v_0)_6 - \ln(v_0)_4}{\ln(a_0)_6 - \ln(a_0)_4} = \frac{-17,1 - (-16,0)}{-1,63 - (-0,533)} = \frac{-1,1}{-1,097} \approx 1$$

• Détermination de q :

À α_0 constant, v_0 peut encore s'écrire :

$$v_0(b_0) = \underbrace{k \cdot \alpha_0^p}_{k'_{\text{app}}} \cdot b_0^q = k'_{\text{app}} \cdot b_0^q$$

Soit, en composant par logarithme népérien :

$$\ln(v_0) = \ln(k'_{\text{app}}) + q \cdot \ln(b_0)$$

Le graphe à tracer est donc celui de :

$$\ln(v_0) = f[\ln(b_0)]$$

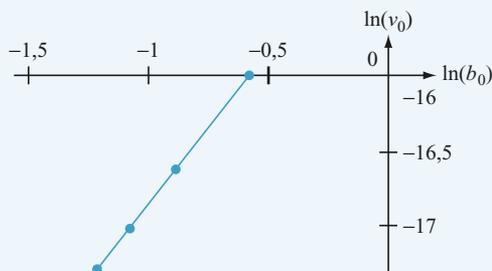
On utilise les expériences 1 à 4, pour lesquelles α_0 est constant et vaut :

$$\alpha_0 = 0,587 \text{ mol.L}^{-1}$$

Calculons les différentes valeurs de $\ln(b_0)$ et $\ln(v_0)$:

Expérience	b_0 (mol.L ⁻¹)	$\ln(b_0)$	$\ln(v_0)$
1	0,294	-1,22	-17,3
2	0,336	-1,09	-17,0
3	0,410	-0,892	-16,6
4	0,560	-0,580	-16,0

On obtient alors le graphe ci-dessous :



q représente la pente de la droite :

$$q = \frac{\ln(v_0)_4 - \ln(v_0)_1}{\ln(b_0)_4 - \ln(b_0)_1} = \frac{-16,0 - (-17,3)}{-0,580 - (-1,22)} = \frac{1,3}{0,64} \approx 2$$

→ Réponse D

Les ordres partiels étant généralement des entiers, leur détermination graphique ne nécessite pas une grande précision.



• Question 6 : réponse C

La vitesse initiale s'écrit dorénavant :

$$v_0 = k \cdot a_0^p \cdot b_0^q = k \cdot a_0 \cdot b_0^2$$

Utilisons l'expérience 1 pour déterminer la valeur numérique de k :

$$k = \frac{v_0}{a_0 \cdot b_0^2} = \frac{30,8 \cdot 10^{-9}}{0,587 \times (0,294)^2} = 6,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

→ Réponse C

Vérifions ce résultat à l'aide de l'expérience 6 par exemple :

$$k = \frac{v_0}{a_0 \cdot b_0^2} = \frac{37,2 \cdot 10^{-9}}{0,196 \times (0,560)^2} = 6,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

• Question 7 : réponse C

Dans un mélange équimolaire de A et B, à chaque instant, les concentrations a et b en réactifs A et B sont égales :

$$a = b, \forall t$$

La vitesse volumique de réaction s'écrit alors :

$$v = k \cdot a \cdot b^2 = k \cdot a^3$$

Par ailleurs :

$$v = -\frac{da}{dt}$$

d'où l'équation différentielle :

$$-\frac{da}{dt} = k \cdot a^3$$

qui se réarrange en :

$$-\frac{da}{a^3} = k dt$$

et s'intègre, entre les dates $t = 0$ et $\tau_{1/2}$, pour donner :

$$\int_{a_0}^{\frac{a_0}{2}} -\frac{da}{a^3} = k \int_0^{\tau_{1/2}} dt$$

$$\left[\frac{1}{2a^2} \right]_{a_0}^{a_0} = k \tau_{1/2}$$

$$\frac{1}{2\left(\frac{a_0}{2}\right)^2} - \frac{1}{2a_0^2} = k \tau_{1/2}$$

$$\frac{2}{a_0^2} - \frac{1}{2a_0^2} = k \tau_{1/2}$$

$$\frac{3}{2a_0^2} = k \tau_{1/2}$$

Finalement :

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k.a_0^2}$$

→ Réponse **C**

chapitre 9

Thermochimie

	énoncés	corrigés
• QCM 1 : Enthalpie standard de réaction	248	251
• QCM 2 : Enthalpies standard de formation	249	254

→ QCM 1 Enthalpie standard de réaction

• Question 1

On considère, en phase gazeuse, la réaction de synthèse de l'ammoniac, d'équation bilan :



On donne :

- l'enthalpie standard de réaction à la température $T_1 = 300 \text{ K}$:

$$\Delta_r H^0(300 \text{ K}) = -92,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- la capacité thermique molaire standard à pression constante de N_2 et H_2 :

$$C_{p,m,1}^0 = 27,2 + 4,18 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$$

- la capacité thermique molaire standard à pression constante de NH_3 :

$$C_{p,m,2}^0 = 33,4 + 2,93 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$$

Donner l'expression de la capacité thermique molaire standard de réaction à pression constante $\Delta_r C_{p,m}^0$.

A $\Delta_r C_{p,m}^0 = 4C_{p,m,1}^0$

B $\Delta_r C_{p,m}^0 = 2C_{p,m,2}^0 - 4C_{p,m,1}^0$

C $\Delta_r C_{p,m}^0 = 4C_{p,m,1}^0 + 2C_{p,m,2}^0$

D $\Delta_r C_{p,m}^0 = C_{p,m,2}^0 - 2C_{p,m,1}^0$

• Question 2

Énoncer la loi de Kirchhoff relative à l'enthalpie standard de réaction.

A $\frac{d(\Delta_r H^0)}{dT} = \frac{\Delta_r C_{p,m}^0}{RT^2}$

B $\frac{d(\Delta_r H^0)}{dT} = -\frac{\Delta_r C_{p,m}^0}{RT^2}$

C $\frac{d(\Delta_r H^0)}{dT} = \Delta_r C_{p,m}^0$

D $\frac{d(\Delta_r H^0)}{dT} = \frac{\Delta_r C_{p,m}^0}{T}$

• Question 3

Calculer l'enthalpie standard de réaction à la température $T_2 = 500$ K.

A $\Delta_r H^0(500 \text{ K}) = -102 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

B $\Delta_r H^0(500 \text{ K}) = -87,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C $\Delta_r H^0(500 \text{ K}) = -93,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

D $\Delta_r H^0(500 \text{ K}) = -97,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

• Question 4

Les gaz sont supposés parfaits.

On rappelle la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exprimer l'énergie interne standard de réaction à la température T_2 en fonction de l'enthalpie standard de réaction à la même température.

A $\Delta_r U^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_2) + RT_2$

B $\Delta_r U^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_2) + 2RT_2$

C $\Delta_r U^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_2) - 6 RT_2$

D $\Delta_r U^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_2) - 2RT_2$

• Question 5

Calculer numériquement $\Delta_r U^0(500 \text{ K})$.

A $\Delta_r U^0(500 \text{ K}) = -127 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

B $\Delta_r U^0(500 \text{ K}) = -110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C $\Delta_r U^0(500 \text{ K}) = 8\,200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

D $\Delta_r U^0(500 \text{ K}) = -93,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

→ QCM 2 Enthalpies standard de formation

• Question 1

On considère la réaction de combustion d'un alcane de formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ à 298 K. Les produits de combustion sont le dioxyde de carbone gazeux et l'eau vapeur.

Déterminer le nombre de liaisons chimiques qu'il faut rompre lors de la combustion d'une molécule de cet alcane.

A $(6n + 2)$ liaisons

B $(6n + 3)$ liaisons

C $(4,5n + 1,5)$ liaisons

D $(4,5n + 2,5)$ liaisons

• Question 2

On donne les énergies (ou enthalpies) de liaison :

- $E_{\text{C-H}} = 413 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $E_{\text{C-C}} = 345 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $E_{\text{C=O}} = 803 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $E_{\text{O=O}} = 498 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $E_{\text{O-H}} = 462 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

- A** $\Delta_r H^0_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} = 135n + 400 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
- B** $\Delta_r H^0_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} = -612n + 151 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
- C** $\Delta_r H^0_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} = 135n + 55 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
- D** $\Delta_r H^0_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} = -612n - 194 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$

• Question 3

La réaction de combustion du butane C_4H_{10} est :

- A** limitée.
- B** inexistante.
- C** endothermique.
- D** exothermique.

• Question 4

On donne les enthalpies standard de formation à 298 K :

- $\Delta_f H^0_{\text{CO}_2(\text{g})} = -394 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta_f H^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = -242 \text{ kJ.mol}^{-1}$

En déduire l'enthalpie standard de formation du butane C_4H_{10} à 298 K.

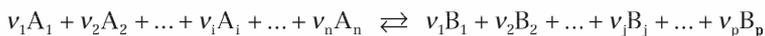
- A** $\Delta_f H^0_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = -144 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- B** $\Delta_f H^0_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = -3\,600 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- C** $\Delta_f H^0_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = -709 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- D** $\Delta_f H^0_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 395 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

→ QCM 1 Enthalpie standard de réaction

• Question 1 : réponse B

Grandeur standard de réaction

Soit la réaction d'équation bilan :



Soit X une grandeur thermodynamique.

- La **grandeur standard** associée à X , notée X^0 , correspond à la pression dite standard :

$$p^0 = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$$

- La **grandeur standard de réaction** associée à X , notée $\Delta_r X^0$, est définie par :

$$\Delta_r X^0 = \underbrace{\sum_{j=1}^p v_j X_j^0}_{\text{produits}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n v_i X_i^0}_{\text{réactifs}}$$

Ainsi :

- $\mathbb{D}_r U^0$ est l'énergie interne standard de réaction ;
- $\Delta_r H^0$ est l'enthalpie standard de réaction ;
- $\Delta_r S^0$ est l'entropie standard de réaction ;
- $\Delta_r C_{p,m}^0$ est la capacité thermique molaire standard de réaction à pression constante ;
- $\Delta_r C_{v,m}^0$ est la capacité thermique molaire standard de réaction à volume constant.

Les grandeurs standard de réaction sont définies pour une température donnée, et sont susceptibles de varier avec elle.

Pour la réaction de synthèse de l'ammoniac, d'équation bilan :



la capacité thermique molaire standard de réaction à pression constante s'écrit :

$$\Delta_r C_{p,m}^0 = 2 C_{p,m}^0(\text{NH}_3) - C_{p,m}^0(\text{N}_2) - 3 C_{p,m}^0(\text{H}_2)$$

$$\Delta_r C_{p,m}^0 = 2 C_{p,m,2}^0 - C_{p,m,1}^0 - 3 C_{p,m,1}^0$$

Finalement :

$$\Delta_r C_{p,m}^0 = 2 C_{p,m,2}^0 - 4 C_{p,m,1}^0$$

→ Réponse **B**

• Question 2 : réponse **C**

Lois de Kirchhoff

- La 1^{ère} loi de Kirchhoff relie la dérivée par rapport à la température de l'enthalpie standard de réaction, à la capacité thermique molaire standard de réaction à pression constante :

$$\frac{d(\Delta_r H^0)}{dT} = \Delta_r C_{p,m}^0$$

- La 2^{nde} loi de Kirchhoff relie la dérivée par rapport à la température de l'énergie interne standard de réaction, à la capacité thermique molaire standard de réaction à volume constant :

$$\frac{d(\Delta_r U^0)}{dT} = \Delta_r C_{v,m}^0$$

→ Réponse **C**

• Question 3 : réponse **A**

D'après la question 1 : $\Delta_r C_{p,m}^0 = 2C_{p,m,2}^0 - 4C_{p,m,1}^0$

Soit numériquement :

$$\Delta_r C_{p,m}^0 = 2(33,4 + 2,93 \cdot 10^{-3} \cdot T) - 4(27,2 + 4,18 \cdot 10^{-3} \cdot T)$$

$$\Delta_r C_{p,m}^0 = -42 - 1,086 \cdot 10^{-2} \cdot T$$

La 1^{ère} loi de Kirchhoff s'écrit :

$$\frac{d(\Delta_r H^0)}{dT} = \Delta_r C_{pm}^0$$

Par intégration, cette équation différentielle permet de déduire l'enthalpie standard de réaction à la température $T_2 = 500$ K, de l'enthalpie standard de réaction à la température $T_1 = 300$ K :

$$d(\Delta_r H^0) = (\Delta_r C_{pm}^0) dT$$

$$d(\Delta_r H^0) = (-42 - 1,086 \cdot 10^{-2} \cdot T) dT$$

$$\int_{\Delta_r H^0(T_1)}^{\Delta_r H^0(T_2)} d(\Delta_r H^0) = \int_{T_1}^{T_2} (-42 - 1,086 \cdot 10^{-2} \cdot T) dT$$

$$\left[\Delta_r H^0 \right]_{\Delta_r H^0(T_1)}^{\Delta_r H^0(T_2)} = \left[-42T - 5,43 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta_r H^0(T_2) - \Delta_r H^0(T_1) = -42(T_2 - T_1) - 5,43 \cdot 10^{-3} (T_2^2 - T_1^2)$$

Numériquement :

$$\Delta_r H^0(500 \text{ K}) = \Delta_r H^0(300 \text{ K}) - 42(500 - 300) - 5,43 \cdot 10^{-3} (500^2 - 300^2)$$

d'où l'enthalpie standard de réaction à $T_2 = 500$ K :

$$\Delta_r H^0(500 \text{ K}) = -102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

→ Réponse **A**

• Question 4 : réponse **B**

Relation entre enthalpie standard de réaction et énergie interne standard de réaction

Pour un constituant donné (réactif ou produit) dans les conditions standard :

$$U = H - p^0V$$

Le volume des phases condensées pures (liquide ou solide) étant négligeable devant le volume des gaz, il vient :

$$\begin{cases} \text{pour une phase condensée : } U \approx H \\ \text{pour un gaz parfait : } U = H - n_{\text{gaz}}RT \end{cases}$$

Soit, pour les grandeurs de réaction :

$$\Delta_r U^0(T) = \Delta_r H^0(T) - \left(\underbrace{\sum_{j=1}^p \nu_j}_{\text{produits gazeux}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \nu_i}_{\text{réactifs gazeux}} \right) RT$$

En conséquence, pour la réaction de synthèse de l'ammoniac :

$$\Delta_r U^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_2) - (2 - 4)RT_2$$

$$\Delta_r U^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_2) + 2RT_2$$

→ Réponse **B**

• Question 5 : réponse **D**

Numériquement :

$$\Delta_r U^0(500 \text{ K}) = -101\,700 + 2 \times 8,31 \times 500 = -93\,400 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r U^0(500 \text{ K}) = -93,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

→ Réponse **D**

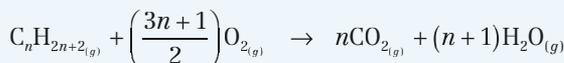


Le produit RT s'exprimant en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ et non en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, on veillera à convertir $\Delta_r H^0(500 \text{ K})$ en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

→ QCM 2 Enthalpies standard de formation

• Question 1 : réponse **C**

L'équation bilan de la réaction de combustion de l'alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ s'écrit :



Lors de la combustion, il faut rompre toutes les liaisons de covalence des réactifs, à savoir :

- $(n - 1)$ liaisons C - C;
- $(2n + 2)$ liaisons C - H;
- $\left(\frac{3n+1}{2}\right)$ liaisons O \equiv O;

Soit au total :

$$(n - 1) + (2n + 2) + \left(\frac{3n+1}{2}\right) = (4,5 n + 1,5) \text{ liaisons}$$

→ Réponse **C**

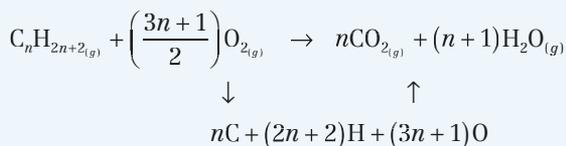


Lors de la combustion, il faut également former toutes les liaisons de covalence des produits, à savoir :

- $2n$ liaisons C = O;
- $(2n + 2)$ liaisons O - H.

• Question 2 : réponse **D**

Considérons l'atomisation de toutes les espèces chimiques intervenant dans la réaction de combustion, et formons le cycle ci-dessous :



D'après ce cycle, l'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ s'écrit, en fonction des énergies de liaison :

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^0_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} &= (n-1)E_{\text{C-C}} + (2n+2)E_{\text{C-H}} + \left(\frac{3n+1}{2}\right)E_{\text{O=O}} - 2nE_{\text{C=O}} - (2n+2)E_{\text{O-H}} \\
 \Delta_r H^0_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} &= (n-1) \times 345 + (2n+2) \times 413 \\
 &\quad + \left(\frac{3n+1}{2}\right) \times 498 - 2n \times 803 - (2n+2) \times 462
 \end{aligned}$$

Soit finalement :

$$\Delta_r H^0_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} = -612 n - 194 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

→ Réponse **D**

• Question 3 : réponse D

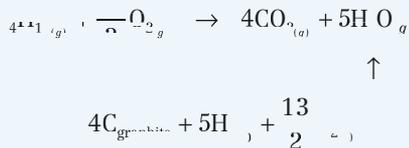
Numériquement, l'enthalpie standard de la réaction de combustion du butane C_4H_{10} est : $\Delta_r H^0_{C_4H_{10}} = 2\,642 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r H^0_{C_4H_{10}} = 0$$



1

4**1



$$\Delta_r H^0_{C_4H_{10}} = 5 \Delta_f H^0_{H_2O(g)} + 4 \Delta_f H^0_{CO_2(g)} - \Delta_r H^0_{C_4H_{10}}$$

$$\Delta_r H^0_{C_4H_{10}} = 5 \Delta_f H^0_{H_2O(g)} + 4 \Delta_f H^0_{CO_2(g)} - \Delta_r H^0_{C_4H_{10}}$$

$$\Delta_r H^0_{C_4H_{10}} = 5 \times (-285) + 4 \times (-394) - \Delta_r H^0_{C_4H_{10}}$$

$$\Delta_r H^0_{C_4H_{10}} = -144 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$