

Collection de sciences physiques

Toutes classes préparatoires
aux grandes écoles scientifiques
Premier cycle universitaire

GUIDE
PRATIQUE



René DIDIER
Pierre GRÉCIAS

exercices et problèmes de

chimie générale sup.

Abrégé de cours / Formulaire

Questionnaire d'auto-contrôle

Exercices et problèmes de concours corrigés



COLLECTION

DE SCIENCES

PHYSIQUES

GUIDE PRATIQUE

*Toutes classes préparatoires
aux grandes écoles scientifiques
Premier cycle universitaire*



Exercices et problèmes de
CHIMIE
GÉNÉRALE SUP.

- Abrégé de cours/Formulaire
- Tests d'auto-contrôle
- Exercices et problèmes de concours corrigés

René Didier
*Agrégé de l'Université
Professeur de Chaires Supérieures
de Chimie
Lycée Thiers - Marseille*

Pierre Gréclias
*Agrégé de l'Université
Professeur de Chaires Supérieures
de Chimie
Lycée Thiers - Marseille*

LONDRES



PARIS

NEW YORK

11, rue Lavoisier
F 75384 Paris Cedex 08

Chez le même éditeur,

- Cet ouvrage d'exercices et problèmes est le complément des ouvrages de cours de chimie, selon option MP, PC, PT, PSI, Bio, Vêto.



COLLECTION DE SCIENCES PHYSIQUES

Chimie sup. PCSI, René DIDIER – Pierre GRÉCIAS
Chimie sup. MPSI, PTSI, René DIDIER –
Pierre GRÉCIAS



COLLECTION BIO-VÊTO

Chimie 1, Pierre GRÉCIAS – Jean-Pierre MIGEON

- Il est conçu selon le même modèle que *son équivalent* en chimie organique :

Exercices et problèmes de CHIMIE ORGANIQUE,
René DIDIER – Pierre GRÉCIAS



© **TECHNIQUE & DOCUMENTATION, 1995**

ISBN : 2-7430-0078-3 – Exercices et problèmes de Chimie Générale Sup.
ISSN : 0767-273X

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur ou du Centre Français d'Exploitation du droit de copie (3, rue Hautefeuille - 75006 PARIS), est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (Loi du 1^{er} juillet 1992 - art. L 122-4 et L 122-5 et Code Pénal art. 425).

AVANT-PROPOS

- *Cet ouvrage d'exercices et de problèmes est le complément direct* des deux livres de Chimie Sup. PCSI et MPSI/PTSI qui viennent de paraître dans la même collection ainsi que du livre de Chimie 1 Bio-Véto chez le même éditeur.
- *Son objectif* est de permettre aux différents étudiants de tester et de compléter leurs connaissances dans le domaine de la chimie générale.
- *Les différents chapitres de cet ouvrage* reprennent les titres de la « Chimie Sup. PCSI », tout en restant fidèles aux divers programmes PCSI, MPSI/PTSI ou Bio-Véto.
En effet, chaque titre de chapitre précise, en haut et à gauche, le type de classe à laquelle il s'adresse. Ainsi, tout étudiant, selon sa section, ne travaillera que les chapitres qui le concernent.
- *La plupart des chapitres comprennent trois rubriques :*

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE : Sur trois pages maximum, l'essentiel du cours (le noyau dur) est exposé sans phrases inutiles, mais avec clarté, les différentes formules à mémoriser étant bien mises en évidence.

AUTOCONTRÔLE : La réponse aux dix tests permet de voir si les différentes notions du chapitre ont été assimilées. Avant de répondre, il convient de bien réfléchir : il ne s'agit pas d'une épreuve de vitesse, mais d'un travail de synthèse et de mise au point.

EXERCICES ET PROBLÈMES : Les différents exercices classés selon les mêmes rubriques que dans la « Chimie Sup. » et avec les mêmes numéros sont résolus. Cette résolution peut être assez rapide ou au contraire plus détaillée s'il s'agit d'un point plus délicat.

D'autres exercices, non numérotés, et correspondant à « Chimie 1 Bio-Véto », sont ajoutés de façon à traiter plus totalement telle ou telle partie.

À la fin de certains chapitres (*Architecture de la matière*, ou *Thermodynamique*) sont rajoutés des extraits de problèmes de concours résolus.

- Enfin, pour les deux thèmes du programme de Sup. (*Cinétique chimique* et *Solutions aqueuses*) permettant de traiter des problèmes de concours dans leur intégralité, sont placés des chapitres dits « Problèmes de Synthèse », permettant de faire la *synthèse* de plusieurs chapitres. Les étudiants peuvent alors s'entraîner à travailler sur un sujet plus étendu que celui, nécessairement limité, d'un chapitre.
- Nous souhaitons que ce livre les aide à mieux comprendre et assimiler les bases de la Chimie Générale.

Bon courage et bon travail...

René DIDIER - Pierre GRÉCIAS



TABLE DES MATIÈRES

Avant propos V

ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE 1

Chapitre 1 : Quantification de l'énergie des atomes 3

Chapitre 2 : L'atome hydrogénoïde 13

Chapitre 3 : L'atome polyélectronique 27

Chapitre 4 : Classification périodique des éléments 36

Chapitre 5 : Les molécules : première approche 49

Chapitre 6 : Théorie des orbitales moléculaires 68

Chapitre 7 : Complexes des métaux de transition 78

Chapitre 8 : Structure cristalline. Cas des métaux 87

Chapitre 9 : Autres structures cristallines 99

CINÉTIQUE CHIMIQUE 117

Chapitre 10 : Lois de vitesse 118

Chapitre 11 : Cinétique formelle 130

Chapitre 12 : Etude expérimentale de la cinétique 147

Chapitre 13 : Mécanismes réactionnels 159

Chapitre 14 : La catalyse 180

Chapitre 15 : Problèmes de synthèse : Cinétique chimique 196

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE*	219
<i>(* limitée au premier principe)</i>	
Chapitre 16 : Le premier principe ; grandeurs du système	220
Chapitre 17 : Transformations chimiques ; grandeurs de réaction ..	230
Chapitre 18 : Transformations physicochimiques	244
SOLUTIONS AQUEUSES	259
Chapitre 19 : L'eau, solvant.....	260
Chapitre 20 : Bilans de transfert de particules	270
Chapitre 21 : Les couples acidobasiques.....	274
Chapitre 22 : pH des solutions aqueuses.....	286
Chapitre 23 : Dosages acidobasiques.....	304
Chapitre 24 : Réactions de complexation.....	326
Chapitre 25 : Réactions de précipitation.....	340
Chapitre 26 : Domaines de prédominance	364
Chapitre 27 : L'oxydoréduction ; formule de Nernst	370
Chapitre 28 : Bilans rédox.....	381
Chapitre 29 : Problèmes de synthèse – Solutions aqueuses & informatique.....	401

Architecture de la matière

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS
Numérotation moderne des colonnes

Bloc s		Bloc p										Bloc f														ALCALINO-TERRÉUX		ALCAINS		HALOGENÈS							GAZ NOBLES																																																																																											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105																								
H hydrogène 1,01	He hélium 4,0	Li lithium 6,9	Be beryllium 9,0	B bore 10,8	C carbone 12,0	N azote 14,0	O oxygène 16,0	F fluor 19,0	Ne néon 20,2	Na sodium 23,0	Mg magnésium 24,3	Al aluminium 27,0	Si silicium 28,1	P phosphore 31,0	S soufre 32,1	Cl chlore 35,5	Ar argon 39,9	K potassium 39,1	Ca calcium 40,1	Sc scandium 44,9	Ti titane 47,9	V vanadium 50,9	Cr chrome 52,0	Mn manganèse 54,9	Fe fer 55,8	Co cobalt 58,9	Ni nickel 58,7	Cu cuivre 63,5	Zn zinc 65,4	Ga gallium 69,7	Ge germanium 72,6	As arsenic 74,9	Se sélénium 79,0	Br brome 79,9	Kr krypton 83,8	Rb rubidium 85,5	Sr strontium 87,6	Y yttrium 88,9	Zr zirconium 91,2	Nb niobium 92,9	Mo molybdène 95,9	Ru ruthénium 101,1	Rh rhodium 102,9	Pd palladium 106,4	Ag argent 107,9	Cd cadmium 112,4	In indium 114,8	Sn étain 118,7	Sb antimoine 121,8	Te tellure 127,6	I iode 126,9	Xe xénon 134,3	Ba baryum 137,3	La lanthane 138,9	Hf hafnium 178,5	Ta tantalum 180,9	W tungstène 183,9	Re rhenium 186,2	Os osmium 190,2	Ir iridium 192,2	Pt platine 195,1	Au or 197,0	Hg mercure 200,6	Tl thallium 204,4	Pb plomb 207,2	Bi bismuth 209,0	Po polonium (209)	At astate (210)	Rn radon (222)	Fr francium (223)	Ra radium (226)	Ac actinium (227)	Th thorium (232)	Pa protactinium (231)	U uranium (238)	Np néphtalium (237)	Pu plutonium (244)	Am américium (243)	Cm curium (247)	Bk berkélium (247)	Cf californium (251)	Es einsteinium (254)	Fm fermium (257)	Md mendelevium (258)	No nobélium (259)	Lr lawrencium (260)	Ce cérium (140)	Pr praseodyme (140)	Nd néodyme (144)	Pm prométhium (145)	Sm samarium (150)	Eu europium (152)	Gd gadolinium (157)	Tb terbium (159)	Dy dysprosium (163)	Ho holmium (165)	Er erbium (167)	Tm thulium (169)	Yb ytterbium (173)	Lu lutécium (175)	Ce cérium (140)	Pr praseodyme (140)	Nd néodyme (144)	Pm prométhium (145)	Sm samarium (150)	Eu europium (152)	Gd gadolinium (157)	Tb terbium (159)	Dy dysprosium (163)	Ho holmium (165)	Er erbium (167)	Tm thulium (169)	Yb ytterbium (173)	Lu lutécium (175)	Ce cérium (140)	Pr praseodyme (140)	Nd néodyme (144)	Pm prométhium (145)	Sm samarium (150)	Eu europium (152)	Gd gadolinium (157)	Tb terbium (159)	Dy dysprosium (163)	Ho holmium (165)	Er erbium (167)	Tm thulium (169)	Yb ytterbium (173)	Lu lutécium (175)

Quantification de l'énergie des atomes

a

*Introduction : composition de l'atome
Rayonnement électromagnétique
Spectre de l'atome H
Interprétation de Bohr*

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

Introduction : composition de l'atome

● **Atome** : noyau + cortège électronique.

- **Noyau** : partie sphérique centrale ($\varnothing \approx 10^{-14} \text{ m} = 10 \text{ fermi}$).

A nucléons $\left\{ \begin{array}{l} Z \text{ protons } (q = +e = +1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}, m_p), \\ A - Z \text{ neutrons } (q = 0, m_n \approx m_p \approx 1 \text{ uma} = \frac{1}{N_A} \text{ g}). \end{array} \right.$

- **Cortège électronique** (\rightarrow taille de l'atome : $\varnothing \approx 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$).

Z électrons ($q = -e, m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}, m_e \approx \frac{m_p}{1840}$).

Symbole atome : nombre de masse $\rightarrow A^X$
numéro atomique $\rightarrow Z^X$

● **Matière** : structure lacunaire, car entassée dans le noyau.

- **Cohésion** par interactions fortes : forces nucléaires.

- **Modèle de la goutte liquide** : $R = R_0 A^{1/3} \approx 1,2 A^{1/3} \text{ (fermi)}$.

- **Masse du noyau** \approx masse de l'atome $\approx A \text{ uma}$ ou $A \text{ g mol}^{-1}$.

- **Élément** : caractérisé par Z , nombre de protons.

– Isotopes ${}^A_Z X$, ${}^{A'}_Z X$ ↓ % isotopique molaire

– Masse molaire : $M = \sum_i x_i M_i$ ← masse molaire atomique

Rappel : la mole a été définie grâce à ${}^{12}_6 C$ par :

12 g de ${}^{12}_6 C \rightarrow 1$ mol d'atomes, soit $6,022 \cdot 10^{23}$ atomes ;

N_A (constante d'Avogadro) = $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

1. Rayonnement électromagnétique

- Ensemble des radiations de longueur d'onde λ :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \begin{array}{l} \rightarrow \text{vitesse de la lumière dans le vide} \\ \rightarrow \text{fréquence} \end{array}$$

- On distingue : – IR : $\lambda > 700 \text{ nm}$,
– visible : $400 < \lambda < 700 \text{ nm}$,
– UV : $\lambda < 400 \text{ nm}$.
- Energie associée : $\varepsilon = h\nu$, avec h constante de Planck.

2. Spectre de l'atome d'hydrogène (${}^1_1 H$)

- Spectre de raies, constitué de 4 raies situées dans le visible.
- La formule de Balmer permet de retrouver les λ de ces raies :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad \text{avec } m \text{ (entier) } > 2, \text{ et } R_H \text{ constante de Rydberg.}$$

- Généralisation à la formule de Ritz :

$$\sigma = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad \text{avec } m > n, m \text{ et } n \text{ entiers.}$$

Si $n = 1$: série de Lyman ; $n = 2$: série de Balmer, ...

3. Interprétation de Bohr

- Trajectoire circulaire pour l'électron, avec énergie stationnaire quantifiée :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ en eV} \quad (n \text{ entier } > 0).$$

• **Emission ou absorption** d'énergie si changement de trajectoire de l'électron : $E_m - E_n = h\nu$, soit $E_n = -hc \frac{R_H}{n^2}$.

• **Rayon fondamental** de l'atome de Bohr : $a = 0,0529 \text{ nm}$;
sur niveau n :

$$r_n = an^2$$

• **Pour les hydrogénéoïdes** (Z protons, 1 électron) : $\frac{A}{Z} X^{(Z-1)+}$

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} Z^2 \text{ et } r_n = a \frac{n^2}{Z}$$



BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• **Composition de l'atome**

1. Le nombre de neutrons correspond au nombre d'électrons.

.....

• **Rayonnement électromagnétique**

2. La longueur d'onde de fréquence $\nu = 10^{15}$ Hz est visible.

.....

• **Spectre de l'atome H**

3. Le spectre visible de l'atome H contient l'ensemble des raies comprises entre 400 et 700 nm.

.....

4. La linéarisation du spectre visible de l'atome H montre que λ est une fonction affine de $\frac{1}{m^2}$, m entier.

.....

5. La série de Lyman est dans l'infrarouge.

.....

6. La constante de Rydberg a les dimensions d'une longueur d'onde.

• **Interprétation de Bohr**

7. L'énergie d'une orbite stationnaire est $E_n = \frac{13,6}{n^2}$ en eV.

8. Si n augmente, l'atome absorbe de l'énergie rayonnante.

9. Le rayon d'un état excité est plus grand que celui du fondamental.

10. Le niveau de l'état fondamental d'un hydrogénoïde est supérieur à celui de l'atome H.

► **Réponses**

1. *Non*, $A-Z$ peut être différent de Z (soit $A \neq 2Z$, exemple ${}^1_1\text{H}$).

2. *Non*, car la longueur d'onde $\lambda = \frac{c}{\nu} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ m}$, soit $\lambda = 300 \text{ nm}$, appartient à l'U.V.

3. *Non*, car il s'agit d'un spectre discontinu ou de raies.

4. *Non*, car c'est l'inverse $\frac{1}{\lambda}$ qui est une fonction affine de $\frac{1}{m^2}$.

5. *Non*, car cette série est dans l'U.V. (transitions vers le fondamental, $n = 1$, plus énergétiques).

6. *Non*, R_H a les dimensions de l'inverse d'une longueur d'onde.

7. *Non*, car les différentes énergies sont négatives, l'origine en énergie correspond à $\text{H}^+ + \text{e}^-$ à l'infini.

8. *Oui*, car l'énergie augmente (elle devient moins négative).

9. *Oui*, car $r_n = a n^2$ et $n > 1$.

10. *Non*, car $E_n = -\frac{13,6}{n^2} Z^2$ avec $Z > 1$ ($E_{1(Z)} < E_{1(H)}$).



EXERCICES ET PROBLÈMES

COMPOSITION DE L'ATOME

• Symbole de l'atome

De la donnée de ${}_{15}^{31}\text{P}$, tirer tous les renseignements sur la composition de cet atome de phosphore.

◆ Nous lisons $A = 31$ et $Z = 15$, soit :

- un noyau constitué de 15 protons et $31 - 15 = 16$ neutrons.
- un ensemble de 16 électrons.

La masse atomique est sensiblement égale à A , soit 31 g mol^{-1} .

• Noyau : modèle de la goutte liquide

Dans ce modèle, le rayon du noyau est donné par : $R = R_0 A^{1/3}$, avec $R_0 = 1,2 \text{ fermi} = 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ m}$.

Calculer rayon et masse volumique du noyau de ${}_{92}^{238}\text{U}$.

◆ Nous disposons de $A = 238$, soit :

$$R = 1,2 (238)^{1/3} = 7,4 \text{ fermi.}$$

La masse volumique est par définition (pour un atome) :

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{M}{N_A \frac{4}{3} \pi R^3} = \frac{3M}{4\pi N_A R_0^3 A}$$

Comme $M \approx A$ en g mol^{-1} , il vient :

$$\rho = \frac{3}{4\pi R_0^3 N_A} \text{ en g (unité de } R_0)^{-3}$$

$$\rho = 2,3 \cdot 10^{14} \text{ g cm}^{-3}$$

Une densité de l'ordre de 10^{14} atteste de l'énorme cohésion du noyau.

• Masse molaire atomique d'un élément

Le carbone naturel est constitué de x % de l'isotope $^{12}_6\text{C}$ et y % de l'isotope $^{13}_6\text{C}$ (x, y titres molaires). La masse molaire de l'isotope 13 est $13,0063 \text{ g mol}^{-1}$. Calculer les pourcentages isotopiques x et y sachant que la masse molaire de l'élément carbone est $M = 12,01115 \text{ g mol}^{-1}$.

◆ Par définition : $M = x M_1 + y M_2$

avec $M_1 = 12 \text{ g mol}^{-1}$ (origine de la mole), et M_2 donnée.

Comme $x + y = 1$, il vient : $M = x (M_1 - M_2) + M_2$, soit :

$$x = \frac{M - M_2}{M_1 - M_2} = 0,9889 = 98,89 \text{ \% de } ^{12}_6\text{C},$$

et donc : $y = 1,11 \text{ \% de } ^{13}_6\text{C}$.

SPECTRE DE L'ATOME H

1. Constante de Rydberg

Connaissant les 4 longueurs d'onde du spectre visible de l'atome H ($\lambda = 410, 434, 486$ et 656 nm) et en utilisant la formule de Balmer, calculer la constante de Rydberg.

◆ Explicitons la constante de Rydberg R_H à partir de la série de Balmer :

$$R_H = \frac{1/\lambda}{\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}}$$

en donnant à m les valeurs 3, 4, 5, 6, pour $\lambda = 656, 486, \dots$ en nm.

On obtient :

m	3	4	5	6
R_H en cm^{-1}	109 756,1	109 739,4	109 721,3	109 756,1

La moyenne entre ces 4 valeurs est $R_H = 109 743,2 \text{ cm}^{-1}$, soit la valeur théorique $109 677,5$ à $0,06 \text{ \%}$ près.

2. Série de Lyman

Calculer les longueurs d'onde de la série de Lyman (on se limitera aux quatre premières valeurs). Donnée : $R_H = 109\,677,5 \text{ cm}^{-1}$.

◆ Pour cette série, $\sigma = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ avec $m = 2, 3, \dots$

En prenant $R_H = 109\,677,5 \text{ cm}^{-1}$, on calcule $\lambda = \frac{1}{\sigma}$ (domaine UV) :

m	2	3	4	5
$\lambda, \text{ nm}$	121,6	102,6	97,3	95,0

INTERPRÉTATION DE BOHR (cas de H)

3. Masse réduite

Dans l'expression théorique de la constante de Rydberg, intervient la masse réduite μ du système électron-proton. Quelle serait la valeur de R_H si on remplaçait μ par la masse m de l'électron ? Quelle erreur en résulterait sur le nombre d'onde σ ? sur la longueur d'onde λ ?

◆ R_H étant proportionnelle à la masse réduite μ , on a : $\frac{R'_H}{R_H} = \frac{m}{\mu}$, m étant la masse de l'électron et R'_H la valeur à calculer de la constante de Rydberg.

Comme $\mu = \frac{mM}{m+M}$, M étant la masse du proton, on établit :

$$\frac{R'_H}{R_H} = \frac{m+M}{M} = 1 + \frac{m}{M} \approx 1,0005 \quad \left(\frac{M}{m} \approx 1840 \right).$$

D'où : $R'_H = 109\,732,3 \text{ cm}^{-1}$.

On a donc : $\frac{\Delta R_H}{R_H} = 5 \cdot 10^{-4} = 0,05\% \quad (\Delta R_H = +54,8 \text{ cm}^{-1})$.

Comme $\sigma = \alpha R_H$, $\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \frac{\Delta R_H}{R_H} = 0,05\%$; les nombres d'onde augmentent donc

de 0,05 % et les longueurs d'onde diminuent de 0,05 % car $\lambda = \frac{1}{\sigma}$ et

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = -\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = -0,05\%.$$

4. Absorption d'énergie

Quelle énergie faut-il fournir à une mole d'atomes d'hydrogène de l'état $n = 2$ à l'état $n = 4$? Quelle serait la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique correspondant ?

- ◆ Le passage de $n = 2$ à $n = 4$ correspond à l'augmentation de l'énergie $\Delta E = E_4 - E_2 = 13,6 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{16} \right) = 2,55 \text{ eV}$ (ou 246 kJ mol^{-1}). Cela correspond à une raie de la série de Balmer ($n = 2$ et $m = 4$) soit $\lambda = 486 \text{ nm}$.

• Spectre d'émission de H

On considère un atome d'hydrogène excité dans l'état $n = 3$.

a) Préciser son spectre d'émission en calculant les longueurs d'onde des photons émis.

b) Préciser le diagramme d'énergie associé.

Donnée : $R_H = 109\,677,5 \text{ cm}^{-1}$.

- ◆ a) Le spectre d'émission correspond au retour de l'électron d'un niveau excité à un niveau inférieur plus stable : nous aurons ici $\lambda_{3 \rightarrow 2}$, $\lambda_{2 \rightarrow 1}$ et $\lambda_{3 \rightarrow 1}$ (3 raies).

D'après la formule de Ritz :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \text{ avec } m > n, \text{ il vient :}$$

- $\lambda_{3 \rightarrow 2} = 656 \text{ nm}$ (raie visible, de la série de Balmer).
- $\lambda_{2 \rightarrow 1} = 122 \text{ nm}$ et $\lambda_{3 \rightarrow 1} = 103 \text{ nm}$ (série de Lyman : UV).

b) Le diagramme d'énergie s'en déduit aisément : Fig. 1.

Trois niveaux d'énergie sont à considérer :

- le niveau excité de départ : $n = 3 \Rightarrow E_{(3)} = -1,51 \text{ eV}$,
- les niveaux atteints après émission : $E_{(m)} - E_{(n)} = h\nu_{m \rightarrow n}$
- $n = 2 \Rightarrow E_{(2)} = -3,42 \text{ eV}$.
- $n = 1 \Rightarrow E_{(1)} = -13,6 \text{ eV}$.

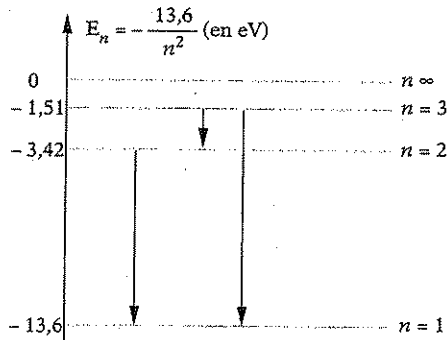


Fig. 1

CAS DES HYDROGÉNOÏDES

5. Energie d'ionisation

Calculer l'énergie d'ionisation de l'ion Li^{2+} ($Z = 3$).

- ◆ Pour un hydrogénoïde, on a $E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$, soit $E_n = -\frac{122,4}{n^2}$ dans le cas de $Z = 3$.

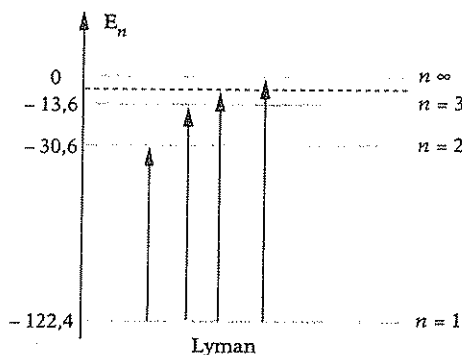
L'énergie d'ionisation est l'opposée de l'énergie de l'état fondamental soit : $E_i = -E_1 = 122,4 \text{ eV}$ ou $11,8 \text{ MJ mol}^{-1}$.

◦ Série de Lyman de Li^{2+}

Tracer le diagramme énergétique associé à la série de Lyman dans le spectre d'absorption de Li^{2+} ($Z = 3$). Calculer les longueurs d'onde des raies spectrales. Donnée : $R_{\text{H}} = 109\,677,5 \text{ cm}^{-1}$.

◆ Désormais : $E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$ et $\frac{1}{\lambda} = R_{\text{Li}} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ avec $R_{\text{Li}} = R_{\text{H}} Z^2 = 9 R_{\text{H}}$.

La série d'absorption de Lyman correspond à $n = 1 \rightarrow m$, soit :



◦ aspect énergétique (Fig. 2)

$$E_{(1)} = -122,4 \text{ eV}$$

$$E_{(2)} = -30,6 \text{ eV}$$

$$E_{(3)} = -13,6 \text{ eV}$$

$$E_{(\infty)} = 0$$

◦ raies spectrales : domaine UV

$$\lambda_{1 \rightarrow 2} = 13,6 \text{ nm} ; \lambda_{1 \rightarrow 3} = 11,4 \text{ nm} ; \lambda_{1 \rightarrow \infty} = 10,1 \text{ nm}.$$

Fig. 2

6. Spectre d'émission de He^+

■ L'ion He^+ ($Z = 2$) admet-il des raies d'émission dans le spectre visible ?
 ■ Donnée : $R_{\text{H}} = 109\,677,5 \text{ cm}^{-1}$.

◆ Utilisons la formule de Ritz, $\sigma = R_{\text{He}} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ avec R_{He} (constante de Rydberg

de l'hélium) $\approx R_{\text{H}} Z^2 = 4 R_{\text{H}}$: les nombres d'onde de l'atome H sont multipliés par 4, donc les longueurs d'onde sont divisées par 4.

$$\lambda = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{4R_{\text{H}} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)} = \frac{22,8}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}} \text{ en nm}$$

(d'après $\frac{1}{4R_{\text{H}}} = 2,28 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 22,8 \text{ nm}$).

On doit donc avoir :

$$400 < \frac{22,8}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}} < 700, \text{ soit } 0,033 < \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} < 0,057.$$

Appelons $f(n, m)$ la fonction $\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}$. On calcule :

$$n = 3 \quad f(3,4) = 0,049 \rightarrow \text{où,}$$

$$f(3,5) = 0,071 \rightarrow \text{non.}$$

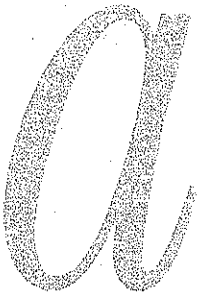
$$n = 4 \quad f(4,5) = 0,023 \rightarrow \text{non,}$$

$$f(4,6) = 0,035 \rightarrow \text{où.}$$

Donc l'ion He^+ a des raies d'émission dans le visible.

L'atome hydrogénoïde

*Eléments de mécanique quantique
Nombres quantiques
Orbitales atomiques*



ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Eléments de mécanique quantique

- Relation de De Broglie : $\lambda = \frac{h}{p}$ (dualité onde - corpuscule).
- Principe d'incertitude de Heisenberg : $\Delta x \Delta p_x \approx h$
($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J s \rightarrow fin de la notion d'orbite électronique).
- Description ondulatoire de l'électron \rightarrow fonction d'onde $\Psi(x, y, z)$

$dP = \Psi^2 d\tau$, probabilité de trouver l' e^- dans le volume élémentaire $d\tau$.

- Ψ obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger : $H\Psi = E\Psi$, avec H hamiltonien (opérateur).

2. Nombres quantiques

Apparaissent par résolution de l'équation de Schrödinger.

- Nombre quantique principal n : entier \rightarrow énergie avec :

$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}, \text{ en eV.}$$

- Nombre quantique secondaire l : entier, avec $0 \leq l \leq n - 1$,
 \rightarrow forme de l'O.A.

- si $l = 0 \rightarrow$ électron s ,
- si $l = 1 \rightarrow$ électron p ,
- si $l = 2 \rightarrow$ électron d .

- **Nombre quantique magnétique m_l** : entier relatif, avec $-l \leq m_l \leq +l$,
→ précise l'orientation de l'O.A.

Triplet $n, l, m_l \rightarrow$ état de l'atome

3. Orbitales atomiques

- En coordonnées sphériques :

$$\Psi_{n, l, m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n, l}(r) Y_{l, m_l}(\theta, \varphi)$$

partie radiale partie angulaire

- On confond souvent la **notion d'O.A.** avec sa **partie angulaire** $Y_{l, m_l}(\theta, \varphi)$.
- **Différentes O.A. :**
 - s à symétrie sphérique : (Fig. 1),
 - p_x, p_y, p_z (Fig. 2) avec axe de symétrie.

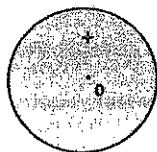


Fig. 1 : O.A. s

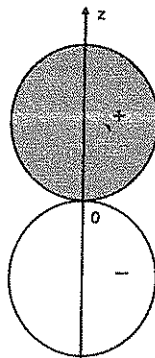


Fig. 2 : O.A. p_z



BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• **Éléments de mécanique quantique**

1. La position d'une particule est connue avec d'autant plus de précision que la vitesse est elle aussi mieux connue.

.....

2. La normation d'une fonction d'onde se traduit par $\int |\Psi|^2 d\tau = \text{constante}$, l'intégrale étant étendue à tout l'espace.

.....

• **Nombres quantiques**

3. Le nombre quantique n définit seul l'énergie de l'électron.

.....

4. Un électron p a le nombre quantique magnétique $m_l = 2$.

.....

5. Le vecteur moment cinétique orbital est quantifié par le nombre quantique secondaire l .

.....

6. Le triplet 3, 1, 2 définit un état possible de l'atome.

.....

◦ Orbitales atomiques

7. Dans l'O.A., la partie angulaire dépend seulement de n et m_l .
.....
8. Les O.A. 1s et 2s sont identiques.
.....
9. La probabilité de trouver un e^- sur une O.A. s est maximale à la surface de celle-ci.
.....
10. Le nom de l'O.A. p_z est lié à un élément de symétrie.
.....

► Réponses

1. *Non*, car le produit des erreurs Δx et Δv_x est : $\Delta x \Delta v_x \approx \frac{h}{m}$.
2. *Non*, la normation s'écrit $\int \Psi^2 d\tau = 1$, car la probabilité de trouver l'électron dans tout l'espace est forcément 1.
3. *Oui*, pour un atome hydrogénoïde : $E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$.
4. *Non*, car, pour un électron p, $l = 1$ donc $m_l = \pm 1, 0$ (et non 2).
5. *Non*, l quantifiant le module du moment orbital et m_l son orientation dans l'espace.
6. *Non*, car le triplet n, l, m_l avec $n = 3$ et $l = 1$ ne peut donner $m_l = 2$.
7. *Non*, $Y_{l, m_l}(\theta, \varphi)$ dépend de l et m_l .
8. *Oui*, si l'O.A. se ramène à sa partie angulaire.
9. *Non*, la probabilité étant liée au volume de l'O.A.
10. *Oui*, l'axe Oz étant un axe de symétrie.



EXERCICES ET PROBLÈMES

ÉLÉMENTS DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

1. Relation de De Broglie

Soit un proton, de masse $m = 1,67 \cdot 10^{-24}$ g, possédant l'énergie cinétique $E_c = 1000$ eV. Calculer la longueur d'onde λ de De Broglie de ce proton.

Constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J s.

◆ L'onde associée au proton a une longueur d'onde $\lambda = \frac{h}{p}$. L'énergie cinétique étant

$E_c = \frac{1}{2}mv^2$, soit en utilisant la quantité de mouvement $p = mv$, $E_c = \frac{p^2}{2m}$, on

obtient : $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m E_c}} = 0,91 \cdot 10^{-12}$ m.

2. Principe d'incertitude d'Heisenberg

Un skieur, de masse $M = 70$ kg, se déplace à une vitesse de 100 ± 1 km h^{-1} . Calculer l'incertitude sur sa position.

Donnée : $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J s.

◆ La relation d'incertitude de Heisenberg permet d'écrire :

$$\Delta x \Delta v_x \simeq \frac{h}{M} = 0,0947 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta v_x = 1 \text{ km h}^{-1} = \frac{1}{3,6} \text{ m s}^{-1}, \text{ soit } \underline{\Delta x \approx 0,34 \cdot 10^{-34} \text{ m.}}$$

Le principe d'incertitude ne joue un rôle important que dans le domaine de l'infiniment petit (cas des particules élémentaires).

• Cas d'un proton

Soit un proton d'énergie $E_c = 1 \text{ keV}$, mesurée avec une précision de 10^{-5} . Calculer l'incertitude sur sa position, si $m_p = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ et $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$.

◆ Un proton, d'énergie $E_c = 1 \text{ keV}$, possède une vitesse :

$$v = \sqrt{\frac{2 E_c}{m_p}} = 4,38 \cdot 10^5 \text{ m s}^{-1}.$$

En utilisant la différenciation logarithmique :

$$\ln v = \frac{1}{2} \ln E_c + \text{cte} \Rightarrow \frac{dv}{v} = \frac{1}{2} \frac{dE_c}{E_c},$$

l'incertitude sur cette vitesse est de :

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{1}{2} \frac{\Delta E_c}{E_c} = 5 \cdot 10^{-6}, \text{ soit } \underline{\Delta v = 2,2 \text{ m s}^{-1}}.$$

On peut dire que la vitesse est parfaitement connue. Dans ce cas, d'après le principe d'Heisenberg, si on suppose le mouvement selon x' :

$$\Delta x \Delta v_x \approx \frac{h}{m_p} \Rightarrow \underline{\Delta x \approx 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ m.}}$$

Cela est énorme à l'échelle des distances atomiques.

3. Equation de Schrödinger

Une particule, de masse m , se déplace suivant l'axe des x . L'énergie potentielle est définie par : $V(x) = 0$ pour $x \leq 0$ et $V(x) = V_0$ pour $x \geq 0$.

Ecrire et résoudre l'équation de Schrödinger pour les deux régions de l'axe ($x < 0$ et $x > 0$). On écrira en outre que, pour $x = 0$, la fonction d'onde ψ et sa

dérivée $\frac{d\psi}{dx}$ sont continues.

Donnée : $H\psi = E\psi$, avec H hamiltonien du système, opérateur s'exprimant

simplement ici $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$. On rappelle $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

◆ L'équation de Schrödinger s'écrit donc :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi.$$

Étudions la solution de ce problème unidimensionnel dans les deux cas : $x \leq 0$ et $x \geq 0$.

a) $x \leq 0$: $V(x) = 0 \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$, soit :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0.$$

On reconnaît l'équation différentielle d'un oscillateur : $\psi'' + \alpha^2 \psi = 0$, avec $\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} > 0$ ($E > 0$, car l'énergie se limite ici à de l'énergie cinétique).

La solution est *sinusoïdale* :

$$\psi_- = A \sin(\alpha x + \varphi_-) \text{ ou } \psi_- = \underline{A_1 \sin \alpha x + A_2 \cos \alpha x}.$$

b) $x \geq 0$: $V(x) = V_0 \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V_0 \psi = E \psi$, soit :

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \beta^2 \psi = 0, \text{ avec } \beta^2 = \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} < \alpha^2.$$

On a supposé $E > V_0$ (cela correspond à une énergie élevée de la particule incidente).

Il vient $\underline{\psi_+ = B_1 \sin \beta x + B_2 \cos \beta x}$.

La particule a donc un *comportement sinusoïdal dans tout l'espace* : il existe une probabilité de la trouver ($dP = \psi^2 dx$) tant pour $x \leq 0$ que pour $x \geq 0$.

L'image physique serait celle d'une onde incidente se propageant dans le sens des x croissants et, en $x = 0$, étant en partie transmise et en partie réfléchi.

Remarque : les continuités pour $x = 0$ de $\psi_{(x)}$ et $\frac{d\psi}{dx}$ conduisent à :

$$\bullet \psi_+(x=0) = A_2 = \psi_-(x=0) = B_2$$

$$\bullet \left. \begin{aligned} \frac{d\psi_+}{dx} &= \beta B_1 \cos \beta x - \beta B_2 \sin \beta x \\ \frac{d\psi_-}{dx} &= \alpha A_1 \cos \alpha x - \alpha A_2 \sin \alpha x \end{aligned} \right\} \left(\frac{d\psi_+}{dx} \right)_0 = \beta B_1 = \alpha A_1 = \left(\frac{d\psi_-}{dx} \right)_0$$

soit : $\underline{A_2 = B_2}$ et $\underline{A_1 = \frac{\beta}{\alpha} B_1} < B_1$ (l'onde transmise voit une *augmentation d'amplitude* : Fig. 3).

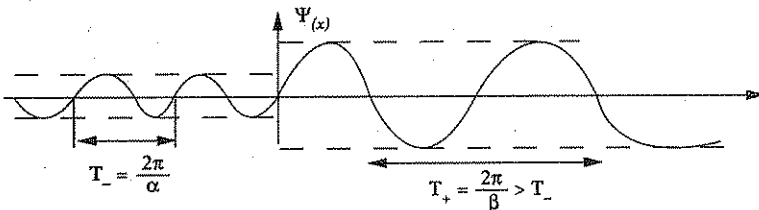


Fig. 3

4. Recherche de l'O.A. 1s de H

Rappel : équation de Schrödinger $\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V \right) \psi = E \psi$

a) On va résoudre l'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène en recherchant les fonctions d'onde qui ne dépendent que de r (orbitales atomiques s). Dans ces conditions, le laplacien Δ s'écrit : $= \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right)$. Démontrer que $\psi = Ae^{-Br}$ est solution de cette équation. Calculer la valeur de la constante B ($B = \frac{1}{a}$, a étant le rayon de l'atome de Bohr). Calculer l'énergie correspondante.

b) En normant la fonction propre ψ , déterminer la constante A .

Donnée : $I = \int_0^{\infty} e^{-x} x^2 dx = 2$.

◆ a) L'énergie potentielle de l'électron s'écrit $V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$. Si μ est la masse réduite du système proton-électron, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V \right) \psi = E\psi \text{ avec } \Delta = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right)$$

On peut écrire :

$$\Delta\psi = \frac{2\mu}{\hbar^2} (V - E)\psi$$

Avec $\psi = Ae^{-Br}$, on calcule

• $\frac{d\psi}{dr} = -ABe^{-Br}$

• puis $\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = \frac{d}{dr} \left(-AB r^2 e^{-Br} \right) = -AB \left[2re^{-Br} - Br^2 e^{-Br} \right]$

soit : $\Delta\psi = \left(AB^2 - \frac{2}{r} AB \right) e^{-Br}$.

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left(B^2 - \frac{2}{r} B \right) \psi = \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right) \psi$$

En identifiant les termes constants et les termes en $\frac{1}{r}$, on obtient :

$$B^2 = -\frac{2\mu}{\hbar^2} E \text{ et } 2B = \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

$$B = \frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = \frac{\pi\mu e^2}{\hbar^2 \epsilon_0} = \frac{1}{a}, \text{ } a \text{ étant le rayon de l'atome de Bohr.}$$

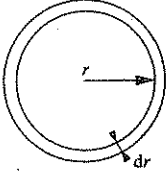
La valeur de B étant connue, on calcule l'énergie E :

$$E = -\frac{\hbar^2}{2\mu} B^2 = -\frac{\mu e^4}{8\hbar^2 \epsilon_0^2}$$

C'est l'énergie de l'atome d'hydrogène dans l'état fondamental, soit $-13,6 \text{ eV}$.

b) La description de l'atome par l'O.A. $\psi = Ae^{-r/a}$ suppose :

$$\int_{\text{tout l'espace}} \psi^2 dr = 1 \quad (\text{condition de normation}).$$



Vu la symétrie sphérique, l'espace est décrit par une succession de coquilles sphériques (Fig. 4) de volume

$dr = 4\pi r^2 dr$ (sphère de surface $4\pi r^2$ se déplaçant de dr).

$$A^2 \int_0^{\infty} e^{-2r/a} 4\pi r^2 dr = 1$$

Fig. 4

Si l'on pose $x = \frac{2r}{a}$, on obtient $dx = \frac{2}{a} dr$, soit :

$$A^2 \int_0^{\infty} e^{-x} 4\pi \left(\frac{a^2}{4} x^2 \right) \left(\frac{a}{2} dx \right) = 1,$$

$$\frac{\pi a^3}{2} A^2 \int_0^{\infty} e^{-x} x^2 dx = \pi a^3 A^2 = 1.$$

Il en résulte : $A = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}$.

L'intérêt de cet exercice est de montrer comment l'équation de Schrödinger permet d'atteindre les fonctions d'onde. Ici, on a retrouvé l'O.A. 1s :

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$$

LES NOMBRES QUANTIQUES

• Divers triplets possibles

Les triplets suivants de nombres quantiques sont-ils possibles ou non pour un même électron ?

a) $n = 3, l = 0, m_l = 0,$

d) $n = 2, l = 1, m_l = -1,$

b) $n = 2, l = 2, m_l = 0,$

e) $n = 3, l = 1, m_l = -2.$

c) $n = 0, l = 0, m_l = 0,$

◆ Il s'agit de vérifier les diverses règles : n entier, $0 \leq l \leq n - 1$ et $-l \leq m_l \leq +l$.

a) Oui, électron 3s.

d) Oui, électron 2p, avec $m_l = -1$.

b) Non, $l = n$ impossible.

e) Non, $|m_l| > l$ impossible.

c) Non, $n = 0$ impossible.

5. Divers états de l'atome

Déterminer les nombres quantiques associés au nombre quantique principal $n = 3$.

♦ À $n = 3$, sont associées trois valeurs du nombre quantique secondaire :

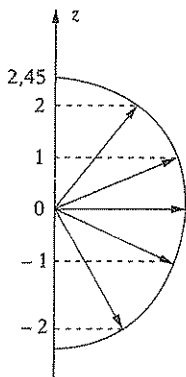
- $l = 0$ soit $m_l = 0$.
- $l = 1$ soit $m_l = \pm 1, 0$.
- $l = 2$ soit $m_l = \pm 2, \pm 1, 0$.

On obtient en tout 9 O.A. possibles (soit n^2), c'est-à-dire 9 états de l'atome.

6. Quantification du moment cinétique orbital

Déterminer les différentes orientations du moment cinétique orbital dans le cas où $l = 2$.

♦ Traduisons les différentes conditions de quantification :



$$\begin{cases} \sigma_0 = \sqrt{l(l+1)} \hbar = 2,45 \hbar, \\ \sigma_{0z} = m_l \hbar = (\pm 2, \pm 1, 0) \hbar, \text{ car } -2 \leq m_l \leq +2. \end{cases}$$

Il y a donc 5 orientations possibles du vecteur moment cinétique orbital.

Traçons (Fig. 5) l'axe Oz et le demi-cercle de rayon $2,45 = \sqrt{6}$: on voit apparaître les 5 orientations possibles de $\vec{\sigma}_0$.

Fig. 5

LES ORBITALES ATOMIQUES

• Partie radiale d'une O.A. $2p$

La partie radiale des fonctions d'onde $2p$ ($n = 2, l = 1, m_l = \pm 1, 0$) est :

$$\mathfrak{R}_{(r)} = \frac{1}{2\sqrt{6}} a^{-5/2} r e^{-r/2a}, \text{ avec } a \text{ rayon de Bohr.}$$

Etudier la densité de probabilité de trouver l'électron entre r et $r + dr$ autour du noyau.

Quel est le rayon le plus probable ?

♦ Par définition : $dP_r = \mathfrak{R}_{(r)}^2 4\pi r^2 dr$, avec $4\pi r^2$ représentant le volume élémentaire dr (volume d'une coquille sphérique de rayon r et d'épaisseur dr).

$$dP_r = \frac{\pi}{6} a^{-5} r^4 e^{-r/a} dr.$$

La densité de probabilité radiale est donc :

$$\rho(r) = \frac{dP_r}{dr} = \frac{\pi}{6a^5} r^4 e^{-r/a}$$

Si l'on étudie cette fonction, on constate que :

$$\rho'(r) = \frac{d\rho}{dr} = \frac{\pi}{6a^5} e^{-r/a} \left(-\frac{1}{a} r^4 + 4r^3 \right)$$

$\rho'(r)$ s'annule pour $r=0$ et pour $r=4a$.

On retrouve pour l'O.A. $n=2, l=1$ le rayon prévu par Bohr : $r_n = n^2 a = 4a$.

Ce résultat est général : la mécanique quantique retrouve pour les O.A. $n, l = n-1$, comme rayon le plus probable $r = n^2 a$.

D'où le tableau de variation et le graphe (Fig. 6).

r	0	$4a$	$+\infty$
$\rho'(r)$	0	+	0 -
$\rho(r)$	0	→ MAX →	0

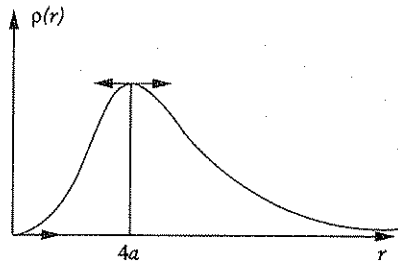


Fig. 6

• Partie angulaire d'une O.A. $2p_z$

Quelle est la direction la plus probable où trouver un électron décrit par l'O.A. $2p_z$ si $\psi(r, \theta, \varphi) = K \mathfrak{R}(r) \cos \theta$. Donner la représentation angulaire de $2p_z$.

♦ La direction est fournie par $Y_{(0)}^2$ maximum :

$$\cos^2 \theta = 1 \Leftrightarrow \cos \theta = \pm 1, \text{ soit } \theta = 0 \text{ ou } \theta = \pi$$

c'est-à-dire lorsque l'électron se trouve sur l'axe $z'z$. On rappelle (Fig. 7) l'allure d'une $2p_z$ (cf. cours).

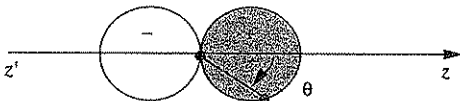


Fig. 7

7. Comparaison s, p, d

Si l'on prend pour unité de longueur le rayon de l'orbitale atomique $s \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)$, calculer les paramètres géométriques (longueur des lobes) des orbitales atomiques p et d.

Données : Y_l, m_l (θ, φ) pour les O.A.

$$s : \frac{1}{2\sqrt{\pi}}; p_z : \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta; d_{x^2-y^2} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi; d_{z^2} = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1).$$

◆ Rappelons, pour cet exercice et le suivant, le choix des coordonnées sphériques : Fig. 8.

◦ O.A. s : indépendante de θ et φ , donc à symétrie sphérique.

◦ O.A. p : par exemple, $p_z = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \cos \theta$.

La longueur du lobe est égale à $\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}$,

dans la direction $z'z$ ($\theta = 0, \pi$), soit $\sqrt{3} = 1,732$ si l'on prend comme unité le

rayon de l'O.A. $s \left(s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right)$.

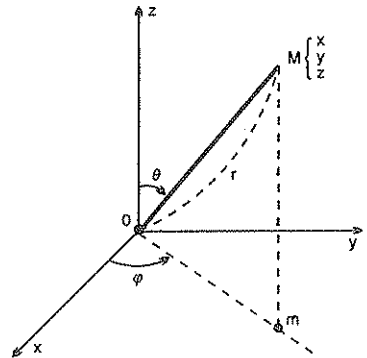


Fig. 8

◦ O.A. d : nous verrons que quatre des cinq O.A. d sont équivalentes à une rotation près. Raisonnons par exemple sur l'O.A. $d_{x^2-y^2}$:

$$d_{x^2-y^2} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$$

La longueur du lobe (par exemple suivant la direction Ox , $\theta = \frac{\pi}{2}, \varphi = 0$) est égale à

$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{4\pi}}$ soit $\frac{\sqrt{15}}{2} = 1,94$ en prenant pour unité le rayon de l'O.A. s .

Pour l'O.A. d_{z^2} , $d_{z^2} = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$, le lobe positif pointant dans la direction

$\pm z$ ($\theta = 0, \pi$), a une longueur égale à : $\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{4\pi}} 2$ soit $\sqrt{5} = 2,24$.

Par contre, dans le plan xOy ($\theta = \frac{\pi}{2}$), la longueur du tore négatif est égale à $\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{4\pi}}$

soit $\frac{\sqrt{5}}{2} = 1,12$. On constate la forte localisation de l'O.A. d_{z^2} suivant la direction de l'axe des z .

Les O.A. de type d sont représentées dans l'exercice suivant : Fig. 9, 10 et 11.

8. Représentation des O.A. de type d

Les expressions des O.A. d ($l = 2$) sont les suivantes :

$$\begin{aligned} d_{xy} &= \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi & d_{z^2} &= \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ d_{zx} &= \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\theta \cos \varphi & d_{x^2-y^2} &= \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \\ d_{yz} &= \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\theta \sin \varphi \end{aligned}$$

Représenter ces cinq O.A. et déterminer leurs éléments de symétrie.

- ◆ Représentons ces diverses O.A. en traçant les surfaces définies par l'ensemble des points M tels que :

$$OM = |Y_{l,m}|(\theta, \varphi), \text{ pour } 0 \leq \theta < \pi \text{ et } 0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

- O.A. $d_{x^2-y^2}$: $d_{x^2-y^2} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$. On constate que $d_{x^2-y^2}$ est invariante en changeant θ en $-\theta$.

Cette O.A. admet le plan xOy comme plan de symétrie. Nous allons donc faire l'étude dans le plan de symétrie, plan xOy .

Posons $\lambda = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}$. Nous devons étudier : $OM = \lambda |\cos 2\varphi|$.

Cette fonction s'annule pour $\cos 2\varphi = 0$ soit $\varphi = \frac{\pi}{4} + k\frac{\pi}{2}$ (bissectrices des axes xOy).

Cette fonction est maximale pour $|\cos 2\varphi| = 1$, soit $\varphi = k\frac{\pi}{2}$ (axes de symétrie Ox et Oy). Cette O.A. est constituée par 4 lobes (Fig. 9) pointant vers les axes Ox , Oy et alternativement positifs et négatifs.

- O.A. d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} : ces trois O.A. sont identiques à la $d_{x^2-y^2}$, à une rotation près. Pour ces trois O.A., les axes suivant lesquels pointent les lobes sont les bissectrices, les axes de référence correspondant à des directions dans lesquelles la fonction d'onde est nulle.

Ces trois O.A. ont même allure : d_{xy} sur Fig. 10.

- O.A. d_{z^2} : $d_{z^2} = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$.

Cette fonction, ne dépendant pas de φ , admet l'axe des z comme axe de symétrie. Il suffit donc d'étudier une méridienne dans un plan quelconque contenant l'axe des z .

Cette fonction s'annule si $\cos^2 \theta = \frac{1}{3}$ soit $\theta = 55^\circ$ et $\theta = 125^\circ$.

Cette fonction est maximale pour $\theta = 0$ et $\theta = \frac{\pi}{2}$.

Cette O.A. présente deux lobes positifs pointant suivant l'axe des $\pm z$ et de longueur

$$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{\pi}} \text{ et un lobe négatif, situé dans le plan } xOy, \text{ et de longueur } \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} \text{ (Fig. 11).}$$

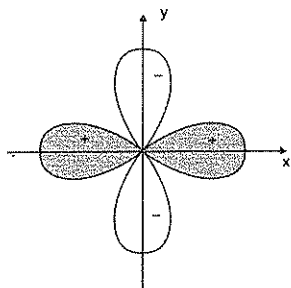


Fig. 9 $d_{x^2-y^2}$

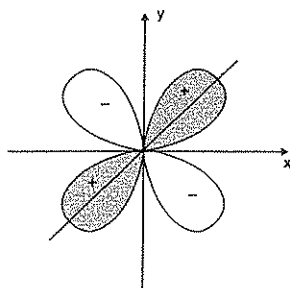


Fig. 10 d_{xy}

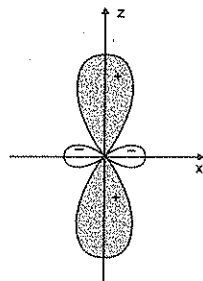


Fig. 11 d_{z^2}

L'atome polyélectronique

Recherche des orbitales atomiques
Le spin
Configuration électronique des atomes



ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Recherche des orbitales atomiques

• **Facteur d'écran σ** : permet de ramener l'atome polyélectronique (Z protons, $Z e^-$) à des hydrogénoïdes de charge nucléaire effective $Z - \sigma_i$.

• **Orbitales de Slater** : pour le système polyélectronique,

$\varphi(1, 2, \dots, N) = \varphi(1) \varphi(2) \dots \varphi(N)$, avec $\varphi(i)$ O.A. hydrogénoïde pour l'électron i soumis à la charge nucléaire effective $Z_i^* = Z - \sigma_i$, σ_i calculable par les règles de Slater.

• **Aspect énergétique** : E_i , énergie de l'électron i , donnée par :

$$E_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n^2} \text{ en eV}$$

Energie totale : $E = \sum_i E_i$.

• **Règle de Klechkowsky**

– E_i dépend de n et $l \rightarrow E_{n,l}$

– $E_{n,l}$ croît avec $n + l$; si mêmes $n + l$, $E_{n,l}$ croît avec n

– La représentation graphique de Klechkowsky visualise cette variation.

• **Aspect géométrique** : Contraction de Slater : le rayon de l'O.A. de Slater vaut $\frac{a}{Z^*} < a$, a rayon de l'atome de Bohr.

2. Le spin

• **Nombre quantique de spin, s** : Quantification du moment cinétique intrinsèque $\vec{\sigma}_s$, dont la projection σ_{sz} est quantifiée par m_s , avec $m_s = s, s - 1, \dots, -s$.

Pour l'électron :

$$s = \frac{1}{2} \text{ et } m_s = \pm \frac{1}{2}$$

• L'électron d'un atome est caractérisé par le quartet :

$$n, l, m_l, m_s$$

• **Principe d'exclusion de Pauli**

– Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leurs 4 nombres quantiques identiques.

– Une O.A. \rightarrow deux e^- à spins antiparallèles $\uparrow\downarrow$

$$\text{niveau } n \rightarrow n^2 \text{ états } (n, l, m_l) \text{ ou O.A. } \rightarrow 2n^2 e^-.$$

3. Configuration électronique des atomes

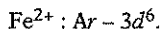
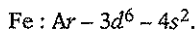
Existence de différentes règles :

• **Principe de stabilité** : Occupation des O.A. par ordre d'énergie croissante (règle de Klechkowsky).

• **Principe de Pauli** : $2e^-$ au maximum ($\uparrow\downarrow$) sur toute O.A.

• **Principe de Hund** : Si O.A. de même énergie, occupation maximale par un seul e^- , les différents spins étant parallèles.

• **De l'atome aux ions** : Cas du fer ($Z = 26$)



L'O.A. $4s$ se remplit *avant* les $3d$, mais les électrons $4s$ sont *moins liés* que les $3d$.



BARÈME DE NOTATION

- +1** : réponse exacte et justifiée,
- 0** : absence de réponse, ou réponse exacte non justifiée,
- 1** : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• Recherche des orbitales atomiques

1. La force d'attraction du noyau sur l'électron double quand on passe de l'hydrogène ($Z = 1$) à l'hélium ($Z = 2$).

.....

2. La fonction d'onde d'un atome polyélectronique est le produit de fonctions d'onde d'atomes monoélectroniques.

.....

3. Les orbitales de Slater $n = 3, l = 1$ et $n = 4, l = 0$ ont même énergie.

.....

4. Les O.A. de Slater sont plus volumineuses que les O.A. correspondantes hydrogénoïdes.

.....

• Le spin

5. Comme les nombres quantiques n, l, m_l , le spin est un entier.

.....

6. Les deux électrons d'une O.A. ont leurs spins parallèles selon la règle de Hund.

.....

7. Sur le niveau $n = 3$, on peut placer $18 e^-$ au maximum.

.....

° Configuration électronique des atomes

8. Deux électrons sur les O.A. p ont leurs spins antiparallèles, $\uparrow\downarrow^-$.

.....

9. La structure électronique du sodium ($Z = 11$) s'écrit Na : He - $3s^1$.

.....

10. Le nickel ($Z = 28$) donne l'ion Ni^{2+} : Ar - $3d^8$.

.....

► Réponses

1. Non, car la charge nucléaire effective de l'hélium est $2 - \sigma$: le rapport des forces d'attraction vaut $\frac{2 - \sigma}{1} < 2$.

2. Oui, grâce à l'approximation orbitale de Slater.

3. Non, $n + l = 4$ dans les deux cas et donc E croît avec n soit $E_{3,1} < E_{4,0}$.

4. Non, car il y a contraction des orbitales de Slater, donc celles-ci sont moins volumineuses.

5. Non, le spin est un demi-entier.

6. Non, car c'est le principe d'exclusion qui s'applique : les spins sont antiparallèles sur une même O.A.

7. Oui, car à $n = 3$ sont associées $n^2 = 9$ O.A., soit $18 e^-$ (Pauli).

8. Non, car dans ce cas on applique la règle de Hund et $\uparrow\uparrow^-$.

9. Non, car Na suit le gaz rare néon et Na : Ne - $3s^1$ avec Ne : $1s^2 - 2s^2 2p^6$, contre He : $1s^2$.

10. Oui, car l'ionisation du nickel, Ni : Ar - $3d^8 - 4s^2$ se fait par départ des $e^- 4s$.



EXERCICES ET PROBLÈMES

ORBITALES DE SLATER

1. Modèle simplifié de l'hélium

Calculer, par résolution de l'équation de Schrödinger correspondante, l'énergie de l'atome d'hélium He ($Z = 2$). Dans ce calcul, on négligera l'énergie de répulsion entre les deux électrons. Comparer cette énergie avec la valeur expérimentale $E_1 = -79$ eV. Calculer l'énergie E_1' de l'ion hydrogénoïde He^+ . En déduire la valeur de l'énergie de première ionisation (énergie de la réaction : $\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + e^-$) et comparer celle-ci à la valeur expérimentale $I = 24,6$ eV. Conclusions ?

◆ Dans l'hypothèse où l'on néglige l'interaction entre les deux électrons, chaque électron est soumis à la seule force d'attraction du noyau de charge $+Ze = +2e$.

Il s'agit du cas d'un hydrogénoïde dont on peut utiliser les résultats.

Si l'on pose $\psi(1, 2) = \varphi_1(1) \varphi_2(1)$ on peut écrire :

$$H_1\varphi_1 = E_1\varphi_1 \text{ et } H_2\varphi_2 = E_2\varphi_2 \text{ avec } E = E_1 + E_2.$$

Nous sommes donc ramenés à la résolution d'un problème monoélectronique. La valeur de l'énergie est donnée par :

$$E = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{54,4}{n^2} \text{ eV, car } Z = 2.$$

Dans l'état fondamental, $n = 1$ et les deux électrons sont placés sur l'orbitale atomique $1s$ (les spins étant antiparallèles). L'énergie de l'état fondamental vaut :

$$E = -54,4 \times 2 = -108,8 \text{ eV.} \quad E = \underline{-108,8 \text{ eV.}}$$

L'accord avec la valeur expérimentale (-79 eV) est très mauvais.

Pour l'ion hydrogénoïde He^+ , l'énergie est donnée exactement par la formule :

$E' = -13,6 \times 4 = -54,4 \text{ eV}$. On déduit la valeur de l'énergie d'ionisation :

$$I = E' - E = 54,4 \text{ eV.} \quad I = \underline{54,4 \text{ eV.}}$$

L'accord avec la valeur expérimentale ($24,6 \text{ eV}$) est très mauvais à cause de la valeur de E .

2. Modèle de Slater de He

On reprend le calcul précédent en tenant compte de la répulsion interélectronique. On prendra, pour la constante d'écran la valeur $\sigma = 0,30$. Calculer l'énergie de l'atome He, dans l'état fondamental ainsi que l'énergie de première ionisation. Conclusions ?

- ◆ On peut remplacer dans le calcul précédent la valeur $Z = 2$ par la charge nucléaire effective $Z^* = Z - \sigma = 1,70$.

L'énergie de l'état fondamental, devient :

$$E = -13,6 \times Z^{*2} \times 2 = -78,6 \text{ eV.} \quad E = \underline{-78,6 \text{ eV.}}$$

La valeur $E' = -54,4 \text{ eV}$ est toujours valable.

L'énergie d'ionisation se calcule de la même façon (bon accord) :

$$I = E' - E = 24,1 \text{ eV.} \quad I = \underline{24,1 \text{ eV.}}$$

• Cas du lithium – Diagramme énergétique

Donner la configuration électronique du lithium ${}_3\text{Li}$ dans son état fondamental.

Sachant que l'effet d'écran d'un électron $1s$ vis-à-vis d'un électron $1s$ est $\sigma_1 = 0,30$ et vis-à-vis d'un électron $2s$ est $\sigma_2 = 0,85$, trouver les niveaux d'énergie et l'énergie de l'atome. Représenter le diagramme énergétique.

- ◆ La configuration électronique de Li ($Z = 3$) est : $1s^2 - 2s^1$.

L'énergie d'un niveau $1s$ correspond à :

$$E_{(n=1, l=0)} = -\frac{13,6 Z_{(n=1, l=0)}^{*2}}{1^2}, \text{ en eV.}$$

Comme $Z_1^* = Z - \sigma_1 = 3 - 0,30 = 2,70$, on obtient :

$$E_1 = -99,1 \text{ eV.}$$

L'énergie d'un niveau $2s$ correspond à :

$$E_{(n=2, l=0)} = -\frac{13,6 Z_{(n=2, l=0)}^{*2}}{2^2}, \text{ en eV.}$$

Comme $Z_2^* = Z - 2\sigma_2 = 3 - 2(0,85) = 1,3$, on obtient :

$$E_2 = -5,7 \text{ eV.}$$

L'énergie de l'atome Li est donc :

$$E = 2 E_1 + E_2 = -203,9 \text{ eV.}$$

Le diagramme énergétique correspondant est donné ci-contre (Fig. 1).

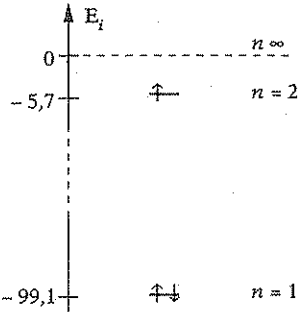


Fig. 1

3. Energie d'ionisation du lithium

Calculer l'énergie E de l'atome de lithium et celle de l'ion Li^+ . En déduire l'énergie d'ionisation I de l'atome Li.

On se reportera à l'exercice précédent pour le calcul des constantes d'écran.

◆ Pour le lithium, on peut écrire $\text{Li} : 1s^2 - 2s^1$.

L'utilisation de la formule $E_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2}$ permet de calculer l'énergie de chaque électron :

$$\text{-- électron } 1s \rightarrow E_{1s} = -13,6 \frac{(3-0,30)^2}{1} = -99,1 \text{ eV.}$$

$$\text{-- électron } 2s \rightarrow E_{2s} = -13,6 \frac{(3-2 \cdot 0,85)^2}{4} = -5,7 \text{ eV.}$$

On déduit pour l'atome : $E = (-99,1 \times 2) + (-5,7) = -203,9 \text{ eV.}$

Pour l'ion $\text{Li}^+ : 1s^2$, on calcule $E' = 2 E_{1s} = -198,2 \text{ eV.}$

D'où l'énergie d'ionisation :

$$I = E' - E = -E_{2s} = 5,7 \text{ eV.} \quad \underline{I = 5,7 \text{ eV.}}$$

La valeur expérimentale étant de 5,4 eV, la valeur trouvée est acceptable.

SPIN

4. Principe d'exclusion

Déterminer les différents nombres quantiques que l'on peut associer au nombre quantique principal, $n = 2$. Combien d'orbitales sont associées à $n = 2$? Combien d'électrons ?

◆ Il suffit d'utiliser les différentes règles de variation des nombres quantiques : à n donné, l prend toutes les valeurs entières de 0 à $n - 1$, et $-l \leq m_l \leq +l$. On tient ensuite compte du principe d'exclusion.

Comme $n = 2$, on peut avoir :

soit $l = 0 \rightarrow m_l = 0$ et $m_s = \pm \frac{1}{2} \rightarrow 1 \text{ O.A. } (2e^- \text{ maximum}).$

soit $l = 1 \rightarrow m_l = \pm 1, 0$ et $m_s = \pm \frac{1}{2} \rightarrow 3 \text{ O.A. } (p_x, p_y, p_z).$

pouvant contenir six électrons.

CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE

5. Cas des alcalins

Déterminer la configuration électronique des éléments dont les numéros atomiques valent $Z = 1, 3, 11, 19, 37, 55$ et 87 . Quel lien y a-t-il avec la configuration électronique des éléments $Z = 2, 10, 18, 36, 54$ et 86 . Conclusion.

- ◆ L'utilisation des différentes règles d'élaboration des configurations électroniques permet d'obtenir (pour simplifier la notation, on fera intervenir la configuration électronique du gaz noble le plus rapproché) :

$Z = 1, \text{ H} : 1s^1 ;$

$Z = 3, \text{ Li} : 1s^2 - 2s^1 = \text{He} - 2s^1$

$Z = 11, \text{ Na} : \text{He} - 2s^2 2p^6 - 3s^1 = \text{Ne} - 3s^1 ;$

$Z = 19, \text{ K} : \text{Ar} - 4s^1$

$Z = 37, \text{ Rb} : \text{Kr} - 5s^1 ;$

$Z = 55, \text{ Cs} : \text{Xe} - 6s^1$

et $Z = 87, \text{ Fr} : \text{Rn} - 7s^1.$

Pour tout élément X donné, on peut écrire : $X = \text{gaz noble} - ns^1$. Ces éléments monovalents donnent facilement X^+ : gaz noble.

6. Éléments de la quatrième ligne

Déterminer la configuration électronique des éléments dont le numéro atomique est compris entre 19 et 36.

- ◆ L'application des mêmes règles qu'à l'exercice précédent permet d'élaborer les différentes configurations électroniques, à partir du potassium,

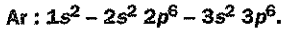
$Z = 19 : \text{K} : 1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^2 3p^6 - 4s^1 = \text{Ar} - 4s^1.$

Z	19	20	21	22	23	24	25	26
Élément	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
Configuration électronique	$4s^1$	$4s^2$	$3d^1 - 4s^2$	$3d^2 - 4s^2$	$3d^3 - 4s^2$	$3d^5 - 4s^1$	$3d^5 - 4s^2$	$3d^6 - 4s^2$

27	28	29	30	31
Co	Ni	Cu	Zn	Ga
$3d^7 - 4s^2$	$3d^8 - 4s^2$	$3d^{10} - 4s^1$	$3d^{10} - 4s^2$	$3d^{10} - 4s^2 4p^1$

32	33	34	35	36
Ge	As	Se	Br	Kr
$3d^{10} - 4s^2 4p^2$	$3d^{10} - 4s^2 4p^3$	$3d^{10} - 4s^2 4p^4$	$3d^{10} - 4s^2 4p^5$	$3d^{10} - 4s^2 4p^6$

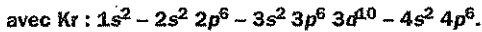
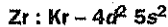
Toutes ces configurations électroniques ont été données au-delà de l'argon,



6. Etude du zirconium

Le zirconium a pour numéro atomique $Z = 40$. Quels ions peut-on obtenir à partir de l'atome ?

◆ Nous sommes au-delà du krypton ($Z = 36$), soit :



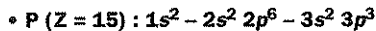
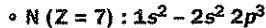
La configuration du krypton ($Z = 36$) est atteinte par perte des électrons $5s$ et $4d$ conduisant à $\text{Zr}^{4+} = \text{Kr}$. Il s'agit du *nombre d'oxydation maximal* traduisant la *tétravalence* de ce métal (exemple de la zircone, ZrO_2).

On peut envisager également les ions $\text{Zr}^{2+} : \text{Kr} - 4d^2$ et $\text{Zr}^{3+} : \text{Kr} - 4d^1$.

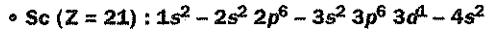
• Règles de remplissage et irrégularités

En appliquant les règles de remplissage, donner la configuration électronique de ${}^7\text{N}$, ${}^{15}\text{P}$, ${}^{21}\text{Sc}$, ${}^{29}\text{Cu}$, ${}^{46}\text{Pd}$, ${}^{53}\text{I}$. Commenter éventuellement.

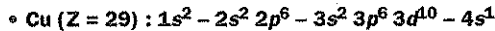
◆ Nous appliquons les trois règles (Pauli, Klechkowsky et Hund).



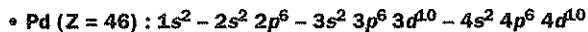
Le phosphore appartient à la même famille (même structure externe \Rightarrow même colonne) que l'azote.



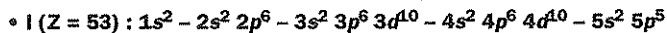
Les niveaux $4s$ sont remplis avant les niveaux $3d$.



Irrégularité : structure plus stable en $3d^{10} 4s^1$ qu'en $3d^9 - 4s^2$ car la couche $n = 3$ est saturée.



Irrégularité identique à Cu : structure plus stable en $4d^{10}$ qu'en $4d^9 - 5s^2$.



Structure classique d'un halogène en $ns^2 np^5$.

Classification périodique des éléments

*Elaboration du tableau de Mendéléïeff
Caractéristiques des différents atomes
Périodicité des propriétés atomiques*

a

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Elaboration du tableau de Mendeleïeff

• **Classification à 18 colonnes** : rangement des différents éléments selon la valeur croissante du numéro atomique Z , les éléments de même configuration électronique externe se trouvant dans une même colonne (cf. page 2).

• **Analyse horizontale** : dans le sens de l'élaboration des configurations électroniques depuis le 1^{er} élément en ns^1 (n , nombre quantique principal, variant de 1 à 7 d'où l'existence de 7 lignes) jusqu'au gaz noble en $ns^2 np^6$ (hormis l'hélium en $1s^2$) → utilisation de la règle de Klechkowsky.

• **Analyse verticale** faisant apparaître les 18 colonnes regroupées en blocs :

– *bloc s* : colonnes 1 et 2 (éléments ns^1 et ns^2)

– *bloc p* : colonnes 13 à 18 (éléments np^1 à np^6).

Le chiffre unitaire de la colonne indique le nombre d' e^- s et p .

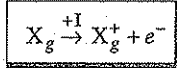
– *bloc d* : colonnes 3 à 12 → éléments de transition (élaboration des configurations électroniques des O.A. d) → numéro de la colonne = nombre d' e^- s et d .

– *bloc f* : inclus dans le bloc d (remplissage des O.A. f) → éléments de transition.

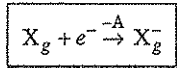
2. Caractéristiques des différents atomes

• Grandeurs énergétiques

- Energie d'ionisation I :



- Affinité électronique A :



• Grandeurs géométriques

- Rayon covalent :

$$r_c = \frac{d}{2}, \quad d \text{ distance internucléaire de la molécule diatomique.}$$

- Rayon métallique

$$r_M = \frac{1}{2} \text{ distance de deux atomes en contact dans la structure métallique.}$$

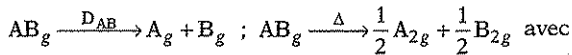
- Rayon ionique : dans cristal ionique \rightarrow détermination de r_+ et r_- (rayons du cation et de l'anion).

• Electronegativité

- Echelle de Mulliken :

$$x_M = \frac{I + A}{2}, \text{ en eV}$$

- Echelle de Pauling



$$\Delta = D_{AB} - \frac{D_{A_2} + D_{B_2}}{2}$$

(D_{AB} , D_{A_2} , D_{B_2} : énergies de liaison).

$$|x_A - x_B| = k\sqrt{\Delta} \quad \begin{cases} k = 1 \text{ si } \Delta \text{ en eV,} \\ k = 0,102 \text{ si } \Delta \text{ en kJ mol}^{-1}. \end{cases}$$

3. Périodicité des propriétés atomiques

• Evolution selon une ligne

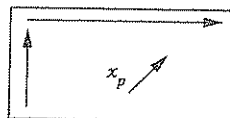
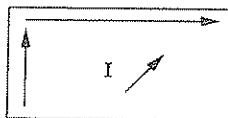
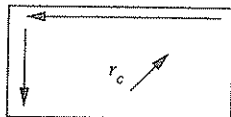
- Si $Z \nearrow$: $I \nearrow$, $r_c \searrow$ et $x_p \nearrow$.

- Passage progressif d'un métal à un non-métal.

● Evolution selon une colonne

- Si $Z \nearrow$: $I \searrow$, $r_c \nearrow$ et $x_p \searrow$.
- Augmentation du caractère métallique.

● Bilan



● Existence de familles

- Alcalins en ns^1 (colonne 1),
- Halogènes en $ns^2 np^5$ (colonne 17),
- Gaz nobles en $ns^2 np^6$ (colonne 18).



BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• **Elaboration du tableau de Mendéléieff**

1. Les éléments sont classés selon leur masse croissante.
.....
2. Les 18 colonnes proviennent du nombre d' e^- que peuvent contenir les O.A. s, p, d .
.....
3. Le silicium ($Z = 14$) appartient à la colonne 14.
.....
4. L'anomalie de la configuration électronique du cuivre ($Z = 29$) en $3d^{10} - 4s^1$ et non $3d^9 - 4s^2$ ne modifie pas l'appartenance à un numéro de colonne.
.....

• **Caractéristiques des différents atomes**

5. L'énergie d'ionisation du sodium est de l'ordre de -100 kJ mol^{-1} .
.....
6. Le rayon de l'ion Cl^- est supérieur au rayon covalent r_c de l'atome de chlore.
.....

7. L'électronégativité de A est supérieure à celle de B (échelle de Pauling) si $D_{A_2} > D_{B_2}$.

◦ Périodicité des propriétés atomiques

8. L'énergie d'ionisation de Be ($Z = 4$) est supérieure à celle de Li ($Z = 3$).

9. L'élément le plus électronégatif est le fluor ($Z = 9$).

10. Les éléments de la famille des alcalino-terreux (en ns^2) sont divalents et de moins en moins réducteurs.

► Réponses

1. *Non*, classement par Z croissant (m croît avec Z mais il y a des inversions).
2. *Oui*, car les O.A. s , p , d peuvent contenir respectivement 2, 6 et 10 e^- .
3. *Oui*, mais pas à cause de la valeur de Z . La configuration électronique s'écrit Si : $1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^2 3p^2 \rightarrow 4e^- s$ et p , d'où colonne 14.
4. *Oui*, car le numéro de la colonne du bloc d est lié au nombre total d' $e^- s$ et d soit 11 \rightarrow colonne 11.
5. *Non*, celle-ci étant une grandeur positive.
6. *Oui*, le gain d'1 e^- par un atome entraînant une augmentation de ses dimensions.
7. *Non*, la définition de l'électronégativité de Pauling n'utilisant pas cette inégalité.
8. *Oui*, car sur une ligne, I croît avec Z .
9. *Oui*, car dans la classification x_p croît sur une ligne (colonne 18 exclue) et décroît selon une colonne : l'élément en haut de la colonne 17 (le fluor) est donc le plus électronégatif.
10. *Non*, car ces éléments sont bien divalents (la perte des deux $e^- ns^2$ leur confère la structure des gaz nobles qui les précèdent) mais de plus en plus réducteurs (augmentation du caractère métallique avec Z).



EXERCICES ET PROBLÈMES

LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

1. Eléments de la deuxième colonne

Indiquer la configuration électronique des éléments de la deuxième colonne ($Z = 4, 12, 20, 38, 56$ et 88). Justifier l'appartenance à cette colonne n° 2. Que peut-on déduire ?

♦ En se situant par rapport à la configuration électronique du gaz noble précédent, on a :

$Z = 4$, Be : $1s^2 - 2s^2 = \text{He} - 2s^2$; $Z = 12$, Mg : $1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^2 = \text{Ne} - 3s^2$

$Z = 20$, Ca : $\text{Ar} - 4s^2$; $Z = 38$, Sr : $\text{Kr} - 5s^2$; $Z = 56$, Ba : $\text{Xe} - 6s^2$

et $Z = 88$, Ra : $\text{Rn} - 7s^2$.

Pour tout élément X de cette colonne, on peut écrire :

$X : \text{gaz noble} - ns^2 \rightarrow$ famille des *alcalino-terreux*.

Ce sont des éléments divalents, perdant leurs électrons ns^2 pour acquérir la configuration électronique du gaz noble qui les précède.

2. Structure du bloc *d*

☞ Pourquoi y a-t-il 10 colonnes dans le bloc *d* ?

- ◆ Le bloc *d* contient les éléments mettant en jeu l'élaboration des O.A. *d*. Or, celles-ci, associées à $l = 2$, sont au nombre de 5 par suite de $m_l = \pm 2, \pm 1, 0$. Chaque O.A. pouvant contenir $2e^-$ (Pauli), on peut donc placer 10 e^- sur les 5 O.A., d'où les 10 colonnes du bloc *d*.

3. Structure du bloc *f*

☞ Pourquoi y a-t-il 14 colonnes dans le bloc *f* ?

- ◆ La réponse est du même type que celle de l'exercice 2. En effet, il y a 7 O.A. *f* (pour une O.A. *f*, $l = 3$ et $m_l = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$), chacune pouvant contenir deux électrons ($\uparrow\downarrow$) d'où les 14 colonnes de ce bloc.

• Place dans classification périodique

☞ Le germanium (Ge) appartient à la colonne de ${}_6\text{C}$ et à la période de ${}_{19}\text{K}$. Déterminer son numéro atomique.

- ◆ Le germanium a même configuration électronique externe que C ($Z = 6$), $1s^2 - 2s^2 2p^2$.

$$\text{Ge en } ns^2 np^2.$$

Il appartient à la même ligne que K ($Z = 19$), soit :

$$1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^2 3p^6 - 4s^1 \Rightarrow n = 4.$$

La configuration électronique de Ge est donc :

$$1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^2 3p^6 3d^{10} - 4s^2 4p^2 \Rightarrow Z = 32.$$

CARACTÉRISTIQUES DES DIFFÉRENTS ATOMES

4. Électronégativité de Mulliken

☞ Soit la molécule Br—Cl : quel est l'atome le plus électronégatif ? On calculera les électronégativités de Mulliken.

Cl : $I = 1\,251$ et $A = 348,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Br : $I = 1\,140$ et $A = 324,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

☞ On donne : $1 \text{ eV} = 96,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- ◆ Le chlore est plus électronégatif que le brome car il est situé dans la même colonne (n° 17) mais au-dessus.

L'échelle d'électronégativité de Mulliken est définie par :

$$x_M = \frac{I + A}{2}, \text{ en eV.}$$

Il est donc nécessaire de transformer les données énergétiques grâce à $1 \text{ eV} \approx 96,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

On trouve : $x_M(\text{Cl}) = 8,3$ et $x_M(\text{Br}) = 7,6$, et l'on a bien $x_M(\text{Cl}) > x_M(\text{Br})$.

5. Électronégativité de Pauling

Calculer l'électronégativité de Pauling du chlore sachant que $x_{\text{H}} = 2,2$ et $D_{\text{H}_2} = 432$, $D_{\text{Cl}_2} = 240$ et $D_{\text{HCl}} = 428 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- ◆ Dans la molécule de chlorure d'hydrogène, le Cl est plus électronégatif que H soit la polarité :

δ_+ δ_-

H—Cl et $x_{\text{Cl}} > x_{\text{H}}$.

En utilisant la formule, $x_{\text{Cl}} - x_{\text{H}} = 0,102\sqrt{\Delta}$ avec

$$\Delta = D_{\text{H-Cl}} - \frac{1}{2}(D_{\text{H}_2} + D_{\text{Cl}_2}) = 92 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{ on trouve}$$

$$x_{\text{Cl}} - x_{\text{H}} = 0,98 \approx 1 \rightarrow x_{\text{Cl}} = 3,2.$$

6. Echelle d'électronégativité de Pauling

Calculer la différence d'électronégativité de Pauling entre le fluor et le chlore sachant que $D_{\text{F}_2} = 155$, $D_{\text{Cl}_2} = 240$ et $D_{\text{F-Cl}} = 249 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Ce résultat est-il en accord avec les valeurs suivantes, dans l'échelle de Pauling : $x_{\text{F}} = 3,9$ et $x_{\text{Cl}} = 3,2$?

- ◆ δ_+ δ_-

Pour Cl—F (F est plus électronégatif), on calcule $\Delta = D_{\text{F-Cl}} - \frac{1}{2}(D_{\text{Cl}_2} + D_{\text{F}_2}) =$

$$51,5 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow x_{\text{F}} - x_{\text{Cl}} = 0,102\sqrt{\Delta} = 0,7. \quad x_{\text{F}} - x_{\text{Cl}} = 0,7.$$

On calcule directement : $x_{\text{F}} - x_{\text{Cl}} = 3,9 - 3,2 = 0,7 \rightarrow$ excellent accord.

PÉRIODICITÉ DES PROPRIÉTÉS ATOMIQUES

7. Halogènes

Déterminer la configuration électronique des éléments de la colonne 17, de F à At. Quelle propriété commune peut-on envisager ? Comment évolue celle-ci ?

- ◆ L'application des règles d'édification des structures électroniques conduit à :

Z	9	17	35	53	85
Élément	F	Cl	Br	I	At
Configuration électronique	He - $2s^2 2p^5$	Ne - $3s^2 3p^5$	Ar - $3d^{10} 4s^2 4p^5$	Kr - $4d^{10} 5s^2 5p^5$	Xe - $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$

- Tous ces éléments, les halogènes, sont en $ns^2 np^5$, soit gaz noble - un électron.
- Evolution, par fixation d'un électron, vers le gaz noble qui les suit : éléments monovalents.

8. Comparaison de deux éléments

Déterminer la configuration électronique des deux éléments : $Z = 29$ et $Z = 47$. Ces deux atomes ont-ils des propriétés similaires ? Justifier votre réponse.

◆ Pour $Z = 29$: $1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^2 3p^6 3d^{10} - 4s^1 \rightarrow$ colonne 1 + 10 = 11 : il s'agit du cuivre, Cu.

Pour $Z = 47$: $1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^2 3p^6 3d^{10} - 4s^2 4p^6 4d^{10} - 5s^1 \rightarrow$ même colonne 11 \rightarrow il s'agit de l'argent, Ag.

Ces deux éléments étant dans la même colonne (n° 11) ont des propriétés voisines : ce sont des métaux monovalents.

9. Les gaz nobles

Déterminer la configuration électronique des gaz nobles (colonne 18). Quelle propriété peut-on prévoir pour les ions X^+ , X étant un atome d'un gaz noble ?

◆ Voici les différentes configurations électroniques :

Z	2	10	18	36	54
Elément	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Configuration électronique	$1s^2$	$He - 2s^2 2p^6$	$Ne - 3s^2 3p^6$	$Ar - 3d^{10} - 4s^2 4p^6$	$Kr - 4d^{10} - 5s^2 5p^6$

Pour $Z = 86$, on a le radon, Rn : $Xe - 4f^{14} - 5d^{10} - 6s^2 6p^6$.

X^+ a la configuration d'un halogène en $ns^2 np^5 \rightarrow$ élément monovalent sous cette forme.

10. Les rayons atomiques

Expliquer l'évolution des rayons atomiques des atomes suivants :

Atome	Li	Na	K	Rb
r en nm	0,145	0,180	0,220	0,235

◆ Dans une même colonne (colonne 1 dans le cas des alcalins), l'augmentation du rayon atomique, avec Z, résulte de l'accroissement du nombre d'électrons.

• Rayons d'atomes ou d'ions

Classer par ordre croissant en justifiant votre réponse :

a) les rayons atomiques : ${}_{12}\text{Mg}$, ${}_{13}\text{Al}$, ${}_{20}\text{Ca}$.

b) les rayons ioniques : ${}_{12}\text{Mg}^{2+}$, ${}_{20}\text{Ca}^{2+}$, ${}_{35}\text{Br}^-$.

◆ a) Les trois atomes comparés sont disposés en triangle dans la classification périodique :

	ns ²	ns ² np ¹
n = 3	Mg	Al
n = 4	Ca	

• La taille de l'atome est commandée en premier lieu par n. On attend donc $r_{\text{Ca}} > r_{\text{Mg}}$ et r_{Al} .

• Par contre pour un même n , il nous faut comparer l'attraction des électrons externes, c'est-à-dire les valeurs de $Z^* = Z - \sigma$.

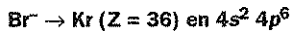
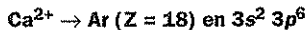
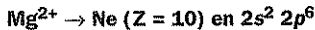
Lorsqu'on passe de Mg à Al, on rajoute un proton dans le noyau, donc Z augmente d'une unité, alors que l'électron se place sur le niveau le plus externe, donc le facteur d'écran est peu modifié.

Z^* augmente, et il y a contraction des O.A.

En conclusion :

$$r_{Ca} > r_{Mg} > r_{Al}$$

b) Chacun des ions proposés correspond à la structure saturée d'un gaz noble :



On retrouve l'influence primordiale de n :

$$r_{Br^-} > r_{Ca^{2+}} > r_{Mg^{2+}}$$

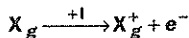
• Energies d'ionisation d'atomes ou d'ions

Classer par ordre croissant d'énergie de 1^{re} ionisation en justifiant votre réponse :

a) Les alcalins : $_{11}Na, _{19}K, _{37}Rb$.

b) Divers atomes ou ions : $_8O, _{10}Ne, _{11}Na^+, _{11}Na$.

◆ Notons l'énergie de première ionisation :

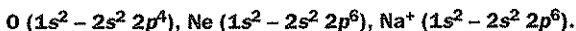


a) L'énergie à fournir est d'autant plus élevée que les électrons sont plus retenus par le noyau, donc plus proches du noyau.

l diminue quand n augmente.

$$I_{Na} > I_K > I_{Rb}$$

b) On compare Na ($1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^1$) à des atomes ou ion correspondant à $n = 2$:



• Le sodium s'ionisera le plus facilement, la structure obtenue étant en outre particulièrement stable.

• Ensuite, sur une même ligne, nous aurons :

$$I_O \ll I_{Ne}$$

Les électrons $2p$ de l'oxygène ne sont attirés que par 8 protons contre 10 pour le néon avec des facteurs d'écran très voisins. En outre la structure obtenue pour O^+ (en $2s^2 2p^3$) est stabilisée par effet de spin (maximum de spin parallèles).

• Enfin : $I_{Ne} < I_{Na^+}$

car pour une même structure électronique, chaque électron est retenu dans Na^+ par 11 protons au lieu de 10.

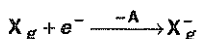
Conclusion :

$$I_{\text{Na}} < I_{\text{O}} \ll I_{\text{Ne}} < I_{\text{Na}^+}$$

• Affinité électronique

Comparer l'électroaffinité de l'atome d'oxygène O ($Z = 8$) et de l'anion O^- . Prévoir leur signe.

◆ Notons A l'énergie libérée par la capture d'un électron :



• Pour l'oxygène O ($2s^2 2p^4$), la capture d'un électron conduit à O^- ($2s^2 2p^5$).

Cette capture est exothermique, l'ion O^- se rapprochant de la structure saturée du gaz noble.

$$A_{\text{O}} > 0$$

• Pour l'ion O^- , la capture d'un électron s'accompagne désormais d'une forte répulsion coulombienne et malgré la stabilité de l'ion oxyde O^{2-} ($2s^2 2p^6$), on observe :

$$A_{\text{O}^-} < 0$$

Il faut fournir de l'énergie pour vaincre la répulsion coulombienne (O^- et e^-).

PROBLÈME DE SYNTHÈSE

• L'élément calcium

ENGEES

Le calcium est un élément qui intervient dans de nombreux processus biologiques.

1. Le calcium est le troisième élément de la famille des alcalino-terreux. En déduire, en justifiant votre raisonnement :

- 1.1. le numéro atomique du calcium
- 1.2. la configuration électronique de l'atome dans son état fondamental
- 1.3. la configuration électronique de l'ion calcium dans son état fondamental

2. On donne les valeurs des énergies de première ionisation – exprimées en électron-volt eV – des éléments de la période du calcium (on omet volontairement les éléments de la première série de transition, pour lesquels l'énergie de première ionisation reste grossièrement constante) :

Élément	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
I (eV)	4,34	6,11	6,00	7,90	9,81	9,75	11,81	14,0

Expliquer :

- 2.1. l'allure générale de la courbe, fonction globalement croissante du numéro atomique Z
- 2.2. les particularités locales de cette courbe.
3. On donne les valeurs des rayons métalliques pour les éléments de la colonne du calcium :

Élément	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
rayon métallique (pm)	112	160	197	215	224

3.1. Indiquer succinctement comment on peut définir et mesurer les rayons métalliques des éléments.

3.2. Interpréter l'évolution de ces grandeurs.

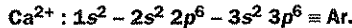
♦ 1. Les alcalino-terreux correspondent à la seconde colonne de la classification périodique :

- Structure en ns^2 .
- Premier élément : le béryllium ($n = 2$).

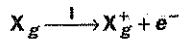
1.1. et 1.2. Le troisième élément de la famille correspond donc à $n = 4$.



1.3. Le calcium perd facilement deux électrons pour atteindre la structure saturée du gaz noble précédent.



2. Les énergies de première ionisation correspondent aux réactions :



2.1. On trace la courbe $I = f(Z)$: Fig. 1.

On constate que I est une fonction moyennement croissante de Z .

Sur une même ligne, lorsqu'on passe de Z à $Z + 1$, on ajoute un proton dans le noyau, tandis que l'électron supplémentaire se place sur la couche externe donc augmente faiblement le facteur d'écran. Les électrons périphériques sont de plus en plus attirés par le noyau ($Z^+ \nearrow$) et I augmente en conséquence.

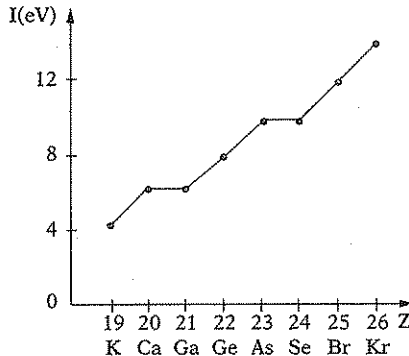
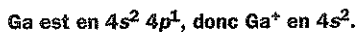


Fig. 1

2.2. La croissance n'est pas régulière.

- Au niveau du Ga :



L'obtention d'une sous-couche $4s^2$ saturée stabilise Ga^+ et I diminue.

◦ Au niveau du Se :

Se est en $4s^2 4p^4$, donc Se^* en $4s^2 4p^3$.

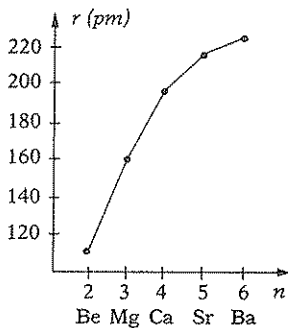
L'obtention d'une sous-couche $4p^3$ à demi-remplie permet d'avoir un maximum de moment cinétique de spin parallèle. La stabilité croît d'après la règle de Hund et l diminue.

◦ Pour les autres éléments, la croissance est régulière avec sensiblement la même pente.

3.1. Les rayons métalliques sont définis comme la moitié de la distance de deux atomes en contact dans un cristal métallique.

On peut les obtenir par mesures cristallographiques (diffraction des rayons X) ou par méthode thermodynamique (mesure de densité \Rightarrow paramètre de maille).

3.2. On trace le graphe $r = f(n)$: Fig. 2.



On constate désormais que la croissance est régulière.

Lorsqu'on descend dans une colonne, les électrons supplémentaires se placent sur des couches de plus en plus éloignées du noyau.

Le rayon des O.A. de Slater croît fortement avec n , car le volume est essentiellement fixé par n .

Remarque : pour les hydrogénéoides, nous avons vu que :

$$r(n) = a \frac{n^2}{Z}$$

Fig. 2

Pour l'atome polyélectronique, on constate que sur une même ligne (n fixé), la charge effective ($Z^* = Z - \sigma$) deviendra le facteur primordial :

$$n \text{ fixé ; } Z^* \Rightarrow Z^* r \Rightarrow r \propto \frac{1}{Z^*}$$

tandis que sur une colonne, c'est n qui sera le facteur primordial :

$$n \propto r \Rightarrow r \propto n^2$$

Les molécules : première approche

a

*Théorie de Lewis
Extension : règle des 18 e⁻
Théorie de la mésomérie
Théorie de Gillespie*

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Théorie de Lewis

- Existence de configurations électroniques stables en $ns^2 np^6$ (gaz nobles, ions).
- **Liaison covalente** : mise en commun d'un doublet liant entre 2 atomes d'une molécule (chaque atome fournissant un e^-) ; possibilité de plusieurs liaisons.
- **Règle de l'octet** : nombre maximal d' e^- pouvant entourer un élément de la deuxième ligne du tableau périodique = 8.
- **Charge formelle** :

$$- \boxed{n = n_i - n_e}, n_i \text{ nombre d}'e^- \text{ dans l'atome isolé et } n_e \text{ nombre d}'e^- \text{ dans}$$

l'atome lié.

- la valence d'un élément (= nombre de liaisons échangées) varie avec la charge formelle.

2. Extension de la règle de l'octet

- **La valence maximale** d'un élément au-delà de la deuxième ligne est égale au nombre d'électrons de valence.
- **Règle des 18 e⁻** : liée au nombre d'O.A. s, p, d soit $1 + 3 + 5 = 9$, chacune pouvant contenir deux électrons.

3. Théorie de la mésomérie

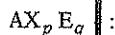
• **Mésomérie** : utilisation de formules de Lewis dites mésomères (chacune ne correspondant pas à la réalité) pour appréhender cette réalité.

• **Les 4 règles** :

- Le mésomère vérifiant la règle de l'octet a le plus de poids (pour les éléments de la ligne $n = 2$).
- La séparation de charges diminue le poids du mésomère.
- Répartition des charges conforme aux électronégativités.
- Identité des mésomères \rightarrow même poids.

4. Théorie de Gillespie

• **Théorie VSEPR** : si A atome central de la molécule \rightarrow formule du type :



A lié à p atomes ou groupements d'atomes et entouré par q doublets libres.

Une double (ou triple) liaison compte pour un « doublet » (plus encombrant).

Répartition des $p + q$ doublets de façon à minimiser leur énergie de répulsion \rightarrow géométrie de la molécule.

• **Résultats** :

Valeur de $p + q = n$	Géométrie des n doublets
2	linéaire
3	trigonale
4	tétraédrique
5	bipyramide trigonale
6	octaédrique

• **Applications** :

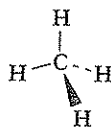
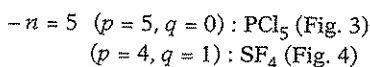
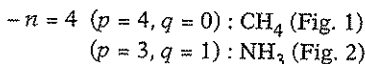
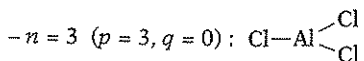
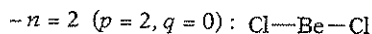


Fig. 1

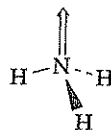


Fig. 2

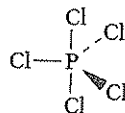


Fig. 3

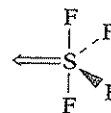


Fig. 4



Fig. 5

b

BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou
réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• **Théorie de Lewis**

1. BeH_2 ($Z = 4$ pour Be) n'existe pas car il ne vérifie pas la règle de l'octet.

.....

2. Le carbone est divalent car il se combine à deux oxygènes (CO_2).

.....

3. La valence de tout atome positif est supérieure à celle de l'atome neutre.

.....

• **Extension : règle des $18 e^-$**

4. La valence maximale du soufre ($Z = 16$) est 6.

.....

5. L'ion Zn^{2+} ($Z = 30$ pour Zn) donne le complexe $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ selon la règle des $18 e^-$.

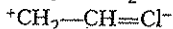
.....

• **Théorie de la mésomérie**

6. Dans l'ion nitrate, NO_3^- , les trois oxygènes sont identiques.

.....

7. Le mésomère du chlorure de vinyle, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$, s'écrit :



° Théorie de Gillespie

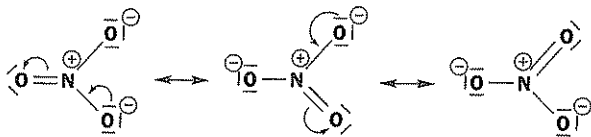
8. La molécule BH_3 ($Z = 5$ pour B) est tétraédrique comme NH_3 ($Z = 7$ pour N).

9. Les ions NH_4^+ et ClO_4^- ont même géométrie ($Z = 7$ pour N et 17 pour Cl).

10. La molécule ICl_3 ($Z = 17$ pour Cl et 53 pour I) n'est pas plane par suite de la répulsion entre les atomes de chlore.

► Réponses

1. *Non*, la règle de l'octet traduisant un environnement maximal d'électrons.
2. *Non*, le carbone est tétravalent car il échange 4 liaisons, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ou CH_4 .
3. *Non*, car limitation par la règle de l'octet (dans CH_3^+ , C est trivalent contre tétravalent dans CH_4).
4. *Oui*, la structure électronique étant S : $1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^2 3p^4$ soit 6 e^- sur la couche externe (ligne $n = 3$).
5. *Non*, car Zn : Ar - $3d^{10} - 4s^2$ et Zn^{2+} : Ar - $3d^{10}$. Zn^{2+} ayant 10 e^- ne peut en recevoir que 8 $\rightarrow \text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$.
6. *Oui*, car les 3 mésomères étant identiques ont le même poids.

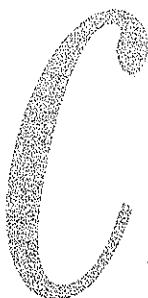


7. *Non*, le chlore cédant son doublet : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl} \longleftrightarrow \text{CH}_2^--\text{CH}=\text{Cl}^+$
 (vérification de la règle de l'octet contrairement à $\text{CH}_2^+-\text{CH}=\text{Cl}^-$).

8. *Non*, car BH_3 du type AX_3 (trigonale plane) et NH_3 de type AX_3E (molécule tétraédrique).



10. *Non*, car ICl_3 de type AX_3E_2 (I et Cl ont 7 e^- sur leur couche externe) \rightarrow bipyramide trigonale par les 5 doublets, les deux doublets libres étant en position équatoriale \rightarrow molécule plane en T.



EXERCICES ET PROBLÈMES

RÈGLE DE L'OCTET

1. Oxydes du carbone

Le carbone ($Z = 6$) donne avec l'oxygène ($Z = 8$), deux oxydes CO et CO_2 : écrire les formules de Lewis correspondantes. Montrer que dans CO les atomes portent des charges formelles que l'on calculera.

◆ Commençons par le dioxyde de carbone, CO_2 : le carbone étant tétravalent et l'oxygène divalent on obtient directement :



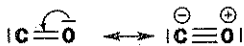
Chaque atome d'oxygène porte deux doublets libres.

Pour le *monoxyde de carbone*, CO , les choses sont plus compliquées.

En respectant la valence 2 de l'oxygène, on obtient :



Si O vérifie bien la règle de l'octet, il n'en est pas de même de C (seulement entouré par $6e^-$). On peut envisager la mésomérie :



Dans le mésomère dichargé, chaque atome vérifie la règle de l'octet par apparition de charges formelles.

2. L'eau oxygénée

▣ Écrire la formule de Lewis de l'eau oxygénée H_2O_2 .

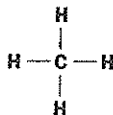
◆ Il n'y a aucune difficulté en respectant la *monovalence* de l'hydrogène et la *divalence* de l'oxygène :



3. À la recherche du méthane

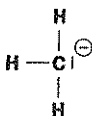
▣ Déterminer la valeur de n de CH_n : quelle est la valence du carbone. Pourquoi le carbone ne peut-il avoir une valence supérieure à celle qui vient d'être déterminée ? Cette valence peut-elle être inférieure ? Donner un exemple.

◆ Le carbone possédant $4e^-$ de valence ($2s^2 2p^2$) peut échanger 4 liaisons avec 4 atomes H de façon à atteindre la *règle de l'octet* ce qui conduit au méthane, CH_4 :



La valence du carbone ne peut être supérieure à 4 car cet élément de la 2^e ligne ne possède que les O.A. $2s$ et $2p$ soit 4 orbitales au total.

Par contre, la valence peut être inférieure à 4 en présence d'une charge formelle comme dans le *carbanion* CH_3^- (valence 3) :



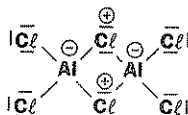
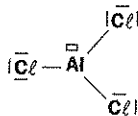
4. Le chlorure d'aluminium

▣ L'aluminium ($Z = 13$) avec le chlore ($Z = 17$) donne le composé $AlCl_3$. Al vérifie-t-il la règle de l'octet ? On observe la réaction : $2 AlCl_3 \rightleftharpoons Al_2Cl_6$. Expliquer l'existence de ce dernier composé.

◆ Al : $1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^2 3p^1 \rightarrow 3e^-$ de valence, et Cl : $1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^2 3p^5$.

Al est donc trivalent et Cl monovalent d'où :

Cl vérifie la règle de l'octet alors que Al, n'étant entouré que par $6e^-$, présente une *lacune électronique*. Il va y avoir une réaction de *dimérisation* par réaction acide-base de Lewis, un atome de chlore cédant un doublet à un atome d'aluminium (et apparition de charges formelles) :

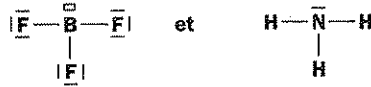


Al tétravalent est négatif et Cl divalent positif.

5. Formation d'un adduit

Interpréter la réaction $\text{BF}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow$ produit d'addition.

◆ Ecrivons les formules de Lewis des deux composés mis en jeu :



BF_3 possède une lacune électronique (*acide de Lewis*) et NH_3 dispose d'un doublet libre (*base de Lewis*).

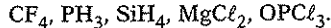
La satisfaction de la règle de l'octet conduit à :



par cession du doublet libre de l'azote vers la lacune électronique du bore : dans l'adduit, F, B et N vérifient la règle de l'octet.

• Formules de Lewis selon règle de l'octet

Ecrire dans la théorie de l'octet les formules de Lewis des molécules suivantes :



Quelles sont les molécules où existent des lacunes ? des charges formelles ?

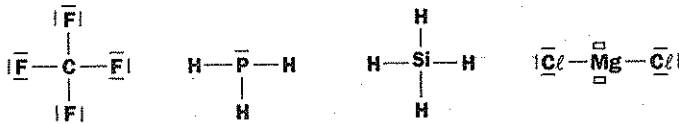
Données (Z) : $1\text{H}, 6\text{C}, 8\text{O}, 9\text{F}, 12\text{Mg}, 14\text{Si}, 15\text{P}, 17\text{Cl}$.

◆ À partir des configurations électroniques fondamentales :

H : $1s$; C : $2s^2 2p^2$; O : $2s^2 2p^4$; F : $2s^2 2p^5$; Mg : $3s^2$; Si : $3s^2 3p^2$; P : $3s^2 3p^3$; Cl : $3s^2 3p^5$, et les valences usuelles :



on peut proposer les structures suivantes :

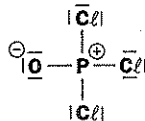


Seul MgCl_2 présente deux lacunes électroniques par rapport à la règle de l'octet (*acide de Lewis*).

Pour bâtir OPCl_3 en respectant l'octet, il faut envisager des charges formelles :

• P^{\oplus} est tétravalent ;

• O^{\ominus} est monovalent.



Nous verrons que OPCl_3 peut être décrit de manière plus satisfaisante en faisant intervenir l'extension de l'octet.

Remarque : on trouvera la géométrie de ces molécules dans un exercice suivant.

RÈGLE DES 18 ÉLECTRONS

• Extension de l'octet

- a) Reprendre l'exemple de OPCl_3 en écrivant son mésomère non chargé.
 b) Traiter de même les oxoacides du chlore (sachant que les H sont reliés aux O) : HClO , HClO_2 , HClO_3 et HClO_4 .

Données (Z) : ${}_1\text{H}$, ${}_8\text{O}$, ${}_{15}\text{P}$, ${}_{17}\text{Cl}$.

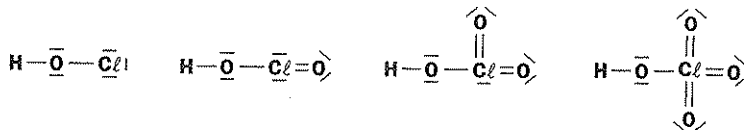
- ◆ a) À partir de la ligne $n = 3$, la présence des orbitales d permet d'atteindre une valence maximale correspondant au nombre d'électrons de la couche externe.

• Pour OPCl_3 , on obtient :



Le premier mésomère a un poids nettement prépondérant car il correspond à une structure sans séparation de charges.

- b) À partir de Cl (Z = 17) : $1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^2 3p^5$ (Cl^\bullet), on obtient les divers oxoacides :



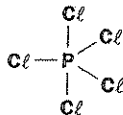
6. Comportement de l'azote et du phosphore/Cl

Alors que N (Z = 7) donne NCl_3 (Z = 17 pour Cl), P (Z = 15) donne PCl_5 . Pourquoi ?

- ◆ N appartenant à la 2^e ligne vérifie la règle de l'octet conduisant à NCl_3 :



P appartenant à la 3^e ligne possède donc des O.A. d et sa valence est égale au nombre d' e^- externes soit 5 (N : $2s^2 2p^3$ et P en $3s^2 3p^3$) soit :



7. Composés interhalogénés

On envisage les composés interhalogénés IF_n ($Z = 9$ pour F et 53 pour I). Déterminer les différentes valeurs de n (n est un entier impair).

♦ I à 7 e^- sur sa couche externe (comme F d'ailleurs).

Alors que F, appartenant à la deuxième ligne, vérifie la règle de l'octet (F est monovalent), il n'en est pas de même pour l'iode qui peut être heptavalent (car 7 e^- sur sa couche externe).

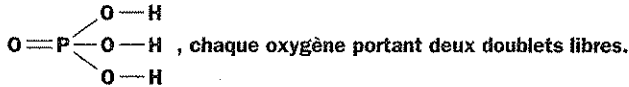
On peut envisager :

$\overline{I}-F$ (les 3 doublets libres de F ne sont pas indiqués), $\langle IF_3$, \overline{IF}_5 et \overline{IF}_7 : à chaque fois, un doublet libre de l'iode sert à établir deux liaisons covalentes avec deux atomes de fluor.

8. Acide phosphorique

Ecrire la formule de Lewis de l'acide phosphorique, H_3PO_4 ($Z = 15$ pour P). Quelle est la valence du phosphore dans ce composé ?

♦ P : $1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^2 3p^3 \rightarrow$ élément pentavalent de la 3e ligne soit :



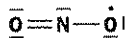
MÉSOMÉRIE

9. Le dioxyde d'azote

Ecrire les formules mésomères du dioxyde d'azote. NO_2 se dimérise en N_2O_4 : montrer que l'on peut envisager trois formules pour le dimère (en fait, dans le dimère s'établit une liaison N—N).

♦ O en s^2p^4 et N en $s^2p^3 \rightarrow$ système à 17 e^- , donc il existe un électron non apparié (molécule paramagnétique).

En respectant la trivalence de N et la divalence d'un O, on a :



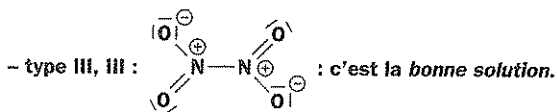
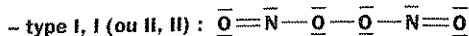
On retrouve bien les 17 e^- , l'électron célibataire étant porté par un oxygène. Bien entendu, les deux O jouent le même rôle ce qui apparaît par mésomérie :



D'autre part, l'électron célibataire peut être porté par N, d'où le 3^e mésomère :



Les 3 formules du dimère proviennent du centre de dimérisation (les 2 e^- célibataires vont donner une liaison covalente) :



10. Isomérisation

Le composé $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ s'ionise facilement. Ecrire les deux mésomères positifs obtenus et expliquer la formation de $\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

♦ La réaction d'ionisation s'écrit :



La carbocation formé est conjugué, c'est-à-dire que l'on peut écrire :



Ainsi, apparaissent deux sites électrophiles dans ce carbocation. L'attaque, par le nucléophile Cl^{-} , peut donc redonner le produit de départ et $\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

• Mésomères d'ions oxygénés

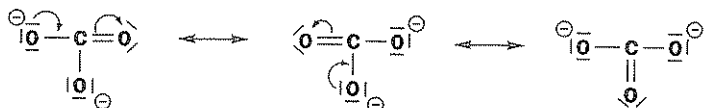
a) Ecrire les mésomères des ions carbonate CO_3^{2-} , nitrate NO_3^{-} , perchlorate ClO_4^{-} .

b) Préciser le mésomère majoritaire de l'ion nitrosonium NO^{\oplus} .

Données (Z) : $_6\text{C}$, $_7\text{N}$, $_8\text{O}$, $_{17}\text{Cl}$.

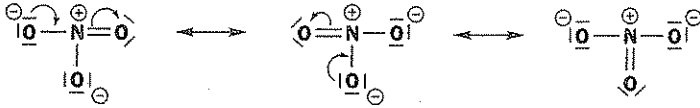
♦ a) On propose une première formule de Lewis et on déduit les mésomères par déplacement d'électrons :

• Ion carbonate



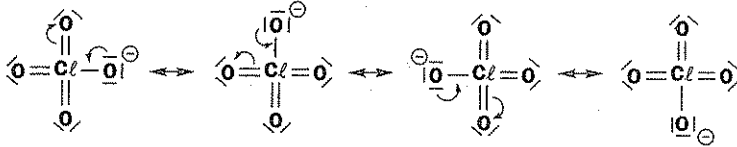
Ces trois mésomères sont équivalents (même poids).

- Ion nitrate (attention l'azote doit obéir à la règle de l'octet).



NO_3^- présente des mésomères semblables à CO_3^{2-} .

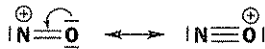
- Ion perchlorate (Cl peut être décrit en extension de l'octet).



Ces quatre mésomères sont équivalents (même poids \Rightarrow forte stabilité). On a écarté les mésomères où la séparation de charges serait plus grande. Dans ces trois anions, les différents oxygènes sont équivalents.

- b) Proposons une première formule de Lewis en respectant la divalence de

l'oxygène : $\text{N}=\text{O}^+$. On déduit, par mésomérie :



Le mésomère $\text{N}^+ \equiv \text{O}$ a le plus de poids car les deux atomes vérifient la règle de l'octet, contrairement au premier $\text{N}=\text{O}^+$.

THÉORIE DE GILLESPIE

11. Dérivés fluorés du bore

On observe la réaction : $\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightarrow \text{BF}_4^-$. Préciser la géométrie des dérivés borés ($Z = 5$ pour B).

- ♦ BF_3 est du type AX_3 car il n'y a pas de doublet libre $\rightarrow \text{BF}_3$ est une molécule trigonale plane.

Dans BF_4^- , du type AX_4 , on retrouve une structure tétraédrique.

12. Dimère du chlorure d'aluminium

Préciser la géométrie de Al_2Cl_6 (exercice 4).

- ♦ Al étant entouré par 4 doublets (type AX_4) a une configuration tétraédrique et l'on peut écrire :

Le plan de la feuille contient donc 4 liaisons (représentation de Cram : Fig. 6).



Fig. 6

13. Dérivés chlorés du phosphore

Le phosphore ($Z = 15$) donne les composés PCl_5 , PCl_4^+ et PCl_6^- . Justifier ces stoechiométries et indiquer leur géométrie.

◆ Avec ses 5 e^- sur sa couche externe ($3s^2 - 3p^3$), le phosphore est pentavalent dans PCl_5 ; de type AX_5 , il s'agit d'une structure *bipyramidale trigonale*.

Dans PCl_4^+ (P^+ en $3s^2 - 3p^2$), on retrouve une *structure tétraédrique* (type AX_4).

Dans PCl_6^- (P^- en $3s^2 - 3p^4$), la valence 6 entraîne une *structure octaédrique* (type AX_6).

14. Du dioxyde d'azote à ses ions

◆ Comparer les géométries de NO_2 , NO_2^- et NO_2^+ .

◆ Écrivons les différentes formules de Lewis :

- NO_2 : $\bar{O}=\bar{N}-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}}$: N est du type $AX_2E \rightarrow$ molécule *coudée*.

- NO_2^- : $\bar{O}=\bar{N}-\bar{O}^-$: N toujours en $AX_2E \rightarrow$ ion *coudé*.

- NO_2^+ : $\bar{O}=\overset{\oplus}{N}=\bar{O}$: N en $AX_2 \rightarrow$ ion *linéaire*.

15. Le bore et ses composés

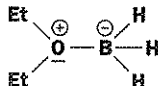
Quelle est la géométrie du borane BH_3 ($Z = 5$ pour B). Ce composé n'étant pas stable, on l'utilise en solution dans l'éther $(C_2H_5)_2O$ avec lequel il donne un composé d'addition.

a) Expliquer la formation de ce composé d'addition.

b) Comment sont disposées les 4 liaisons échangées par le bore ?

◆ a) B, en $2s^2 2p$, est trivalent dans BH_3 . De type AX_3 , il s'agit d'une *molécule trigonale plane*. Le bore, étant entouré par 6 e^- , présente une lacune électronique,

BH_3 , et peut donc recevoir un doublet fourni par un oxygène de l'éther pour donner :



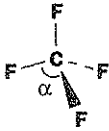
b) Dans l'adduit, le bore est de type AX_4 et a donc une *structure tétraédrique*.

• Diverses géométries

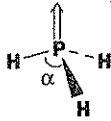
a) Dans un exercice précédent, nous avons établi les formules de Lewis de CF_4 , PH_3 , SiH_4 , $MgCl_2$, $OPCl_3$. Prévoir leur géométrie.

b) Dans un exercice précédent, nous avons établi les formules de Lewis des ions CO_3^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- . Prévoir leur géométrie.

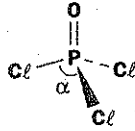
◆ a) Nous appliquons la *méthode de Gillespie* (Fig. 7).



Type AX_4 : *tétraédrique*
Idem pour SiH_4
 $\alpha = 109^\circ 28'$



Type AX_3E : *tétraédrique*
molécule pyramidale
 $\alpha < 109^\circ 28'$



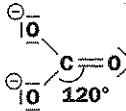
Type AX_3Y : *tétraédrique*
 $\alpha < 109^\circ 28'$

Fig. 7

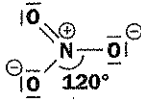
• La répulsion plus forte d'un doublet non liant (ou d'une double liaison) vis-à-vis des doublets liants se traduit par une *déformation du tétraèdre*.

• La molécule $MgCl_2$ (type AX_2) est *linéaire*.

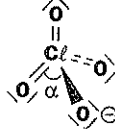
b) Nous retrouvons des géométries usuelles (Fig. 8).



Type AX_3 : *trigonal*
 $\alpha = 120^\circ$



Trigonal
 $\alpha = 120^\circ$



Type AX_4 : *tétraédrique*
 $\alpha = 109^\circ 28'$

Fig. 8

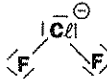
De par les mésomères équivalents, ces géométries sont parfaitement *régulières*, toutes les liaisons A—O étant équivalentes.

• Position des doublets libres

Donner la structure de Lewis de ClF_2^- puis justifier sa géométrie.

Données (Z) : $_{17}Cl$, $_{9}F$.

◆ On aboutit aisément à partir de $|\underline{Cl}|^-$ et $|\underline{F}|^\bullet$ à :



Le fluor vérifie l'octet (ligne $n = 2$).

Il s'agit d'un type AX_2E_3 se rapportant à AX_5 : *bipyramide trigonale*.

Cela conduit à trois structures envisageables (Fig. 9).

La règle de répulsion minimale suppose que les interactions fortes (doublet non liant - doublet non liant) soient les plus faibles possibles, c'est-à-dire que les doublets non liants soient éloignés de 120° au lieu de 90° .

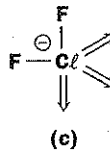
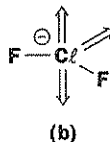
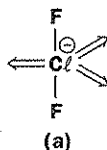


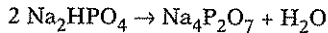
Fig. 9

La structure (a) est la bonne : ClF_2^- est linéaire.

PROBLÈMES DE SYNTHÈSE

◦ À propos de la chimie du phosphore ————— ENSI

1. Donner la structure électronique de l'atome de phosphore $_{15}\text{P}$. À quelle ligne du tableau de la classification périodique l'élément phosphore appartient-il ? Citer un autre élément appartenant à la même colonne.
2. Le phosphore blanc est constitué de molécules de tétraphosphore à basse température et de diphosphore à haute température. Donner les formules de Lewis du diphosphore et du tétraphosphore (cette dernière molécule est tétraédrique). On admettra que la règle de l'octet est vérifiée dans ces deux cas.
3. À l'état naturel, l'élément phosphore se trouve essentiellement sous forme de phosphates tels que la fluoroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). Données : $_{20}\text{Ca}$, $_{8}\text{O}$, $_{9}\text{F}$.
 - a) Quelle est la charge de l'ion phosphate et le degré d'oxydation de l'atome de phosphore qu'il contient ?
 - b) Prévoir la géométrie de l'ion phosphate à partir du modèle de la répulsion des paires des électrons de valence de Gillespie (VSEPR).
4. L'anion diphosphate (ou pyrophosphate) $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ peut être obtenu par chauffage d'un hydrogénéphosphate selon la réaction de condensation suivante :



Des anions polyphosphates linéaires plus condensés (triphosphate, tétraphosphate, etc.) de formule générale $(\text{P}_q\text{O}_{3q+1})^{(q+2)-}$ peuvent également être synthétisés par des réactions analogues.

Citons : $q = 3$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, et $q = 4$, $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$.

Sachant que les enchaînements se font sous la forme $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\dots$.

- a) Donner la formule de Lewis de $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ et $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$.
 - b) En déduire la représentation géométrique de chacun de ces trois ions.
5. On considère désormais l'ion PF_4^- .
 - a) Donner sa formule de Lewis.
 - b) Préciser sa géométrie en justifiant la position de(s) doublet(s).
- ◆ 1) De $Z = 15$, on déduit la configuration électronique de P : $1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^2 3p^3$, soit couche externe $\cdot \bar{\text{P}} \cdot$.

◦ La période (ou ligne) correspond à $n = 3$.

◦ La famille (ou colonne) correspond à $ns^2 np^3$, soit à celle de l'azote $_{7}\text{N}$ ($1s^2 2s^2 2p^3$) → colonne 15.

2) Aux hautes températures, le corps pur est P_2 analogue à N_2 :



Aux basses températures, on dispose du tétraèdre P_4 :

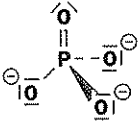


3.a) L'ion phosphate est PO_4^{3-} . L'oxygène étant au n.o. - II, il en résulte :

$$x_p + 4(-II) = -III \Rightarrow x_p = +V.$$

Remarque : la fluoroapatite est un cristal ionique mettant en jeu les entités Ca^{2+} , PO_4^{3-} et F^- .

3.b) En méthode VSEPR, nous prévoyons la géométrie d'un édifice à partir de sa formule de Lewis. L'édifice PO_4^{3-} se batit en tenant compte du fait que P appartient à la ligne $n = 3$, donc dispose d'orbitales d et possède donc une valence maximale de 5 grâce à ses 5 électrons externes.



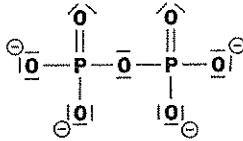
La formule de Lewis ci-contre met en évidence les deux types de liaison P-oxygène.

Il s'agit d'un type AX_4 donc tétraédrique. Par mésomérie, les quatre oxygènes sont équivalents, ce qui conduit à un tétraèdre régulier : $\alpha = 109^\circ 28'$.

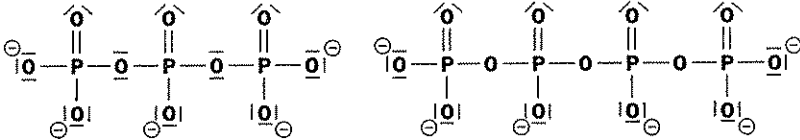
Remarque : l'oxygène plus électronégatif que le phosphore tire à lui les électrons dans une liaison covalente. On retrouve bien d'après la structure que $x_p = +V$.

4.a) À partir de l'ion phosphate, on passe à $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ par un enchaînement P—O—P.

On déduit aisément sa formule de Lewis :



On fait de même pour $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ et $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$.



4.b) Chaque P est de type AX_3Y , soit AX_4 donc de type tétraédrique. On a une succession de tétraèdres accolés.

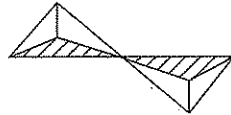
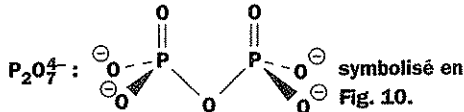


Fig. 10

De même $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ et $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$ symbolisés en Fig. 11.



Fig. 11

5.a) On peut bâtir PF_4^- à partir de $4 \bar{F} \cdot$ et $\cdot \bar{P} \ominus$ (cela est contraire à l'électro-négativité mais permet de garder aux quatre atomes de fluor le même rôle et de traduire la valence 4 pour le phosphore ; bien entendu chaque liaison $P \rightarrow F$ sera ensuite fortement polarisée).



5.b) Il s'agit d'un type AX_4E (présence d'un doublet non liant), donc la géométrie globale déduite de AX_5 est une *bipyramide trigonale*.

Il y a deux positions possibles pour le doublet non liant (Fig. 12).



Fig. 12

axial

équatorial

Si nous décomptons les interactions au seuil des 90° , nous remarquons que le doublet libre en *axial* interagit avec trois doublets liants $P-F$ alors que le doublet libre en *équatorial* n'interagit qu'avec deux doublets liants $P-F$. C'est donc cette 2^{de} structure qui minimise les répulsions et qui est *la plus stable* (le doublet libre a plus de place en position équatoriale).

• Ion thiocyanate et ions du mercure ——— CENTRALE

On veut étudier la structure de l'ion thiocyanate $(SCN)^-$ et celle des ions dérivés de l'élément mercure.

A) Etude de l'ion thiocyanate

A.1) Quelle est la ou quelles sont les formules de Lewis, satisfaisant aux règles de stabilité maximale, de l'ion thiocyanate $(SCN)^-$?

A.2) Quelle géométrie peut-on prévoir pour cet ion ?

A.3) Dans quel état se trouve le carbone ?

A.4) On admettra que dans cet ion les électronégativités du soufre et de l'azote sont sensiblement identiques. Quel est le pôle ou quels sont les pôles nucléophiles de l'ion $(SCN)^-$? Comment vont donc s'établir les liaisons avec un ion métallique dans un complexe ?

A.5) L'ion thiocyanate est un ligand qualifié « d'ambidentate », avec un côté, dit « mou », correspondant à une région d'espace mettant en jeu des orbitales « volumineuses » et un côté, dit « dur », correspondant à une région d'espace mettant en jeu des orbitales de « faible étendue ». Justifier le terme ambidentate et déterminer la partie dure et la partie molle du ligand. Les meilleures interactions se font entre sites mous ou entre sites durs. Justifier brièvement le fait que, pour le cobalt, Co^{3+} soit un ion « dur », alors que Co^{2+} est un ion « mou ». En déduire les formules semi-développées des complexes $Co(SCN)^{2+}$ et $Co(SCN)^+$. Justifier la facilité d'échange du ligand $(SCN)^-$ entre les ions Co^{2+} et les ions Co^{3+} .

Données : numéros atomiques : S = 16 ; C = 6 ; N = 7 ; Co = 27.

B) Etude de l'ionisation du mercure

Le numéro atomique du mercure est $Z = 80$.

B.1) Quelle est la structure électronique du mercure ? Combien d'électrons de valence possède-t-il ?

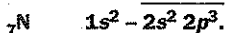
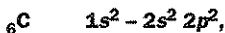
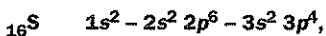
B.2) Définir le potentiel (ou énergie) de première ionisation d'un élément, en spécifiant les états physiques des espèces mises en jeu. L'or (Au) a pour numéro atomique $Z = 79$. Quel élément de l'or ou du mercure possède le plus fort potentiel (ou énergie) de première ionisation ? Qu'en est-il de l'énergie de deuxième ionisation ? Justifier les réponses.

B.3) La molécule de chlorure mercurique (HgCl_2) est un acide de Lewis. Définir ce terme et justifier cette assertion.

B.4) Quelle est la structure électronique de l'ion Hg^{2+} ?

B.5) Quelle serait la structure électronique d'un éventuel ion Hg^+ ? À quelle structure externe d'atome simple est-elle analogue ? Dédurre de cette analogie une justification rapide de la dimérisation de l'ion mercurieux en Hg_2^{2+} .

♦ **A.1)** Les configurations électroniques des atomes S, C, N sont respectivement :



• C et N appartenant à la ligne $n = 2$ doivent respecter la règle de l'octet. Le carbone est tétravalent comme d'habitude à l'état neutre.

• Batissons SCN^- à partir de S^\ominus , $\cdot\text{C}\cdot$ et $\cdot\text{N}\cdot$.



• La théorie de la mésomérie permet de prévoir une deuxième formule de Lewis :



Ces deux formules de Lewis sont en accord avec les règles de stabilité et ont des poids voisins car les électronégativités de S et de N sont voisines.

A.2) Le carbone pris comme atome A central est ici de type AX_2 . La géométrie de l'ion est linéaire.

A.3) À une telle géométrie est associé un carbone *digonal*.

A.4) Les pôles nucléophiles (attaquant les centres positifs) sont les atomes d'azote et de soufre disposant de doublets libres.

Les liaisons avec un cation métallique s'établissent par mise en commun d'un doublet libre de N (ou S) entre N (ou S) et ce cation.



Cette liaison covalente est dite de coordination.

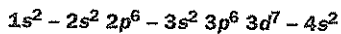
A.5) L'ion thiocyanate est *ambidentate* :



• Le terme d'ambidentate montre que l'ion thiocyanate peut se lier d'un côté ou de l'autre (analogie ambidextre : à la fois droitier et gaucher).

• L'atome de soufre est plus volumineux ($n = 3$) que l'atome d'azote ($n = 2$). Les orbitales sont donc plus étendues : le S correspond à la *partie molle* du ligand tandis que N correspond à la *partie dure*.

- Le cobalt (Z = 27) a pour configuration électronique :



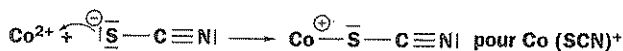
tandis que l'ion Co^{2+} est en $3d^7 - 4s^0$ (les électrons $4s^2$ les plus externes sont les plus facilement arrachés).

De même l'ion Co^{3+} est en $3d^6 - 4s^0$.

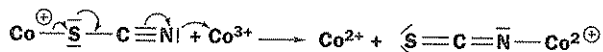
Lorsque la charge positive augmente, l'effet d'écran électronique diminue et chacun des électrons présents ressent une force d'attraction par le noyau plus grande. Les orbitales atomiques se contractent ou l'étendue diminue.

Co^{3+} est donc un ion dur et Co^{2+} mou.

- Par affinité des sites mous entre eux ou des sites durs entre eux, on propose les structures :



- Le ligand SCN^- s'échange facilement entre les ions Co^{2+} et Co^{3+} puisque son second site nucléophile est disponible et parfaitement adapté à l'ion libre.



B.1) D'après Z = 80, on déduit la configuration électronique de Hg : $1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^2 3p^6 3d^{10} - 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} - 5s^2 5p^6 5d^{10} - 6s^2$.

Hg appartient à la colonne 12 : $5d^{10} - 6s^2$.

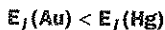
Vis-à-vis du gaz noble qui le suit, le radon ${}_{86}\text{Rn}$ en $5d^{10} - 6s^2 6p^6$, on constate que la couche de valence correspond à $6s^2$.

Le mercure possède donc deux électrons de valence.

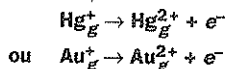
B.2) L'énergie de première ionisation correspond à l'énergie qu'il faut fournir à l'atome gazeux pour lui arracher un électron, l'ion obtenu étant à l'état gazeux :



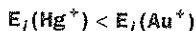
Si nous partons de l'or (Au, Z = 79), soit l'élément précédant le mercure (Hg, Z = 80), nous avons une structure en $6s^1$. Cet électron sera plus facilement arraché que l'un des deux électrons $6s^2$ du mercure (effet d'écran de l'autre électron).



Bien entendu, pour la 2^{nde} ionisation, soit :

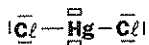


le problème est inversé puisque c'est désormais Hg^+ qui est en $6s^1$ alors que Au^+ est en $5d^{10}$ saturé.

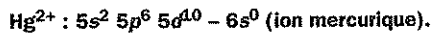


B.3) Un acide de Lewis est un composé présentant une lacune électronique (c'est-à-dire un déficit d'un doublet d'électrons) et donc susceptible d'accueillir un doublet électronique de la part d'un donneur (ou base de Lewis).

HgCl_2 est bien un acide de Lewis car Hg vis-à-vis du Rn (gaz noble suivant) présente deux lacunes électroniques :



B.4) Après une double ionisation de Hg, nous avons :



B.5) Un ion éventuel Hg^+ serait en $6s^1$ donc aurait une structure analogue à un atome d'hydrogène ${}_1\text{H}$ en $1s^1$.

La présence de cet électron célibataire favorise la *dimérisation* (Hg_2^{2+} étant analogue à H_2 : gain de stabilité) :



Théorie des orbitales moléculaires

Les orbitales moléculaires
Interaction de deux O.A. s identiques
Les molécules homonucléaires A₂
Les molécules hétéronucléaires AB

a

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Les orbitales moléculaires

- **Comportement d'un e^- dans une molécule** : O.M. φ avec $dP = \varphi^2 d\tau$, probabilité de trouver l' e^- dans le volume élémentaire $d\tau$.
- **Méthode CLOA** : O.M. = combinaison linéaire d'O.A.

$$\varphi = a_1 \chi_1 + a_2 \chi_2$$

- **Combinaison linéaire de deux O.A. identiques** \rightarrow 2 O.M. :
 - une O.M. liante $\varphi_+ \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2)$, d'énergie plus faible que les O.A. de départ \rightarrow O.M. σ_s .
 - une O.M. antiliante $\varphi_- \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)$, d'énergie plus élevée que les O.A. de départ \rightarrow O.M. σ_s^* .

2. Interaction de deux O.A. s identiques

- **Diagramme des O.M.** (Fig. 1) avec $\Delta E_- > |\Delta E_+|$.

• Règles de remplissage des O.M.

- principe de stabilité,
- principe de Pauli,
- règle de Hund.

• Caractéristiques de la liaison

- indice de liaison :

$$i = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

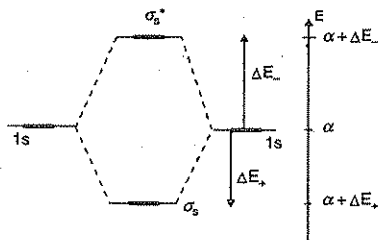
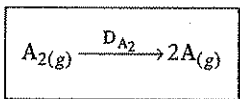


Fig. 1

- longueur l d'une liaison = distance internucléaire d'équilibre
- énergie d'une liaison, notée D_{A_2} :



- Applications : H_2^+ : σ_s^1 ; H_2 : σ_s^2 ; He_2^+ : $\sigma_s^2 - \sigma_s^{*1}$; He_2 n'existe pas.

3. Les molécules homonucléaires A_2

- Recouvrement de deux O.A. : $S = \int \chi_1 \chi_2 d\tau$

$$\begin{aligned} S > 0 &\rightarrow \text{interaction liante} \\ S < 0 &\rightarrow \text{interaction antiliante} \\ S = 0 &\rightarrow \text{pas d'interaction} \end{aligned}$$

• Deux types d'O.M.

- O.M. σ à recouvrement axial : σ_s (Fig. 2), σ_s^* et σ_p , σ_p^*
- O.M. π à recouvrement latéral : π_x (Fig. 3), π_x^* et π_y , π_y^* .

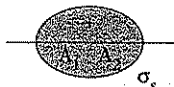


Fig. 2

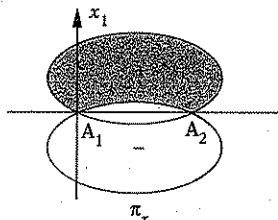


Fig. 3

• Diagramme des O.M. (Fig. 4)

• Exemple de molécules A₂

- N₂ : $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} - \pi_{x,y}^4 - \sigma_p^2$ soit $i = 3$

- O₂ : $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} - \sigma_p^2 - \pi_{x,y}^4 - \pi_{x,y}^{*1} \pi_{x,y}^{*1}$

soit $i = 2$ et molécule paramagnétique car il existe des électrons non appariés.

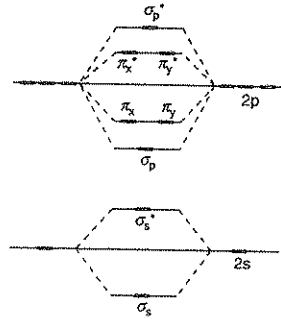
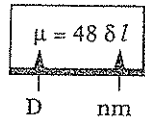


Fig. 4

4. Les molécules hétéronucléaires A-B

• Molécule dissymétrique → moment dipolaire $\vec{\mu} = q\vec{l}$.

Unité : le Debye $\left(1D = \frac{1}{3}10^{-29}Cm\right)$.



$q = \delta e$, avec δ pourcentage de caractère ionique.

• Exemple de HF : l'O.M. liante σ est construite par combinaison linéaire de la 1s de H et $2p_z$ de F pointant vers H (Fig. 5) : F étant plus électronégatif a ses O.A. de plus basse énergie.

Plus grand poids de la p_z (F) sur la s (H) → plus grande densité électronique sur l'élément le plus électronégatif (F) et $\mu = 1,83 D$.

• Liaison ionique : cas limite si $\delta \simeq 1$.

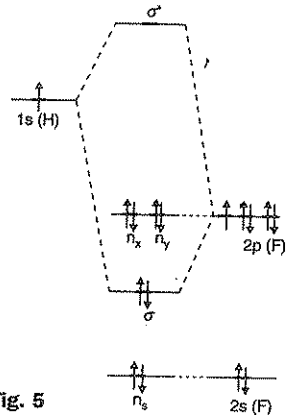


Fig. 5



BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou
réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• Les orbitales moléculaires

1. Une orbitale moléculaire est le produit de deux orbitales atomiques.

.....

2. La combinaison linéaire de deux O.A. donne deux O.M. d'énergies différentes.

.....

3. L'effet stabilisant est plus important que l'effet déstabilisant.

.....

• Interaction de deux O.A. s identiques

4. Les O.M. σ_s et σ_s^* admettent un axe et un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe.

.....

5. Le nombre de liaisons est toujours un entier.

.....

6. Les ions He_2^+ et H_2^- ont même longueur de liaison.

.....

◦ Les molécules homonucléaires A_2

7. L'importance du recouvrement de deux O.A. permet de déterminer la nature liante ou antiliante des deux O.M. construites.

.....

8. Le recouvrement axial est plus important que le recouvrement latéral.

.....

9. La distance internucléaire est plus grande dans l'ion N_2^+ que dans la molécule N_2 .

.....

◦ Les molécules hétéronucléaires AB

10. La molécule LiH ($\mu = 6,33$ D) peut être considérée comme ionique $Li^- H^+$.

.....

► Réponses

1. *Non*, une O.M. est une combinaison linéaire de deux O.A.

2. *Oui*, l'O.M. liante étant d'énergie plus faible et l'O.M. antiliante d'énergie plus élevée.

3. *Non*, c'est l'inverse, ce qui explique la non existence des molécules de gaz nobles.

4. *Non*, σ_s et σ_s^* admettent un axe de symétrie mais σ_s admet le plan médiateur comme plan de symétrie qui devient plan d'antisymétrie pour σ_s^* .

5. *Non*, l'indice de liaison $i = \frac{1}{2}(n - n^*)$ peut être un demi-entier (exemple : H_2^+).

6. *Oui*, car il s'agit de deux systèmes à 3 e^- soit $\sigma_s^2 - \sigma_s^{*1}$ dont l'indice de liaison vaut $i = 0,5 \rightarrow$ même i .

7. *Non*, mais le signe : $S > 0 \rightarrow$ O.M. liante et $S < 0 \rightarrow$ O.M. antiliante.

8. *Oui*, l'interaction de deux O.A. est plus importante lorsque leurs axes sont collinéaires que parallèles.

9. *Oui*, car l'ionisation met en jeu l'électron le moins lié, donc sur une O.M. liante et $i = \frac{1}{2}(7 - 2) = 2,5$ dans N_2^+ , contre $i = 3$ dans N_2 : $i \searrow$ et $l \nearrow$ quand on passe de N_2 à N_2^+ .

10. *Non*, car LiH peut effectivement être considérée comme ionique, mais H étant plus électronégatif on a : $Li^+ H^-$.



EXERCICES ET PROBLÈMES

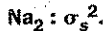
INTERACTION DE DEUX O.A. IDENTIQUES

1. O.M. de Na₂

Construire les orbitales moléculaires de la molécule Na₂ (Na, Z = 11).

◆ La structure électronique du sodium s'écrit Na : $1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^1$.

La seule O.A. de valence à considérer est la 3s. Nous sommes ramenés à la même situation que la molécule H₂ : la combinaison linéaire des deux O.A. 3s donne σ_s et σ_s^* . Les deux électrons sont placés sur l'O.M. liante σ_s soit :



2. Évolution des caractéristiques d'une liaison

Justifier l'évolution des longueurs de liaison et énergie de liaison des molécules suivantes :

Molécule	Longueur de liaison en nm	Energie de liaison en kJ mol ⁻¹
Li ₂	0,267	105
Na ₂	0,308	72
K ₂	0,392	49

◆ Le rayon des atomes augmente de Li vers K, car on descend dans une colonne (n croît). Il en résulte que la longueur de la liaison augmente et que l'énergie de celle-ci diminue.

• Types de recouvrement

En écrivant la configuration électronique des atomes ${}^1\text{H}$, ${}^3\text{Li}$, ${}^7\text{N}$, ${}^8\text{O}$ et ${}^9\text{F}$, préciser les O.A. qui se recouvrent et le type de recouvrement dans :

a) Li_2 , b) HF , c) NO^+ .

◆ Les O.A. susceptibles de se combiner sont les O.A. de la *couche de valence* :

$\text{Li} : 2s^1 ; \text{N} : 2s^2 2p^3 ; \text{O} : 2s^2 2p^4 ; \text{F} : 2s^2 2p^5$.

a) La molécule Li_2 ($\text{Li}-\text{Li}$) présente une liaison de type σ_s correspondant au recouvrement de deux O.A. $2s$ (*recouvrement axial* \Rightarrow O.M. liant σ).

b) La molécule HF ($\text{H}-\text{F}$) présente une liaison de type σ_z correspondant au recouvrement de l'O.A. $1s$ de H et l'O.A. $2p_z$ de F (*recouvrement axial* \Rightarrow O.M. liant σ).

c) NO^+ est isoélectronique de N_2 , car il possède la même structure électronique.

La molécule ($\text{N}=\text{O}^{\oplus}$) présente une triple liaison (Fig. 6) correspondant aux O.M. σ_z , π_x et π_y par *recouvrement axial* et *latéral* des $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ de l'azote et l'oxygène.

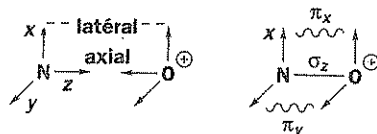


Fig. 6

MOLÉCULES HOMONUCLÉAIRES

3. Évolution des caractéristiques d'une liaison

Reprenre les mêmes questions qu'au 2 avec les molécules :

Molécule	Longueur de liaison en nm	Energie de liaison en kJ mol^{-1}
Cl_2	0,199	240
Br_2	0,228	190
I_2	0,267	149

◆ L'explication est *la même* que pour l'exercice 2. (colonne des halogènes au lieu des alcalins).

Remarquons que les électrons de valence sont liés moins énergétiquement au noyau quand le numéro atomique augmente (rayon atomique et constante d'écran augmentent dans le même sens).

4. Le dioxygène et ses ions

A partir de la structure du dioxygène, déterminer le diagramme des orbitales moléculaires des ions : O_2^+ , O_2^- et O_2^{2-} . Interpréter les données expérimentales suivantes :

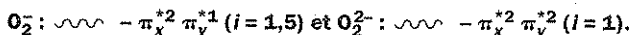
Espèce	O_2	O_2^+	O_2^-	O_2^{2-}
l en nm	0,121	0,112	0,126	0,149

◆ Partons de la configuration électronique du dioxygène :

$$\text{O}_2 : \sigma_s^2 - \sigma_s^{*2} - \sigma_p^2 - \pi_{x,y}^4 - \pi_x^{*1} \pi_y^{*1} \text{ avec } i = 2.$$

◦ L'ionisation de $O_2 \rightarrow O_2^+ + e^-$ fait partir l'électron le moins lié, soit un électron antilient et $O_2^+ : \sim -\pi_x^{*1} \pi_y^{*0}$ avec $i = 2,5$: l'indice de liaison augmentant, la longueur de la liaison diminue.

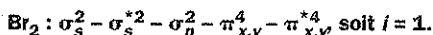
◦ Dans les anions, on ajoute les e^- sur les niveaux antiliants et i diminue, donc ℓ augmente.



5. De Br_2 à Br_2^+

Construire les O.M. de l'ion Br_2^+ ($Z = 35$ pour Br). Comparer la distance entre les deux atomes à celle de la molécule de dibrome pour laquelle $\ell = 0,228$ nm.

◆ Br en $4s^2 4p^5$: ses O.M. sont les mêmes que celles du difluor, F_2 , du dichlore, Cl_2 :



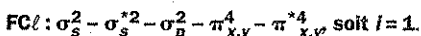
$Br_2^+ : \sigma_s^2 - \sigma_s^{*2} - \sigma_p^2 - \pi_{x,y}^4 - \pi_{x,y}^{*3}$ soit $i = 1,5$ car un e^- antilient en moins. Comme $i \nearrow, \ell \searrow$ soit $\ell < 0,228$ nm.

MOLÉCULES HÉTÉRONUCLÉAIRES

6. Cas du fluorure de chlore

Construire le diagramme des O.M. de FCl (F est plus électronégatif que Cl).

◆ Il s'agit de la liaison entre deux halogènes ($ns^2 np^5$) ayant les mêmes orbitales, celles du fluor ayant une énergie plus faible que celles du chlore (car F est plus électronégatif). La construction de ce diagramme ne présente aucune difficulté (Fig. 7) :



F étant plus électronégatif, le poids des O.A. de F est plus grand que celui des O.A. de Cl dans les O.M. liantes. C'est l'inverse dans les O.M. antiliants.

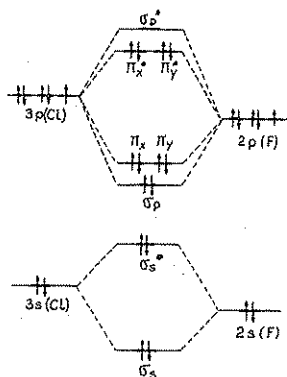


Fig. 7

7. Évolution du caractère ionique

Déterminer le pourcentage de caractère ionique et la valeur des charges des molécules suivantes :

Molécule	Moment dipolaire en D	Longueur de liaison en nm
HF	1,83	0,092
HCl	1,08	0,127
HBr	0,82	0,141
HI	0,44	0,161

- ◆ Nous avons vu que le moment dipolaire d'une molécule A—B s'écrit $\mu = 48 \delta \ell$, δ étant la charge partielle (l'halogène X étant négatif) ou pourcentage de caractère ionique. On calcule :

$$\delta = \frac{\mu \leftarrow D}{48 \ell \leftarrow nm}$$

Pour les quatre molécules HX, on trouve (avec δ_+ δ_-) :

$\delta = 0,41$ (HF) ; $0,18$ (HCl) ; $0,12$ (HBr) et $0,06$ (HI) ; le pourcentage de caractère ionique varie en sens inverse de l'électronégativité.

• Caractère ionique partiel de Br—I

a) L'iodure d'hydrogène possède un moment dipolaire $\mu = 0,38$ D et une longueur de liaison $\ell = 161$ pm. Calculer son pourcentage de caractère ionique partiel δ .

b) Si le moment dipolaire de HBr est $\mu' = 0,79$ D pour $\ell' = 142$ pm, comment est polarisée la molécule Br—I ?

- ◆ a) Par définition du moment dipolaire :

$$\mu = q\ell = (\delta e) \ell \text{ avec } 0 \leq \delta \leq 1,$$

et en utilisant comme unité le Debye : $1D \approx \frac{1}{3} 10^{-29}$ Cm, il vient :

$$\mu = 0,38 \times \frac{1}{3} 10^{-29} = \delta (1,6 \cdot 10^{-19}) (161 \cdot 10^{-12}), \text{ soit } \delta = 0,05.$$

La liaison présente un caractère ionique faible (5 %) ce qui est dû à la faible électronégativité de l'iode, et à sa grande taille.

b) Nous avons un moment dipolaire plus fort avec une liaison plus courte, donc un caractère ionique plus marqué.

$$\delta' = 11,6 \%$$

On peut en conclure que le brome est plus électronégatif que l'iode et que la molécule Br—I est polarisée ainsi :

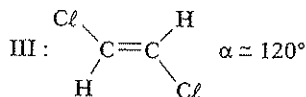
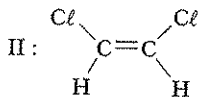
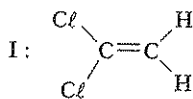


• Additivités des moments dipolaires

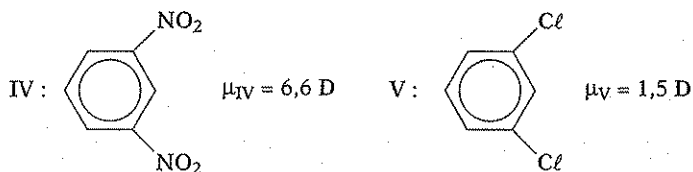
Une molécule polyatomique possède un moment dipolaire permanent $\vec{\mu}_0$ qui peut se calculer en première approximation comme la somme vectorielle des moments dipolaires de chaque liaison (cf. molécules hétéronucléaires).

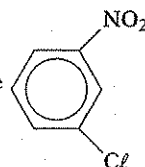
a) Calculer le moment dipolaire du méthanal $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ en supposant $\alpha = 120^\circ$ et $\mu_{\text{C-H}} = 0,4$ D, $\mu_{\text{C-O}} = 2,3$ D.

b) En supposant désormais $\mu_{\text{C-H}} \approx 0$ D et $\mu_{\text{C-Cl}} = 1,6$ D, calculer les moments dipolaires des dichloroéthènes :

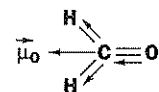


c) En supposant uniquement les liaisons C—Cl et C—NO₂ polarisées et $\alpha(\text{C—Cl}, \text{C—NO}_2) = 120^\circ$, déterminer leurs moments dipolaires respectifs μ_1 et μ_2 connaissant :



puis en déduire le moment dipolaire de  (VI).

◆ a) Comme $\chi_H < \chi_C < \chi_O$, on en déduit (Fig. 8) :



$$\vec{\mu}_0 = 2 \vec{\mu}_{\text{C—H}} + \vec{\mu}_{\text{C=O}}$$

En projection sur l'axe de symétrie :

$$\mu_0 = 2 \mu_{\text{C—H}} \cos 60^\circ + \mu_{\text{C=O}} = \underline{2,70 \text{ D.}}$$

Fig. 8

b) Par symétrie, il apparaît aussitôt que $\vec{\mu}_{III} = \vec{0}$. La projection sur l'axe de symétrie horizontal de I, ou vertical de II donne :

$$\mu_I = 2 \mu_{\text{C—Cl}} \cos 60^\circ = \underline{1,60 \text{ D.}}$$

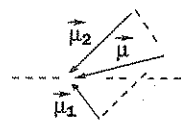
$$\mu_{II} = 2 \mu_{\text{C—Cl}} \cos 30^\circ = \underline{2,77 \text{ D.}}$$

c) Ici encore, selon l'axe de symétrie, on déduit :

$$\mu_{IV} = 2 \mu_2 \cos 60^\circ \Rightarrow \mu_2 = 3,8 \text{ D (liaison C—NO}_2)$$

$$\mu_V = 2 \mu_1 \cos 60^\circ \Rightarrow \mu_1 = 1,5 \text{ D (liaison C—Cl).}$$

Dans VI, il nous faut composer deux vecteurs faisant entre eux un angle de 120° , mais de longueur différente (Fig. 9) : perte de l'axe de symétrie.



$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2,$$

$$\text{soit } \mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2,$$

$$\mu = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \mu_1 \mu_2 \cos 120^\circ)^{1/2}.$$

Fig. 9

$$\underline{\mu_{VI} = 3,3 \text{ D.}}$$

PC

Complexes des métaux de transition

*Existence des complexes des ions
métalliques de transition*

Etude des complexes octaédriques

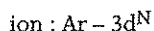
Propriétés magnétiques des complexes octaédriques

a

 ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Existence des complexes des ions métalliques de transition

- **Structures électroniques** : pour les ions de la première série de transition du bloc d :



- **Liaison métal-ligand** : doublet libre fourni par le ligand à l'ion, devenant doublet liant (apparition de charges formelles).
- **Règle de Sigdwick** : si p ligands sont unis au cation contenant $N e^- d$:

$$N + 2p = 18$$

- **Géométrie des complexes**

- linéaire : CuL_2^+
- carrée : CuL_4^{2+}
- tétraédrique : ZnL_4^{2+}
- octaédrique : FeL_6^{2+} .

2. Étude des complexes octaédriques

• Les O.A. d

$d_{x^2-y^2}$ (Fig. 1)

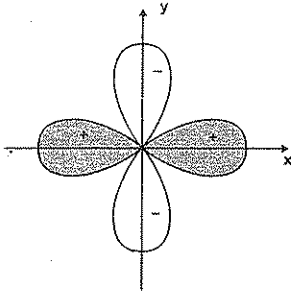


Fig. 1

d_{xy} (Fig. 2)

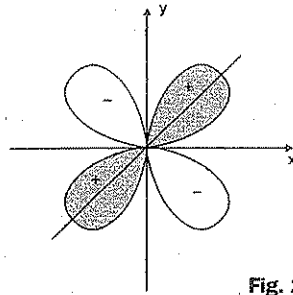


Fig. 2

d_{yz} , d_{zx} : identiques à d_{xy} en changeant les axes de symétrie
 d_{z^2} (Fig. 3).

– Ces 5 O.A. ont même énergie (dégénérescence).

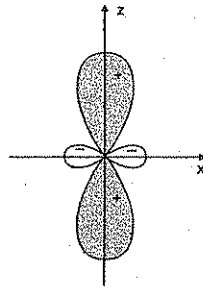


Fig. 3

• Théorie du champ cristallin

– Dans un environnement octaédrique → éclatement des 5 niveaux 3d en deux sous-niveaux (Fig. 4) séparés par Δ .

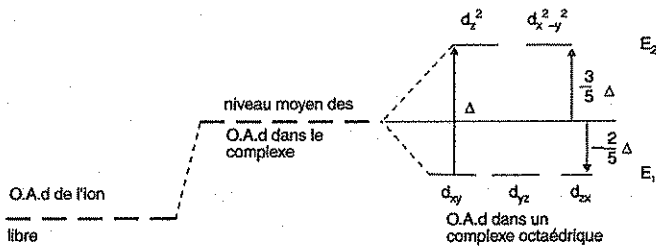


Fig. 4

– Remplissage des niveaux éclatés par les $N e^-$ de l'ion (liaison type électrostatique).

3. Propriétés magnétiques des complexes octaédriques

• Les deux types de complexes

- Si *champ fort* ($\Delta > P$) \rightarrow complexe BS (*bas spin*), avec P : énergie d'appariement de deux électrons.

- Si *champ faible* ($\Delta < P$) \rightarrow complexe HS (*haut spin*).

• **Spin et magnétisme** : électrons célibataires (*fort spin*) \rightarrow paramagnétisme ; si tous les électrons appariés \rightarrow diamagnétisme.

• **Cas des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}** : ($3d^6$ et $3d^5$)

- *Champ fort* \rightarrow BS (Fig. 5)

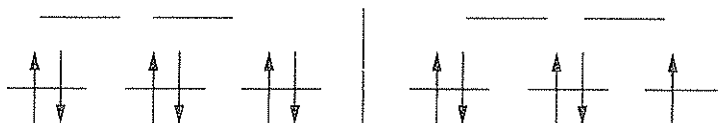


Fig. 5 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} : S = 0.$

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} : S = \frac{1}{2}.$

- *Champ faible* \rightarrow HS (Fig. 6)

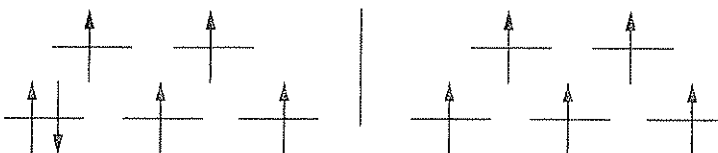
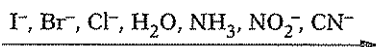


Fig. 6 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} : S = 2.$

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} : S = \frac{5}{2}.$

Spin maximal

• **Série spectrochimique** : classement des ligands par champ croissant :





BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou
réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• Existence des complexes des ions métalliques de transition

1. L'ion Mn^{2+} de configuration électronique $3d^3 - 4s^2$ est de transition (Z = 25 pour Mn).

.....

2. Dans le complexe FeF^{2+} , le fer (Fe^{3+}) fournit le doublet d'électrons au fluor qui est très électronégatif.

.....

3. La règle de Sigdwick explique la stoechiométrie du complexe $Cu(NH_3)_2^+$ (Z = 29 pour Cu).

.....

4. Un complexe octaédrique est plus stable qu'un complexe linéaire car le nombre de ligands est plus élevé.

.....

• Etude des complexes octaédriques

5. Il y a deux géométries pour les O.A. d.

.....

6. Dans un complexe octaédrique, les O.A. d pointant vers les ligands sont stabilisées par attraction vers ceux-ci.

.....

7. Toutes les O.A. d sont déstabilisées dans un complexe octaédrique.

.....

◦ Propriétés magnétiques des complexes octaédriques

8. Un complexe à champ fort implique un spin élevé.

.....

9. Un complexe d'un ion à $N = 6$ (Fe^{2+}) a un spin maximal de 3.

.....

10. L'ion V^{2+} ($3d^3$) ne donne que des complexes HS.

.....

► Réponses

1. *Non*, car cette configuration est fautive. Il s'agit de $\text{Mn}^{2+} : 3d^5$ qui est bien de transition.

2. *Non*, la cession du doublet se faisant du ligand (F^-) vers l'ion métallique Fe^{3+} .

3. *Non*, car $\text{Cu}^+ : 3d^{10}$ → peut recevoir 4 doublets donc 4 ligands.

4. *Non*, la stabilité n'est pas liée qu'au nombre de ligands.

5. *Oui*, les O.A. $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} , puis d_{z^2} .

6. *Non*, les O.A. d pointant vers les ligands sont les plus déstabilisées (répulsion électrostatique).

7. *Oui*, celles pointant vers les ligands étant beaucoup plus déstabilisées que les autres.

8. *Non*, c'est l'inverse car champ fort signifie $\Delta > P$.

9. *Non*, le spin maximal étant $S = 2$, c'est-à-dire 4 électrons célibataires sur chaque O.A. d et un doublet.

10. *Oui*, car les 3 $e^- d$ vont se placer sur les 3 O.A. pointant entre les ligands (Fig. 7).



Fig. 7



EXERCICES ET PROBLÈMES

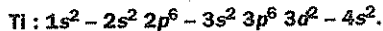
SPECTRE D'UN COMPLEXE

1. Cas de l'ion Ti^{3+}

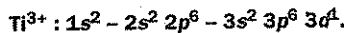
En solution, l'ion Ti^{3+} (sous forme de $Ti(H_2O)_6^{3+}$) absorbe dans le spectre visible pour $\lambda = 490$ nm.

Pour le titane, $Z = 22$. Constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J s.

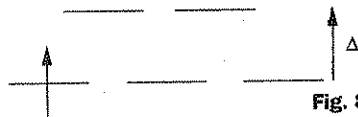
- Déterminer la configuration électronique de ce complexe.
 - Interpréter le spectre d'absorption et calculer Δ .
- ◆ a) Commençons par déterminer la configuration électronique du titane :



On déduit celle de l'ion Ti^{3+} :



Dans la théorie du champ cristallin, nous avons un seul e^- à placer : celui-ci se place sur le plus faible niveau (que le champ soit fort ou faible ne change rien à cette configuration électronique) : Fig. 8.



b) Par absorption de lumière ($\lambda = 490$ nm), cet électron passe sur le niveau énergétique supérieur, distant de Δ , soit :

$$\Delta = N_A h\nu = N_A \frac{hc}{\lambda}, \text{ pour une mole.}$$

Avec $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$, on calcule :

$$\Delta = 244,4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

ÉTUDE DE COMPLEXES OCTAÉDRIQUES

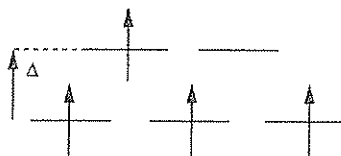
2. Recherche du spin

On donne les éléments suivants : Cr (Z = 24) et Co (Z = 27). Pour les différents complexes octaédriques, on donne Δ et P en kJ mol^{-1} .

Ion	P	Δ	Ligand
Cr^{2+}	281	166	H_2O
Co^{3+}	251	155	F^-
	251	275	NH_3
Co^{2+}	269	111	H_2O

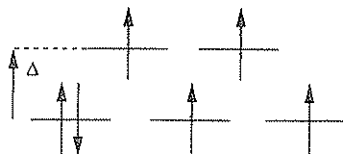
Déterminer la configuration électronique des différents complexes et préciser s'il s'agit de BS ou HS.

- ◆ Pour $\text{Cr}^{2+} : 3d^4$, comme $\Delta < P$ on a un complexe à champ faible, donc HS, d'où le diagramme :



Pour $\text{Co}^{3+} : 3d^6$, on trouve les deux types de complexe :

– avec F^- , $\Delta < P \rightarrow$ *champ faible* et HS :



– avec NH_3 , $\Delta > P \rightarrow$ *champ fort* et BS :



Pour $\text{Co}^{2+} : 3d^7$, le champ est *faible* et le spin élevé soit :

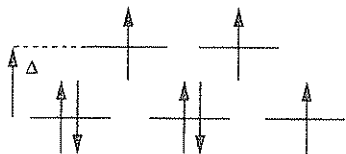


Fig. 9

3. Complexes de Co^{2+}

On étudie les complexes de l'ion Co^{2+} (Z = 27 pour le cobalt). Pour cet ion, $P = 269 \text{ kJ mol}^{-1}$.

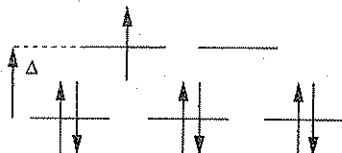
On donne, en kJ mol^{-1} , les valeurs de Δ pour les différents ligands H_2O (111), NH_3 (121), CN^- (407).

Préciser la configuration électronique des trois complexes.

◆ Pour l'ion Co^{2+} , en $3d^7$ ($N = 7$), on retrouve les deux situations :

- $\Delta > P$, soit à *champ fort* (ligand CN^-) :

le spin est faible ($S = \frac{1}{2}$) ;



- $\Delta < P$, soit à *champ faible* (ligand

$\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$) : le spin est fort ($S = \frac{3}{2}$).

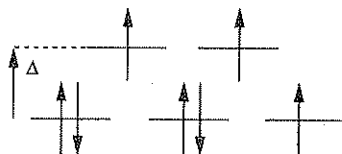


Fig. 10

• Complexes du chrome : règle de Sigdwick

Le numéro atomique du chrome est $Z = 24$.

a) Donner sa configuration électronique. Prévoir la formule $\text{Cr}(\text{CO})_x$ du complexe formé avec le ligand carbonyle CO.

b) Proposer une géométrie. Ce complexe est-il para ou diamagnétique ? (CO crée un champ fort).

◆ a) Cr ($Z = 24$) est en $3d^5 - 4s^1$ (anomalie, au lieu de $3d^4 - 4s^2$).

Il lui manque 12 électrons pour atteindre la structure saturée du gaz noble en $3d^{10} - 4s^2 4p^6$. Il peut donc former 6 liaisons métal-ligand.

On prévoit : $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

La règle utilisée est connue sous le nom de la *règle de Sigdwick* (ou encore *règle des 18 électrons*).

b) On retrouve un complexe octaédrique, et on peut lui appliquer la *théorie du champ cristallin*. Sachant que CO est un ligand à champ fort ($\Delta > P$), le complexe sera un complexe à bas spin. Les 6 électrons seront appariés 2 à 2 (Fig. 11) dans les O.A. les plus stables d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} . Le complexe sera diamagnétique.



Fig. 11

• Complexes du fer (III)

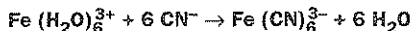
En solution aqueuse, les ions ferriques Fe^{3+} sont sous la forme $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

a) Sachant que $Z_{(\text{Fe})} = 26$, rappeler la configuration électronique de l'ion Fe^{3+} et géométrie du complexe formé.

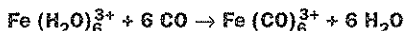
b) Lorsque l'on ajoute du cyanure de potassium ($\text{K}^+ + \text{CN}^-$) ou lorsque l'on fait barboter du monoxyde de carbone (CO) dans la solution, on constate la même évolution du caractère paramagnétique de la solution. Interpréter dans la théorie du champ cristallin.

◆ a) Fe^{3+} est en $3d^5$, et donne des complexes octaédriques.

b) On assiste à une substitution de ligands :



ou



Or dans les deux cas, on remplace un ligand à champ faible (H_2O), donc à haut spin, par un ligand à champ fort (CN^- , CO), donc à bas spin.

On assiste à une diminution du caractère paramagnétique de la solution (Fig. 12).

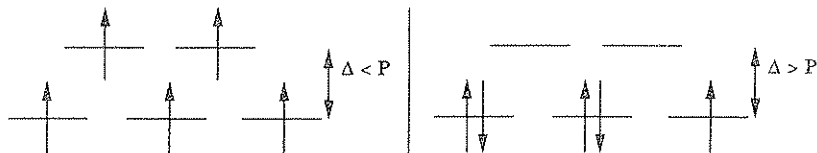


Fig. 12 H.S. $S = \frac{5}{2}$

B.S. $S = \frac{1}{2}$

COMPLEXES TÉTRAÉDRIQUES

4. Levée de la dégénérescence

Dans un complexe tétraédrique, il y a également éclatement des niveaux $3d$. Montrer que la théorie du champ cristallin prévoit dans ce cas la plus grande déstabilisation des niveaux d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} . Dessiner les niveaux éclatés.

◆ Soit O (Fig. 13) le centre d'un cube dont les axes des coordonnées sont perpendiculaires à trois faces du cube en leur centre. En O est placé le cation métallique. Les 4 ligands (L_1 , L_2 , L_3 et L_4) sont placés à 4 des 8 sommets du cube déterminant ainsi un entourage tétraédrique (ces 4 ligands définissent un tétraèdre régulier dont le centre est le point O).

Cette fois-ci, les O.A. $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} pointent dans des directions plus éloignées des ligands que les d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} : il en résulte que les premières sont moins déstabilisées conduisant (Fig. 14) à une situation inversée par rapport aux complexes octaédriques.

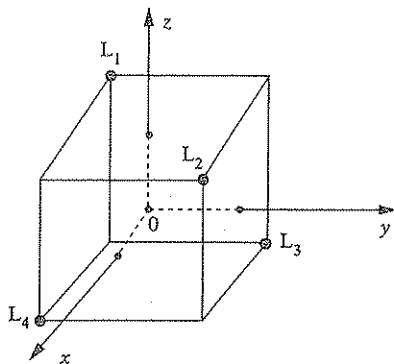


Fig. 13

On peut d'ailleurs situer ces différents niveaux par rapport au niveau moyen.

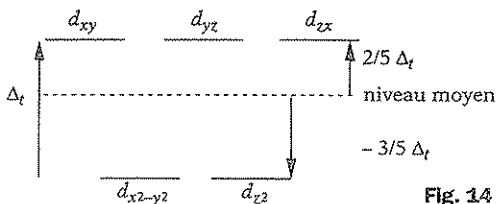


Fig. 14

Structure cristalline. Cas des métaux

La matière à l'état solide
Cristaux métalliques
Existence de sites
Liaison métallique

a

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. La matière à l'état solide

- **L'état cristallin** : arrangement triplement périodique d'entités selon les 3 directions de l'espace.
- **Description d'un cristal** :
 - *maille* : quantum du cristal défini par 6 paramètres géométriques (3 longueurs, 3 angles),
 - *réseau* : remplacement des entités par des points → nœuds du réseau,
 - *motif* : contenu exact de la maille.

Structure cristalline = réseau cristallin + motif

- **Modèles de cristaux** :
 - *métalliques*,
 - *ioniques*,
 - *covalents*,
 - *moléculaires*.

2. Cristaux métalliques

- **Assemblages compacts de sphères identiques** :
 - séquence *binnaire* des plans → structure *h.c.*,
 - séquence *ternaire* des plans → structure *c.f.c.*

• **Caractéristiques d'une structure compacte :**

- *coordination* : nombre de plus proches voisins, tangents à la sphère considérée ; $i_c = 12$.

- *compacité* : rapport du volume des sphères au volume réel de la maille ; $C = 0,74 = 74 \%$.

• **Les mailles métalliques :**

- *h.c.* (Fig. 1) $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ atomes,} \\ \text{coordination } 12, \\ \text{compacité } 74 \%. \end{array} \right.$

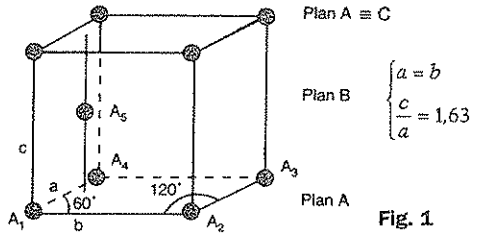
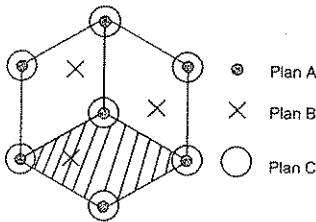


Fig. 1

- *c.f.c.* (Fig. 2) $\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ atomes,} \\ \text{coordination } 12, \\ \text{compacité } 74 \%. \end{array} \right.$

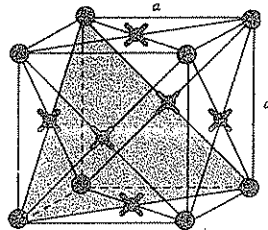


Fig. 2

- *c.c.* (Fig. 3) $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ atomes,} \\ \text{coordination } 8, \\ \text{compacité } 68 \% \text{ (c.c. pseudo-compact).} \end{array} \right.$

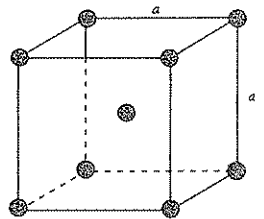


Fig. 3

3. Existence de sites

• **Les deux types de sites :**

- *tétraédriques* : centre d'un tétraèdre régulier constitué par 4 atomes métalliques.

- *octaédriques* : centre d'un octaèdre régulier constitué par 6 atomes métalliques.

• **Cas de la c.f.c. :**

- *sites octaédriques* : centre du cube et milieu des arêtes
→ 4 sites octaédriques/maille.

- sites tétraédriques : centre des huit petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$
→ 8 sites tétraédriques/maille.
- Cas de la h.c. : 2 sites octaédriques et 4 sites tétraédriques par maille.

4. La liaison métallique

• Données expérimentales :

- conducteurs électriques,
- résistivité croissante avec T.

• Interprétation :

- ions positifs fixes liés par liaison covalente,
- électrons de conduction (≈ 1 par atome) se déplaçant facilement sous l'action d'un champ électrique.



BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou
réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

◦ Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

◦ **La matière à l'état solide**

1. L'état cristallin est l'état physique le plus ordonné.

.....

2. La maille est le volume contenant un seul atome.

.....

3. Le type de réseau cristallin dépend de la nature des entités.

.....

◦ **Cristaux métalliques**

4. Il existe trois réseaux métalliques compacts.

.....

5. Les réseaux *c.f.c.* et *h.c.* ont en commun compacité et contenu de la maille.

.....

6. Le réseau *c.c.* a une coordinence de 6.

.....

° Existence de sites

7. Une structure compacte contient deux fois plus de sites tétraédriques que de sites octaédriques.

.....

8. Un site tétraédrique est plus volumineux qu'un site octaédrique.

.....

9. Une structure *c.f.c.* et une structure *h.c.* contiennent le même nombre de sites (des deux espèces) par atome métallique.

.....

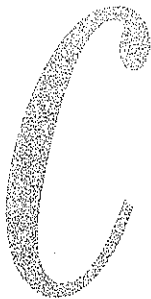
° Liaison métallique

10. La conductivité métallique croît avec la température.

.....

▼ Réponses

1. *Oui*, les entités occupant des positions fixes selon une triple périodicité.
2. *Non*, c'est le plus petit volume permettant de générer tout le solide selon différentes translations.
3. *Non*, car les différentes entités sont remplacées par des points qui constituent les nœuds du réseau.
4. *Non*, mais seulement deux (*c.f.c.* et *h.c.*).
5. *Non*, la compacité (74 %) est bien la même mais le contenu est différent (4 pour *c.f.c.* et 2 pour *h.c.*).
6. *Non*, la coordinence étant de 8.
7. *Oui*, cette proposition est valable pour *c.f.c.* et *h.c.*
8. *Non*, le volume à l'intérieur de sphères tangentes augmente avec le nombre de celles-ci.
9. *Oui*, car pour *c.f.c.* pour 1 atome \rightarrow 1 site O et 2T, le résultat étant le même pour *h.c.*
10. *Non*, la résistivité \propto et la conductivité \propto si T \propto (désordre \propto).



EXERCICES ET PROBLÈMES

STRUCTURES CUBIQUES

1. Cas du sodium

Le rayon atomique étant de 0,190 nm, calculer la densité du sodium métallique (structure c.c.). $N_A = 23,0 \text{ g mol}^{-1}$.

- ◆ La masse volumique est égale à $\rho = \frac{2m}{a^3}$ en prenant le volume de la maille contenant deux atomes. La condition de contact, selon la diagonale du cube, se traduit par $a\sqrt{3} = 4r$ (voir Fig. 3).

$$\text{On utilise } m = \frac{23}{N_A} = 3,82 \cdot 10^{-23} \text{ g} \text{ et } a = \frac{4}{\sqrt{3}} r = 0,439 \text{ nm}.$$

Le calcul conduit à $\rho = 0,904 \text{ g cm}^{-3}$, soit $\underline{d = 0,904}$.

2. Cas du cuivre

Calculer l'arête a de la maille cubique du cuivre (système c.f.c.) dont la densité vaut $d = 8,96$. En déduire le rayon atomique de Cu. $\text{Cu} = 63,5 \text{ g mol}^{-1}$.

- ◆ La maille contient 4 atomes de cuivre. On peut écrire $\rho = \frac{4m}{a^3}$ avec $m = \frac{63,5}{N_A} = 10,5 \cdot 10^{-23} \text{ g}$; $\rho = 8,96 \text{ g cm}^{-3}$, d'où $a = 0,361 \text{ nm}$. La condition de contact s'écrit $a\sqrt{2} = 4r$ (voir Fig. 2), d'où : $\underline{r = 0,128 \text{ nm}}$.

3. Allotropie du fer

On donne les paramètres cristallins des mailles cubiques des deux structures cristallines du fer :

$$a = 0,286 \text{ nm pour le fer } \alpha \text{ (système c.c.)}$$

$$a = 0,356 \text{ nm pour le fer } \gamma \text{ (système c.f.c.)}$$

Calculer le rayon atomique du fer dans chacune de ces structures.

Calculer la densité du fer dans chacune de ces structures. $\text{Fe} = 55,8 \text{ g mol}^{-1}$.

◆ Pour le fer α (cf. Fig. 3), on peut écrire : $r_\alpha = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 0,124 \text{ nm}$, $r_\alpha = 0,124 \text{ nm}$.

Pour le fer γ (cf. Fig. 2), on peut écrire : $r_\gamma = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 0,126 \text{ nm}$, $r_\gamma = 0,126 \text{ nm}$.

Si m est la masse d'un atome de fer ($m = \frac{55,8}{N_A}$), on peut écrire :

$$\text{masses volumiques} \begin{cases} \rho_\alpha = \frac{2m}{a^3} = 7,92 \text{ g cm}^{-3} \\ \rho_\gamma = \frac{4m}{a^3} = 8,21 \text{ g cm}^{-3} \end{cases} \rightarrow \text{densités} \begin{cases} d_\alpha = 7,92 \\ d_\gamma = 8,21 \end{cases}$$

• Masse volumique de Zr_α

Le zirconium Zr_α cristallise dans un réseau cubique centré. Connaissant son rayon métallique ($r = 158 \text{ pm}$) et sa masse atomique $M = 91,2 \text{ g mol}^{-1}$, calculer sa masse volumique.

◆ Dans un réseau c.c., il y a $\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + 1 = 2$ atomes par maille.

Le contact selon la diagonale de la maille cubique impose : $4r = a\sqrt{3}$.

$$\text{On obtient donc : } \rho = \frac{m}{V} = \frac{2M/N_A}{a^3} = \frac{2M}{N_A(4r/\sqrt{3})^3}$$

L'application numérique donne : $\rho = 6230 \text{ kg m}^{-3} = 6,23 \text{ g cm}^{-3}$.

STRUCTURE HEXAGONALE

• Condition de compacité : cas de Ti_α

Le magnésium cristallise dans un réseau hexagonal compact. Dans un tel réseau, le côté du losange a et la hauteur de la maille c ne sont pas indépendants.

Le titane Ti_α cristallise dans un réseau analogue à celui du magnésium avec pour paramètres de maille :

$$a = 295 \text{ pm et } c = 466 \text{ pm}$$

Vérifier que ce réseau hexagonal est *quasi* compact.

◆ Considérons la Fig. 4 représentant la maille *h.c.*

◦ L'atome A se loge au contact des atomes B, C et D à la verticale du centre de gravité du triangle BCD.

On a donc :

$$BG = \frac{2}{3} BH = \frac{2}{3} \left(a \frac{\sqrt{3}}{2} \right) = \frac{a}{\sqrt{3}},$$

puis $BG^2 + GA^2 = AB^2 = a^2$,

$$\text{soit } GA^2 = a^2 - \frac{a^2}{3} = 2 \frac{a^2}{3}.$$

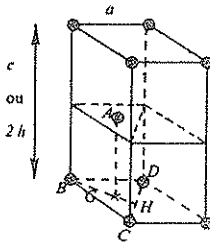


Fig. 4

La condition de compacité est donc : $c = 2GA = 2a \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$ ou $\frac{c}{a} = 2 \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 1,63$.

◦ Pour Ti_{α} , on obtient : $\frac{c}{a} = 1,58$. La condition n'est pas rigoureusement vérifiée (quasi compact).

4. Le magnésium

Le magnésium cristallise dans le système *h.c.*

On donne $a = b = 0,320$ nm.

Calculer la hauteur *c* de la maille hexagonale.

En déduire la masse volumique du magnésium. $Mg = 24,3$ g mol⁻¹.

◆ Les calculs ne seront pas refaits en détail : on se reportera à l'exercice précédent.

Rappelons que, si *r* est le rayon de l'atome métallique, on a :

$$a = b = 2r \text{ et } c = 4 \sqrt{\frac{2}{3}} r = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} a.$$

Cette maille *h.c.* contient deux atomes, soit $\rho = \frac{2m}{v}$, avec $m = \frac{24,3}{N_A} = 4,04$

10⁻²³g et *v*, volume de la maille que nous allons calculer.

$v = sc$, *s* étant la surface du losange de côté *a* (Fig. 4 bis).

Cette surface *s* est elle-même le double de celle d'un triangle équilatéral de côté *a*, soit

$$s = \frac{1}{2} a^2 \cos 30^\circ \times 2 = a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}.$$

On calcule ainsi le volume de la maille :

$$v = \frac{a^2 \sqrt{3}}{2} 2 \sqrt{\frac{2}{3}} a = \sqrt{2} a^3.$$

De là, on déduit la masse volumique :

$$\rho = \frac{2m}{\sqrt{2} a^3} = \frac{2 \times 24,3}{N_A \sqrt{2} (0,32 \cdot 10^{-7})^3} = 1,74 \text{ g cm}^{-3}.$$

$$\rho = 1,74 \text{ g cm}^{-3}.$$

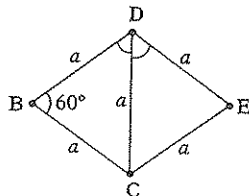


Fig. 4 bis

5. Le titane

Le titane cristallise dans le système *h.c.*

a) Décrire le contenu de la maille.

b) Calculer le rayon métallique du titane dont la densité vaut 4,51, la compacité du solide étant de 74 %. $Ti = 47,90 \text{ g mol}^{-1}$.

◆ a) La maille *h.c.* contient deux atomes : un, à chacun des 8 sommets de la maille, et comptant pour $\frac{1}{8}$ et l'atome situé à l'intérieur (voir Fig. 1).

b) Cette valeur de la compacité est la valeur maximale correspondant à une structure compacte. Cette indication évite le calcul fastidieux de la maille, car $C = \frac{8\pi r^3}{3v}$:

la compacité est le volume des deux sphères métalliques $\left(\frac{4}{3}\pi r^3 \times 2\right)$ divisé par le volume v de la maille. L'expression de la masse volumique est :

$$\rho = \frac{2m}{v} = \frac{2m \cdot 3C}{8\pi r^3} = \frac{3mC}{4\pi r^3}$$

De cette expression, on tire le rayon métallique :

$$r = \left[\frac{3mC}{4\pi\rho} \right]^{1/3}, \text{ avec } m = \frac{47,90}{N_A} \text{ en g.}$$

On trouve $r = 0,146 \text{ nm}$.

6. Le lithium

a) À la température ordinaire, le lithium ($Li = 6,94 \text{ g mol}^{-1}$) cristallise dans le système cubique centré (paramètre de la maille $a = 0,350 \text{ nm}$). Calculer sa masse volumique.

Dans un alliage constituant la coque d'un avion, quelle masse d'aluminium ($\rho = 2700 \text{ kg m}^{-3}$) faut-il remplacer par du lithium pour permettre, toutes autres caractéristiques inchangées, le transport d'un voyageur supplémentaire (et bagages), soit 100 kg ?

b) Aux très basses températures, le lithium cristallise dans un système hexagonal de paramètres $a = 0,311 \text{ nm}$ et $c = 0,509 \text{ nm}$. Ce système est-il compact ?

Comparer coordinence et compacité pour les deux variétés allotropiques du métal.

◆ a) Dans une structure *c.c.*, il y a deux atomes de lithium.

D'où :

$$\rho = \frac{2m}{v} = \frac{2M}{N_A a^3}$$

$$\rho = 0,538 \text{ g cm}^{-3} = 538 \text{ kg m}^{-3}$$

Il s'agit d'un métal particulièrement utile pour constituer des *alliages légers* ($\rho < \rho_{\text{eau}}$).

• Le volume étant fixé, si l'on remplace $V_{Al} = \frac{m_{Al}}{\rho_{Al}}$, on introduit $V_{Li} = \frac{m_{Li}}{\rho_{Li}}$ dans la coque.

D'où :
$$\frac{m_{Al}}{\rho_{Al}} = \frac{m_{Li}}{\rho_{Li}} = \frac{\Delta m}{\rho_{Al} - \rho_{Li}} \Rightarrow m_{Al} = \frac{\rho_{Al}}{\rho_{Al} - \rho_{Li}} \Delta m.$$

On calcule : $m_{Al} \approx 125 \text{ kg.}$

On remplace 125 kg d'aluminium par seulement 25 kg de lithium ce qui permet le transport de 100 kg de plus, la masse totale restant inchangée.

b) Nous avons déjà vu dans un exercice précédent que la *condition de compacité* d'une structure de type *h.c.* était que :

$$\frac{c}{a} = 2 \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 1,633.$$

Avec les données, nous obtenons ici : $\frac{c}{a} = 1,636$, soit quasiment la valeur théorique. La structure est *compacte*.

• Si nous comparons les deux variétés du lithium :

Li (I) c.c.	Li (II) h.c.
pseudocompacte	compacte
$l_c = 8$	$l_c = 12$
C = 68 %	C = 74 %

SITES

7. Étude d'un alliage

Par action du dihydrogène sur le zirconium, on obtient un hydrure (insertion d'atomes H dans le réseau métallique) où le métal occupe les nœuds d'un réseau *c.f.c.*

a) Définir les deux types de sites et calculer, en fonction du rayon métallique r , leur rayon.

b) Pour l'atome d'hydrogène, le rayon attribué est de 0,037 nm. Sachant que, pour le zirconium, $r = 0,162 \text{ nm}$, déterminer le type de site compatible avec les exigences de l'encombrement.

c) En fait, les atomes H se logent dans tous les autres sites : en déduire la formule de l'alliage.

◆ a) Dans une structure *c.f.c.*, il y a deux types de sites :

• les sites *octaédriques* au nombre de 4

- le centre du cube : 1,

- les milieux des arêtes : $12 \times \frac{1}{4} = 3.$

Si nous considérons le centre du cube (Fig. 5) :

$$2(r + r_0) = a \Rightarrow r_0 = \frac{a}{2} - r \text{ avec } a\sqrt{2} = 4r,$$

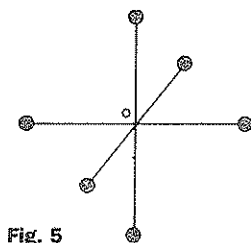


Fig. 5

soit :

$$r_0 = r(\sqrt{2} - 1) = 0,414r$$

• les sites tétraédriques au nombre de 8

- les centres des cubes d'arête $\frac{a}{2}$: 8.

Si nous en examinons un (Fig. 6) :

$$2(r + r_T) = \frac{a}{2}\sqrt{3} \Rightarrow r_T = \frac{a}{4}\sqrt{3} - r,$$

soit :

$$r_T = r \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) = 0,225 r$$

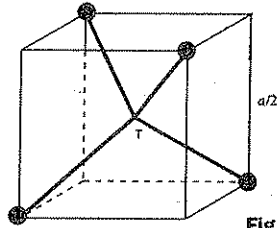


Fig. 6

On constate $r_0 > r_T$.

b) On calcule, pour le zirconium, $r_0 = 0,067$ nm et $r_T = 0,036$ nm. . Le rayon de l'atome H (0,037 nm) lui permet d'être situé en site octaédrique (il est trop « gros » pour être en site tétraédrique).

c) Si les H sont en sites tétraédriques, la formule de l'alliage s'écrit ZrH_2 : il s'agit d'un alliage par insertion.

8. Cas du cristal cubique centré

Considérons une structure c.c. Déterminer la position, le nombre et la dimension des sites octaédriques et tétraédriques.

♦ Si nous examinons la structure c.c. (Fig. 7), nous observons :

• 6 sites O :

- les centres des six faces $\left(6 \times \frac{1}{2} = 3 \right)$,

- les milieux des douze arêtes $\left(12 \times \frac{1}{4} = 3 \right)$.

À la différence des structures compactes, ces octaèdres ne sont pas réguliers, et il existe deux conditions pour leur habitabilité.

Par exemple, pour le site situé au centre de la face ABFE (Fig. 7) :

selon la diagonale $a\sqrt{2} \geq 2r + 2r_0$,

selon la hauteur $a \geq 2r + 2r_0$.

On en déduit $r_0 = \frac{a}{2} - r$ et comme $a\sqrt{3} = 4r$,

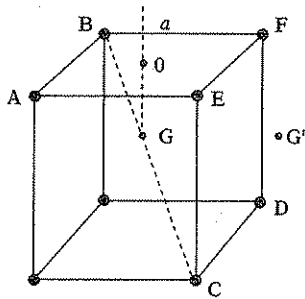


Fig. 7

$$r_0 = r \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right) = 0,155 r$$

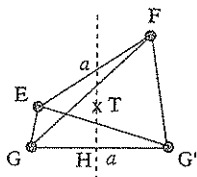


Fig. 8

◦ 12 sites T :

- aux $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ des médiatrices des arêtes de chaque face,

soit : $(2 \times 2 \times 6) \times \frac{1}{2} = 12$.

- pour le site représenté en Fig. 8, nous avons :

$$HT = \frac{a}{4} \quad GH = \frac{a}{2}, \text{ soit :}$$

$$GT^2 = (r + r_T)^2 = \frac{a^2}{16} + \frac{a^2}{4} = \frac{5a^2}{16},$$

$$r_T = \frac{a\sqrt{5}}{4} - r = r \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{3}} - r,$$

$$r_T = r \left(\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{3}} - 1 \right) = 0,291 r$$

À la différence des structures compactes, on remarque $r_T > r_0$.

Autres structures cristallines

Cristaux ioniques
Rayons ioniques
Cristaux covalents
Cristaux moléculaires
Cohésion de ces structures

a

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Cristaux ioniques

• Cas de CsCl (Fig. 1)

- structure cubique de Cl^- , Cs^+ étant au centre

- maille :

$$\left| \begin{array}{l} 1\text{Cs}^+ \text{ et } 1\text{Cl}^-, \\ \text{coordination } 8/8, \\ r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{2}. \end{array} \right.$$

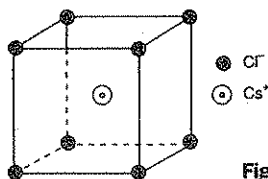


Fig. 1

• Cas de NaCl (Fig. 2)

- structure c.f.c. de Cl^- , les Na^+ en sites octaédriques

- maille :

$$\left| \begin{array}{l} 4\text{Na}^+ \text{ et } 4\text{Cl}^-, \\ \text{coordination } 6/6, \\ r_+ + r_- = \frac{a}{2}. \end{array} \right.$$

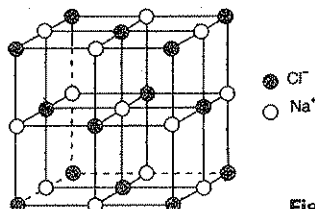


Fig. 2

• Autres structures

- ZnS : structure c.f.c. de Zn^{2+} , S^{2-} en sites tétraédriques (1 sur 2).

- CaF_2 : structure c.f.c. de Ca^{2+} , F^- en sites tétraédriques (tous).

2. Rayons ioniques

- Hypothèse de Pauling : si ions isoélectroniques

$$\frac{r_{+}}{r_{-}} = \frac{Z_{-}^{*}}{Z_{+}^{*}}$$

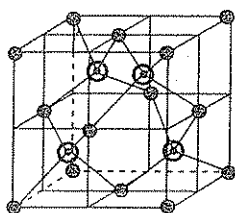
- Relation structure et rayons ioniques (composé $A^{-}C^{+}$)

- coordination 8/8 si $0,732 \leq \frac{r_{+}}{r_{-}} < 1$

- coordination 6/6 si $0,414 \leq \frac{r_{+}}{r_{-}} < 0,732$

- coordination 4/4 si $\frac{r_{+}}{r_{-}} < 0,414$.

3. Cristaux covalents



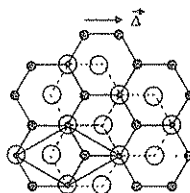
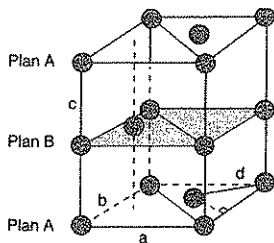
- C du réseau c.f.c.
- C occupant un site tétraédrique

- Le diamant (Fig. 3)

- structure c.f.c. de C avec occupation de 1 site tétraédrique sur 2 par C.

- maille : $\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ atomes,} \\ \text{coordination } 4. \end{array} \right.$

Fig. 3



- Atomes du plan A
- Atomes du plan B

Fig. 4

- Le graphite (Fig. 4)

- structure en feuillets avec répartition hexagonale dans chaque plan,
- structure lâche, moins dense.

4. Cristaux moléculaires

- Type Van der Waals

- I_2 : maille c.f.c. déformée dans le sens de $I_2 \rightarrow$ maille orthorhombique.

- CO_2 : maille c.f.c. avec deux orientations pour les molécules linéaires de CO_2 .

• **Type liaison hydrogène**

Cas de la *glace* (structure hexagonale), chaque molécule H_2O ayant un environnement tétraédrique (Fig. 5).

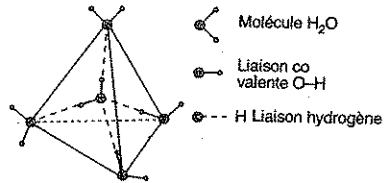


Fig. 5

5. Cohésion de ces structures

• **Liaison ionique**

- interactions électrostatiques entre anions et cations,
- très forte cohésion et solides isolants.

• **Liaison covalente**

Mise en commun d'électrons → électrons localisés (diamant) et grande cohésion.

• **Liaison intermoléculaires (Van der Waals et hydrogène)**

Liaisons laches et faible modification des molécules par rapport à l'état gazeux → isolants, faible cohésion.



BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• **Cristaux ioniques**

1. La coordinence de l'ion chlorure dépend de la charge du cation.
.....
2. Dans les deux structures (CsCl et NaCl), on peut inverser les ions de signes opposés.
.....

• **Rayons ioniques**

3. La mesure de la masse volumique de NaCl permet de déterminer les rayons ioniques.
.....
4. Un ion s'entoure du maximum d'ions de signe opposé de façon à obtenir la plus grande interaction.
.....

• **Cristaux covalents**

5. Le diamant a une structure *c.f.c.* d'atomes C avec occupation des sites tétraédriques.
.....

6. Le graphite est moins compact que le diamant à cause de l'éloignement des feuillets.

.....

° **Cristaux moléculaires**

7. La maille du diiode solide renferme 4 molécules par maille.

.....

8. $\text{CO}_{2(s)}$ est une structure compacte de type *c.f.c.*

.....

9. À cause de l'environnement tétraédrique de chaque molécule d'eau, la glace a une structure cubique.

.....

° **Cohésion de ces structures**

10. La liaison dans les cristaux covalents est de type covalente.

.....

▼ **Réponses**

1. **Non**, car coordinnence 8 dans CsCl et 6 dans NaCl (cation monovalent).
2. **Oui**, dans la description de celles-ci, on peut inverser les rôles de l'anion et du cation.
3. **Non**, la connaissance de ρ permet seulement de calculer la somme des rayons ioniques.
4. **Non**, car intervient la taille des ions (aspect géométrique).
5. **Non**, seulement la moitié des sites tétraédriques est utilisée.
6. **Oui**, l'éloignement des feuillets parallèles entraîne une moindre densité.
7. **Oui**, on obtient le même contenu qu'une maille métallique *c.f.c.*
8. **Non**, les molécules de CO_2 étant relativement éloignées les unes des autres (cristal moléculaire).
9. **Non**, la glace a une structure hexagonale.
10. **Oui**, la mise en commun d'électrons se faisant selon la théorie de Lewis.



CRISTAUX IONIQUES

1. Monoxyde de fer

L'oxyde FeO a la structure NaCl. Décrire celle-ci. Le paramètre cristallin vaut $a = 0,430$ nm. Cette valeur est-elle en accord avec les rayons ioniques : $r(\text{Fe}^{2+}) = 0,075$ nm et $r(\text{O}^{2-}) = 0,140$ nm ?

◆ Il s'agit donc d'une structure ionique type 6,6, qui peut être décrite de la façon suivante : structure c.f.c. d'ions O^{2-} , les ions Fe^{2+} occupant les différents sites octaédriques (voir Fig. 2).

Par exemple, l'ion Fe^{2+} occupant le milieu d'une arête de longueur a (site octaédrique) est en contact avec les deux ions O^{2-} situés aux extrémités de cette arête, soit $a = 2(r_+ + r_-)$ d'où :

$$r_+ + r_- = \frac{a}{2} = 0,215 \text{ nm.}$$

À partir des rayons ioniques donnés, on calcule :

$$r_+ + r_- = 0,075 + 0,140 = \underline{0,215 \text{ nm.}}$$

L'accord est excellent.

2. La cuprite

La cuprite, Cu_2O , cristallise dans le système cubique : les ions O^{2-} constituent un réseau c.c. et les ions Cu^+ occupent le milieu de 4 des 8 demi-diagonales du cube.

- a) Quel est le contenu de la maille ?
 b) Calculer la coordinnence de chaque ion.
 c) Calculer le paramètre cristallin, la densité de la cuprite valant $d = 6,0$.

$$\text{Cu}_2\text{O} = 143,1 \text{ g mol}^{-1}.$$

- ◆ a) Il y a donc deux O^{2-} par maille (structure c.c.) et 4 Cu^+ (occupation de la moitié des demi-diagonales) ce qui correspond bien à la stoechiométrie Cu_2O .

b) O^{2-} , situé au centre du cube, est entouré par les 4 Cu^+ (milieu des demi-diagonales), soit coordinnence 4.

Cu^+ , situé au milieu d'une demi-diagonale reliant deux O^{2-} , a la coordinnence 2.

Il s'agit donc de la coordinnence (2, 4), le cation étant toujours cité en premier.

- c) La maille contient 2 ($\text{Cu}_2^+ \text{O}^{2-}$), soit $\rho = \frac{2m}{a^3}$, a étant le paramètre cristallin (ρ , masse volumique, vaut $6,0 \text{ g cm}^{-3}$).

Comme $m = \frac{M}{N_A}$, on calcule facilement :

$$a = \left[\frac{2M}{\rho N_A} \right]^{1/3} = 4,29 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

$$\underline{a = 0,429 \text{ nm.}}$$

3. Monoxyde de titane

Un certain oxyde de titane, TiO , cristallise dans le système NaCl : $a = 0,418$ nm pour le paramètre cristallin et $\rho = 5,0 \text{ g cm}^{-3}$. Ces valeurs sont-elles compatibles ? Proposer une explication. On donne : $\text{TiO} = 63,9 \text{ g mol}^{-1}$.

- ◆ Il s'agit d'une structure c.f.c. d'ions O^{2-} , les ions Ti^{2+} occupant les sites octaédriques (bien sur, on peut inverser le rôle des ions O^{2-} et Ti^{2+}). Il y a donc 4 ($\text{Ti}^{2+} + \text{O}^{2-}$) par maille.

La masse volumique (calculée sur une maille) s'écrit :

$$\rho = \frac{4m}{a^3} = \frac{4M}{N_A a^3}.$$

Cette expression permet de calculer la masse volumique à partir du paramètre cristallin $a = 0,418$ nm donné : on trouve $5,81 \text{ g cm}^{-3}$.

On constate que la valeur expérimentale donnée ($5,0 \text{ g cm}^{-3}$) est nettement plus faible, donc les deux valeurs indiquées de a et de ρ sont incompatibles avec la structure proposée.

Pour trouver une explication, faisons le calcul suivant : à partir des valeurs expérimentales de a et de ρ , calculons le contenu d'une maille, soit p entités $\text{Ti}^{2+} + \text{O}^{2-}$:

$$\rho = \frac{pM}{N_A a^3} \rightarrow p = \frac{\rho N_A a^3}{M}$$

On trouve $p = 3,44$, c'est-à-dire que la maille contient moins d'ions Ti^{2+} et O^{2-} que la maille théorique : on dit que cette maille contient des défauts de Schottky (voir 2^e année) : lacunes en Ti^{2+} et O^{2-} .

4. Étude d'un spinelle

Le spinelle $Mg_x Al_y O_4$ est un composé ionique Mg^{2+} , Al^{3+} et O^{2-} , ces derniers constituant une structure *c.f.c.*

a) Déterminer les entiers x et y .

b) Les ions Mg^{2+} occupent des sites tétraédriques et Al^{3+} des sites octaédriques. Calculer le taux d'occupation de ces deux types de sites.

◆ a) Traduisons l'électroneutralité de la structure ionique :

$$2x + 3y = 8.$$

Une seule relation permet de trouver x et y qui sont des entiers. Cette relation peut

s'écrire : $x = \frac{8-3y}{2}$.

On constate que y doit être pair pour que x soit entier : $y = 2$ (première valeur paire non nulle), $x = 1$.

C'est la seule solution car $8 - 3y$ doit être positif soit $y < \frac{8}{3}$.

La solution est donc : $Mg^{2+} Al_2^{3+} O_4^{2-}$ pour une maille.

b) Dans une maille, contenant $4O^{2-}$, il y a :

- 8 sites tétraédriques contenant 1 Mg^{2+} → taux d'occupation = $\frac{1}{8}$.

- 4 sites octaédriques contenant 2 Al^{3+} → taux d'occupation = $\frac{1}{2}$.

• Structure de la magnésite MgO (type NaCl)

Le rayon de l'ion oxyde O^{2-} est $r_- = 140$ pm. La magnésite cristallise dans un réseau ionique de coordinence (6,6), d'arête $a = 420$ pm. Calculer le rayon de Mg^{2+} , r_+ , et montrer que le contact anion-anion est impossible. Quelle est la compacité de MgO ?

◆

Faisons le schéma d'une face de la maille cubique (Fig. 6). Le contact mixte impose sur une arête :

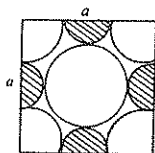
$$a = 2(r_+ + r_-) \Rightarrow r_+ = 70 \text{ pm.}$$

On constate que selon la diagonale :

$$4r_- = 560 \text{ pm} < a\sqrt{2} = 594 \text{ pm,}$$

il ne peut y avoir de contact anion-anion.

Fig. 6



Par définition, la compacité C est égale à :

$$C = \frac{N_+ \left(\frac{4}{3} \pi r_+^3 \right) + N_- \left(\frac{4}{3} \pi r_-^3 \right)}{a^3}$$

Comme il s'agit d'un double *c.f.c.*, $N_+ = N_- = 4$.

Il en résulte : $C = 70 \%$.

• Constante de Madelung (cristal CsCl)

◆ Dans le modèle de la paire d'ions $Cs^{\oplus} + Cl^{\ominus}$, l'énergie électrostatique est de la forme :

$$\begin{array}{c} +e \quad -e \\ \circ \text{---} \circ \\ r \end{array} \quad U(r) = \frac{(+e)(-e)}{4\pi\epsilon_0 r}$$

• Pour un cristal, si nous isolons fictivement Cs^{\oplus} par exemple, il faut tenir compte de toutes les charges environnantes, soit :

$$U(r) = \frac{+e}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{q_i}{r_i}$$

Montrer que l'énergie potentielle d'interaction d'un cristal ionique peut se mettre sous la forme :

$$U(r) = \frac{-N_A e^2 M}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} r : \text{distance } \text{Cs}^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus} \text{ la plus proche} \\ M : \text{constante caractéristique du cristal.} \end{cases}$$

On calculera M en se limitant à ses deux premiers termes.

♦ **Vis-à-vis d'un Cs^+ , il y a alternance d'anions et de cations.**

On rencontre successivement (Fig. 7) :

• à la distance r (soit $a \frac{\sqrt{3}}{2}$ à l'équilibre du cristal), 8 anions Cl^- ;

• à la distance $\frac{2r}{\sqrt{3}}$ (soit a), 6

cations Cs^+ ,

• etc.

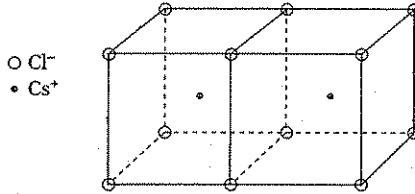


Fig. 7

On peut donc mettre l'énergie (pour une mole d'ions) sous la forme :

$$U(r) = \frac{N_A e}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{8e}{r} + \frac{6e}{2r\sqrt{3}} + \dots \right)$$

$$U(r) = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \underbrace{\left(8 - \frac{6\sqrt{3}}{2} + \dots \right)}_M$$

M est une suite alternée convergente caractéristique du cristal.

Limitée à ses deux premiers termes :

$$M = 2,80 + \dots$$

Le calcul complet donnerait $M = 1,763\dots$

• Compacité de la fluorine CaF_2

On rappelle que la fluorine a une maille cubique constituée par un réseau c.f.c. d'ions Ca^{2+} avec occupation de tous les sites tétraédriques par les ions F^- .

a) Vérifier la stœchiométrie et préciser la coordinence du cation puis de l'anion.

b) Calculer la compacité si $r_+ = r_{\text{Ca}^{2+}} = 99$ pm et $r_- = r_{\text{F}^-} = 133$ pm.

♦ Dans une maille c.f.c., il y a 4 ions Ca^{2+} et 8 sites T donc 8 ions F^- . On vérifie la stœchiométrie CaF_2 .

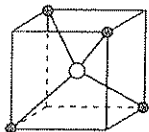
Chaque Ca^{2+} est entouré par 8 F^- : coordinence 8.

Chaque F^- est dans un site T : coordination 4.

CaF_2 : coordination (8, 4).

La compacité s'obtient aisément :

$$C = \frac{N_- \left(\frac{4}{3} \pi r_-^3 \right) + N_+ \left(\frac{4}{3} \pi r_+^3 \right)}{a^3}$$



● Ca^{2+}
○ F^-

sachant que le contact mixte (Fig. 8) impose :

$$\frac{a}{2} \sqrt{3} = 2(r_+ + r_-),$$

$$\text{soit } a = \frac{4}{\sqrt{3}} (r_+ + r_-) = 536 \text{ pm.}$$

Fig. 8

Il vient :

$C \approx 62 \%$

CRISTAUX COVALENTS

5. Étude du silicium

Le silicium cristallise dans le même système cristallin que le diamant. Calculer le rayon de l'atome sachant que la masse volumique du silicium vaut $\rho = 2,33 \text{ g cm}^{-3}$. Comparer avec l'atome de carbone, $r = 0,077 \text{ nm}$, et expliquer la différence.

Si = $28,1 \text{ g mol}^{-1}$.

- ◆ Rappelons donc la structure : il s'agit d'une structure *c.f.c.* de Si avec occupation de la moitié des sites tétraédriques ce qui conduit à 8 atomes de silicium par maille (4 en situation *c.f.c.*, plus la moitié des 8 sites tétraédriques, soit encore 4). La masse volumique s'écrit donc (relative à une maille) :

$$\rho = \frac{8m}{a^3} = \frac{8M}{N_A a^3} \rightarrow a = \left[\frac{8M}{\rho N_A} \right]^{1/3}$$

a étant le paramètre cristallin.

En traduisant le contact de l'atome en site tétraédrique avec ses 4 voisins :

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 4r \text{ (diagonale du cube d'arête } \frac{a}{2}\text{)}, \text{ on déduit :}$$

$$r = \left[\frac{8M}{\rho N_A} \right]^{1/3} \frac{\sqrt{3}}{8}$$

Le calcul numérique conduit à $r = 1,18 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,118 \text{ nm}$.

$$r_{Si} = 0,118 \text{ nm} > r_C = 0,077 \text{ nm.}$$

L'atome de silicium est donc *plus gros* que l'atome de carbone, ce qui caractérise bien l'évolution selon une colonne de la classification périodique.

• Enthalpie de sublimation du silicium

Le silicium a une structure analogue à celle du carbone diamant.

L'enthalpie de sublimation est de 450 kJ mol^{-1} . Quelle est l'énergie d'une liaison covalente Si-Si ?

- ◆ Dans le silicium cristal, tous les atomes de silicium, occupant des sites tétraédriques, sont tétraliés à d'autres atomes de Si. On retrouve la tétravalence et la géométrie tétraédrique usuelle du carbone. Le passage $\text{Si}_{(s)} \rightarrow \text{Si}_{(g)}$ s'accompagne de la rupture de toutes ces liaisons covalentes.

Donc pour une mole d'atomes de silicium, chaque liaison étant commune à 2

atomes, il vient $\left(4 \times \frac{1}{2} = 2\right)$:

$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ = 2 D_{\text{Si-Si}} \Rightarrow D_{\text{Si-Si}} = 225 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6. La cristobalite

Une variété allotropique de la silice, SiO_2 , appelée cristobalite a la structure suivante : les atomes de silicium sont placés comme ceux du carbone, dans le diamant, avec un atome d'oxygène entre deux atomes de silicium.

- a) Quel est le contenu d'une maille ? En déduire le paramètre cristallin a , la densité de la cristobalite étant $d = 2,32$. ($\text{SiO}_2 = 60,1 \text{ g mol}^{-1}$).
- b) Déterminer la coordinence de chaque atome.
- c) Comment expliquer la stabilité de cet édifice tridimensionnel ?
- ◆ a) On a donc 8 atomes de silicium par maille (4 pour la structure *c.f.c.* et 4 sites tétraédriques).

Chaque atome de Si, en site tétraédrique, est entouré par 4 O soit 16 O pour la maille qui contient donc 8 SiO_2 . La masse volumique s'écrit donc :

$$\rho = \frac{8m}{a^3} = \frac{8M}{N_A a^3} \rightarrow a = \left[\frac{8M}{\rho N_A} \right]^{1/3}$$

En prenant $\rho = 2,32 \text{ g cm}^{-3}$ et M en g mol^{-1} , on calcule :

$$a = 7,01 \cdot 10^{-8} \text{ cm, soit } a = 0,701 \text{ nm.}$$

b) Chaque Si est entouré par 4 O et chaque O par 2 Si d'où la coordinence 4,2.

c) En modèle bidimensionnel, on peut écrire (Fig. 9) :

- Si ($1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^2 3p^2$) est tétravalent grâce à ses 4 e^- de valence et échange 4 liaisons covalentes avec les 4 O voisins.

- De même, chaque O ($1s^2 - 2s^2 2p^4$) est divalent et échange 2 liaisons covalentes avec les 2 Si voisins.

Ces liaisons covalentes, localisées, réparties dans tout l'espace expliquent la stabilité de la cristobalite.

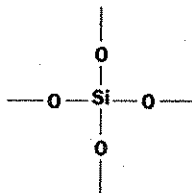


Fig. 9

CRISTAUX MOLÉCULAIRES

7. La carboglace

La carboglace (CO_2 solide) a une structure *c.f.c.*, les nœuds du réseau étant occupés par les molécules de dioxyde de carbone.

$\text{CO}_2 = 44 \text{ g mol}^{-1}$ et d (densité) = 1,56.

Calculer le paramètre cristallin a et en déduire la distance d entre les carbones de deux molécules voisines. Comparer d à la longueur de la liaison $\text{C}-\text{O}$, $l = 0,12 \text{ nm}$, de la molécule CO_2 . Expliquer cette différence.

◆ La maille *c.f.c.* contient 4 molécules ce qui permet de calculer la masse volumique ρ :

$$\rho = \frac{4M}{N_A a^3} \rightarrow a = \left[\frac{4M}{\rho N_A} \right]^{1/3} \quad \text{avec } \rho = 1,56 \text{ g cm}^{-3}.$$

On calcule numériquement : $a = 0,572 \text{ nm}$.

Les molécules les plus rapprochées sont au centre d'une face et au sommet du cube soit $a\sqrt{2} = 2d \rightarrow d = 0,404 \text{ nm}$.

Cette valeur est près du quadruple de la distance interatomique, ce qui montre que les molécules CO_2 sont assez éloignées les unes des autres à l'état solide (cohésion par liaisons de Van der Waals).

8. La glace

La glace peut être décrite de la façon suivante : soit une maille de type hexagonal compact de molécules d'eau. On lui superpose une 2^e *h.c.* déduite de la précédente par une translation de $\frac{3c}{8}$ (c étant la hauteur de la maille).

Préciser le contenu de la maille (celle-ci étant constituée par la maille initiale dans laquelle il faut ajouter la contribution due à la translation).

La densité valant $d = 0,92$, calculer la distance la plus faible entre deux atomes d'oxygène.

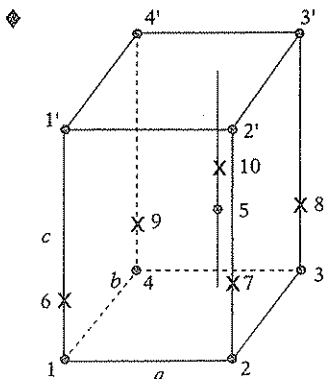


Fig. 10

– Envisageons le réseau cristallin de la glace dans lequel les molécules d'eau d'un réseau *h.c.* sont représentées par des points \circ (Fig. 10) : il s'agit d'un prisme droit à base losange. Par translation de $\frac{3c}{8}$, vers le haut, les molécules 1, 2, 3, 4, 5 deviennent 6, 7, 8, 9 et 10 (molécules notées X sur la Fig. 10).

– Précisons le contenu de la maille : on trouve 2 molécules par maille de la structure *h.c.* (les molécules du sommet, communes à 8 mailles soit $8 \times \frac{1}{8}$ plus la molécule interne n° 5). Il faut ajouter les molécules X : 6, 7, 8, 9 comptant pour $\frac{1}{4}$ et la molécule 10). Au total, la maille contient 4 molécules d'eau.

- Chaque molécule d'eau a un environnement tétraédrique : par exemple, la molécule 10 est au centre d'un tétraèdre régulier constitué par les molécules 5, 2', 3' et 4' (Fig. 11).

La distance entre 5 et 10 vaut $d = \frac{3c}{8}$ et entre les molécules 2' et 3' a (de même entre 2' et 5). Dans le triangle 5-10-2', l'angle $\widehat{5-10-2'} = 109^\circ 28'$ (tétraèdre régulier) d'où :

$$a = 2d \sin \frac{109,47}{2} \rightarrow \frac{c}{a} = 1,631.$$

La masse volumique vaut $\rho = \frac{4m}{v}$ avec $m = \frac{18}{N_A} = 2,99 \cdot 10^{-23}$ g.

Le volume v de la maille se calcule par $v = c s$, s étant la surface du losange 1, 2, 3, 4 soit $s = a^2 \cos 30^\circ = 0,866 a^2$ et $v = 0,866 c a^2 = 1,412 a^3$.

$$\text{De } \rho = \frac{4m}{v} \rightarrow a^3 = \frac{4m}{1,412\rho} = 9,21 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \rightarrow a = 0,452 \text{ nm}.$$

On déduit $d = \frac{3}{8} c = \frac{3}{8} \times 1,631 a = 0,276 \text{ nm}$

$$\underline{d = 0,276 \text{ nm.}}$$

C'est la plus faible distance entre deux atomes d'oxygène.

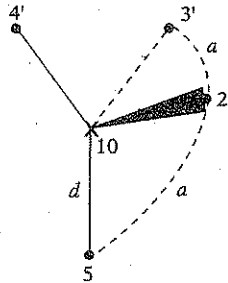


Fig. 11

PROBLÈMES DE SYNTHÈSE

• Étude d'un cristal ionique BaTiO_3 ————— ESEM

Le titanate de baryum BaTiO_3 , possède des propriétés ferroélectriques, sa température de Curie est de 393 K. En première approximation, c'est un cristal ionique. Il possède la structure de la perovskite (CaTiO_3). Le but de cette partie est d'étudier quelques aspects de cette structure.

1) La structure peut être décrite de la façon suivante : les ions O^{2-} et les ions Ba^{2+} forment un cubique à faces centrées, les centres des ions Ba^{2+} étant aux sommets du cube et les centres des ions O^{2-} étant au milieu des faces, les ions Ti^{4+} occupent le centre du cube. Faire un schéma de la maille et préciser son contenu.

2) En se limitant à une seule maille du réseau, faire trois schémas élémentaires indiquant la position des centres des ions :

- Sur un plan correspondant à une face du cube ;
- Sur un plan parallèle au précédent décalé de $a/2$, a étant l'arête du cube et donc le paramètre de la maille ;
- Sur un plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à une même face du cube.

Il n'est pas demandé de faire des projections mais de représenter les centres des atomes effectivement présents sur les plans indiqués.

3) Quelle est la coordinence des ions titane et des ions baryum (vis-à-vis des anions O^{2-}) ?

4) Dans une structure idéale, les anions sont tangents aux cations. Montrer que dans ce cas il existe une relation entre les rayons ioniques :

$$r(\text{Ba}^{2+}) + r(\text{O}^{2-}) = k [r(\text{Ti}^{4+}) + r(\text{O}^{2-})]$$

et déterminer la valeur de k .

5) En réalité les rayons ioniques (dans l'échelle de Pauling) sont les suivants :

Ion	Ti ⁴⁺	Ba ²⁺	O ²⁻
r (pm)	68	135	140

a. La relation précédente est-elle vérifiée ?

b. Quels cations sont, en réalité, tangents aux anions ?

6) Une confirmation expérimentale est recherchée par une mesure de masse volumique. Celle du titanate de baryum est de 6,08 g/cm³.

a. Calculer le paramètre de maille a .

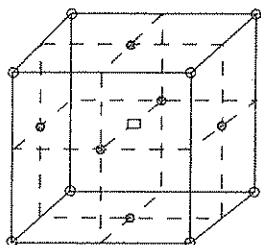
b. Evaluer ce paramètre de maille dans l'hypothèse du modèle ionique en admettant que les ions Ti⁴⁺ sont tangents aux ions O²⁻.

c. Que conclure quand à la nature de la liaison ?

Données : Masses atomiques en g/mol

$$\text{Ti} : 47,90 \quad \text{Ba} : 137,34 \quad \text{O} : 16,00 \quad N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

◆ 1) On a représenté une maille en Fig. 12.



○ Ba²⁺ □ Ti⁴⁺
● O²⁻

Le contenu de cette maille est le suivant :

$$\text{Ba}^{2+} : 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

$$\text{O}^{2-} : 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

$$\text{Ti}^{4+} : 1$$

soit la stoechiométrie BaTiO₃.

Fig. 12

2) On propose trois vues planes :

a. Une face du cube : Fig. 13.

b. Le plan médian : Fig. 14.

c. Le plan diagonal : Fig. 15.

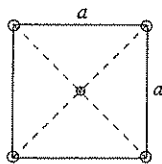


Fig. 13

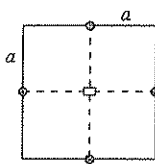


Fig. 14

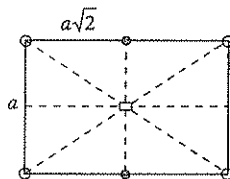


Fig. 15

3) Les ions Ti⁴⁺ sont entourés par 6 O²⁻ à la distance $a/2$ (ou encore Ti⁴⁺ occupe le centre d'un site octaédrique vis-à-vis des O²⁻).

Par contre, les ions Ba²⁺ sont entourés par 12 O²⁻ à la distance $\frac{a}{2}\sqrt{2}$.

$$i_c(\text{Ti}^{4+}) = 6 \quad \text{et} \quad i_c(\text{Ba}^{2+}) = 12$$

4) Le contact mixte anion-cation conduit aux relations :

- Selon la diagonale d'une face : $2(r_{\text{Ba}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}}) = a\sqrt{2}$;
- Selon la diagonale du plan médian : $2(r_{\text{Ti}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}}) = a$.

L'élimination de a conduit à :

$$r_{\text{Ba}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}} = \sqrt{2}(r_{\text{Ti}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}}), \quad \text{soit} \quad k = \sqrt{2}.$$

5.a) Si l'on calcule le rapport $\frac{r_{\text{Ba}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}}}{r_{\text{Ti}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}}}$ avec les valeurs de Pauling, on obtient :

$$k_{\text{exp}} = 1,322 < \sqrt{2} = 1,414.$$

La relation n'est pas vérifiée, donc les deux sortes de cations ne sont pas tangents à la fois aux anions.

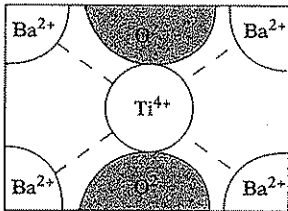
5.b) On peut penser que les ions Ti^{4+} étant plus petits et plus fortement chargés créent un champ électrique (en $\frac{q}{r^2}$) plus intense et qu'on assistera donc au contact de Ti^{4+} et O^{2-} . Cela traduit le *pouvoir polarisant plus fort* de $\text{Ti}^{4+}/\text{Ba}^{2+}$.

6.a) La masse volumique est par définition :

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{M_{\text{BaTiO}_3}}{N_A a^3}.$$

On en déduit : $a = 399 \text{ pm}$.

6.b) Dans l'hypothèse du seul contact Ti^{4+} et O^{2-} , on obtient, d'après la Fig. 16, et les rayons de Pauling :



$$\begin{cases} a = 2(r_{\text{Ti}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}}) = 416 \text{ pm} \\ r_{\text{Ba}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}} = 275 \text{ pm} < a \frac{\sqrt{2}}{2} = 294 \text{ pm}. \end{cases}$$

Le modèle ionique donnerait :

$$a = 416 \text{ pm}.$$

Fig. 16

6.c) La correspondance n'est pas bonne : la liaison n'est pas purement ionique mais *partiellement covalente*. Pouvoir polarisant du cation Ti^{4+} et polarisabilité de l'anion O^{2-} font que le nuage électronique de O^{2-} se déplace vers Ti^{4+} et la distance minimale d'approche diminue.

• Étude de cristaux métalliques et ionique de la chimie du thorium

ESEM

Le thorium $Z = 90$ fait partie des éléments appelés actinides. Ce problème propose d'étudier deux aspects.

$$\text{Th} : M = 232,04 \text{ g mol}^{-1} \quad \text{O} : M = 16,00 \text{ g mol}^{-1} \quad N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

I. Étude du métal Th

Le thorium existe sous deux variétés allotropiques,

- le Th_α qui cristallise en cubique à faces centrées d'arête $a = 508 \text{ pm}$,
- le Th_β qui cristallise en cubique centré d'arête $a' = 411 \text{ pm}$.

- 1) Calculer le rayon métallique du thorium selon sa variété r_α ou r_β .
- 2) Calculer la masse volumique de chaque variété ρ_α ou ρ_β .
- 3) Comparer, après les avoir définis, la taille d'un site tétraédrique dans le Th_α ou le Th_β .

II. Étude de la thorine ThO_2

La thorine intervient dans la préparation de nombreuses céramiques. Son haut point de fusion $3390 \text{ }^\circ\text{C}$ en fait un matériau réfractaire intéressant, en particulier pour la construction des enceintes des réacteurs nucléaires.

• Le cristal stoechiométrique

La thorine cristallise dans la même structure que CaF_2 , où les ions Th^{4+} jouent le rôle des ions Ca^{2+} et les ions O^{2-} celui des ions F^- . Définir cette structure.

- 1) La masse volumique de la thorine est $\rho = 9,86 \text{ g cm}^{-3}$. Calculer le paramètre de maille a : arête du cube représentant la maille conventionnelle.
- 2) Les rayons ioniques attribués à l'ion Th^{4+} et à l'ion O^{2-} sont respectivement 119 pm et 124 pm . En déduire une valeur théorique du paramètre de maille.
- 3) De la comparaison des deux valeurs obtenues pour le paramètre de maille, déduire quelle peut être la nature des liaisons entre Th et O dans le cristal.

• Le cristal réel

En réalité la thorine est non stoechiométrique et sa formule (pour la variété rouge) est ThO_{2+x} .

- 4) Deux hypothèses sont cohérentes avec cette formule : un excès d'oxygène ou un défaut de thorium. Indiquer dans chaque cas le type de défaut qui serait présent.
- 5) Le paramètre de maille réel établi par diffraction de rayons X est $a = 559,53 \text{ pm}$: En déduire quelle est la bonne hypothèse.

◆ I. Le métal Th

- 1) Représentons un plan d'encombrement maximal du Th_α (Fig. 17 : plan d'une face) et du Th_β (Fig. 18 : plan diagonal).

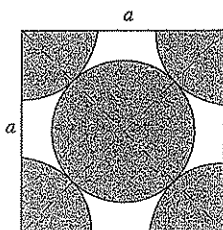


Fig. 17 $4r_\alpha = a\sqrt{2}$

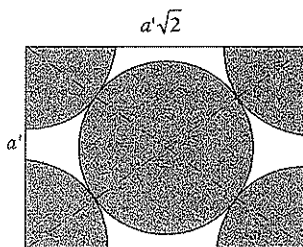


Fig. 18 $4r_\beta = a'\sqrt{3}$

On déduit $r_\alpha = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \underline{179,6 \text{ pm}}$ et $r_\beta = \frac{a'\sqrt{3}}{4} = \underline{178,0 \text{ pm}}$.

Les rayons métalliques sont peu différents selon la structure.

2) La masse volumique d'une maille de type cubique est par définition :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{NM}{N_A a^3}$$

avec N nombre d'atomes de masse molaire atomique M inclus en propre dans la maille.

• Pour Th_α (c.f.c.), nous avons $N_\alpha = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$,

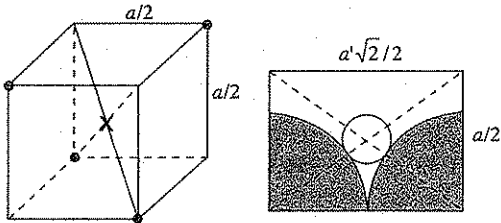
$$\text{soit } \rho_\alpha = \frac{N_\alpha M_{\text{Th}}}{N_A a^3} = \underline{11,76 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}}.$$

• Pour Th_β (c.c.), nous avons $N_\beta = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + 1 = 2$,

$$\text{soit } \rho_\beta = \frac{N_\beta M_{\text{Th}}}{N_A a^3} = \underline{11,10 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}}.$$

On remarque que la structure c.f.c. compacte est la plus dense.

3) Dans une structure c.f.c., il existe 8 sites T au centre des 8 petits cubes élémentaires d'arête $\frac{a}{2}$ constituant la maille : Fig. 19. La vue du plan diagonal permet de calculer la taille du site.



X Site T
• Th

Fig. 19

$$2(r_T + r_\alpha) = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$r_T = \frac{a}{4} \sqrt{3} - r_\alpha = \frac{a}{4} (\sqrt{3} - \sqrt{2})$$

$$\underline{r_T = 40,4 \text{ pm.}}$$

• Dans une structure c.c., il existe des sites T au $1/4$ et $3/4$ des deux médiatrices des arêtes de chaque face (Fig. 20).

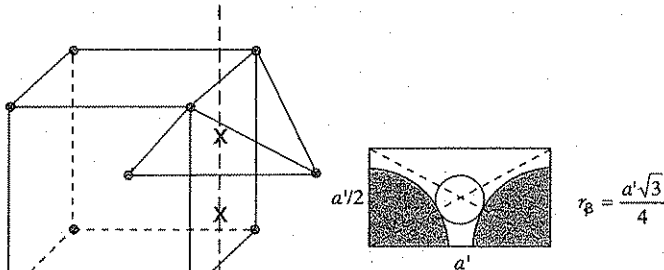


Fig. 20

Par face : 2 médiatrices \rightarrow 4 sites T $\times \frac{1}{2}$; au total : $6 \times 4 \times \frac{1}{2} = \underline{12 \text{ sites T.}}$

Le plan médian permet de calculer r'_T :

$$2(r'_T + r_\beta) = d \text{ avec } d^2 = a^2 + \frac{a^2}{4} = \frac{5}{4} a^2$$

$$\text{soit } r_T = \frac{a}{4}(\sqrt{5} - \sqrt{3}) = \underline{51,8 \text{ pm.}}$$

Comme prévu, la structure la moins compacte est celle qui a les sites les plus grands.

II. La thorine ThO_2

La structure de la thorine correspond à celle de la fluorine CaF_2 , soit :
c.f.c. de Th^{4+} avec occupation de tous les sites T par O^{2-} .

On vérifie la stoechiométrie TiO_2 :

$$N_{\text{Th}^{4+}} = 4 \text{ (c.f.c.) et } N_{\text{O}^{2-}} = 8 \text{ (8 sites T dans c.f.c.)}$$

1) On déduit l'arête a de la masse volumique :

$$\rho = \frac{4M_{\text{Th}} + 8M_{\text{O}}}{N_A a^3} \Rightarrow a = \underline{562,5 \text{ pm.}}$$

2) Dans le modèle ionique, il y a contact mixte anion-cation. Si l'on considère $\frac{1}{8}$ maille (Fig. 19 où O^{2-} occupe le site T constitué par les 4 Th^{4+}), nous avons : $\frac{1}{8}$

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2(r_{\text{Th}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}})$$

$$\text{D'où : } a = \underline{561,2 \text{ pm.}}$$

3) Les deux valeurs de a sont compatibles. Le modèle est donc quasi convenable. La liaison est donc une *liaison ionique* (interaction électrostatique de tous les ions du réseau).

4) La thorine est *non stoechiométrique* : ThO_{2+x} .

On peut l'interpréter :

- soit par un excès d'oxygène : certains sites libres (donc nécessairement sites octaédriques) du réseau *c.f.c.* de Th^{4+} sont occupés par des O^{2-} (il s'agit d'un défaut dit *antiSchottky*) ;

- soit par un défaut de thorium : certains nœuds du réseau *c.f.c.* sont vacants en Th^{4+} (il s'agit d'un défaut dit de *Schottky*).

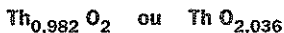
5) L'expérience donne $a_{\text{exp}} = 559,53 \text{ pm}$ soit une valeur *inférieure* à la valeur calculée précédemment. Cela réfute la première hypothèse du 4) car la présence d' O^{2-} dans les sites O augmenterait nécessairement le paramètre de maille a .

On peut donc retenir la seconde hypothèse : défaut en Th^{4+} .

Remarque : une formule plus parlante serait $\text{Th}_{1-y}\text{O}_2$. Les données expérimentales simultanées de $a = 559,53 \text{ pm}$ (rayons X) et $\rho = 9,86 \text{ g cm}^{-3}$ (thermodynamique) permettent de déduire y :

$$\rho = \frac{4(1-y)M_{\text{Th}} + 8M_{\text{O}}}{N_A a^3} \Rightarrow y = 0,018$$

soit



Cinétique chimique

Lois de vitesse

La cinétique chimique
Vitesse d'une réaction
Influence des concentrations
Influence de la température



 ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. La cinétique chimique

- **Objet** : évolution au cours du temps d'une réaction chimique thermodynamiquement possible.
- **Deux types de cinétique** :
 - homogène → système monophasé,
 - hétérogène → système diphasé.
- **Facteurs de la cinétique** :
 - concentrations,
 - température,
 - catalyseur.

2. Vitesse d'une réaction (réacteur fermé, isotherme)

- **Avancement de la réaction** : $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots \rightarrow \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \dots$

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}, \quad \nu_i \text{ coefficient algébrique,}$$

(> 0 si produit, < 0 si réactif).

$$\rightarrow n_i = n_{i0} + \nu_i \xi \quad \text{avec} \quad \xi = \xi(t).$$

• **Vitesse de la réaction**

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}, \quad V \text{ volume du système.}$$

Si V est constant : $v = \frac{1}{v_i} \frac{d}{dt} \left(\frac{n_i}{V} \right) = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt}$.

$$v = -\frac{1}{v_1} \frac{d[A_1]}{dt} = -\frac{1}{v_2} \frac{d[A_2]}{dt} = \dots$$

$$= \frac{1}{v'_1} \frac{d[A'_1]}{dt} = \frac{1}{v'_2} \frac{d[A'_2]}{dt} = \dots$$

3. Influence des concentrations

• **Loi de Van't Hoff** : si

$$v = k \prod_{i,r} [A_i]^{|v_i|} \quad \text{pour espèces réagissantes}$$

avec $k = k(T)$: constante de vitesse.

• **Ordre d'une réaction** :

$$v = k \prod_{i,r} [A_i]^{p_i}$$

p_i : ordres partiels et $p = \sum_{i,r} p_i$: ordre total.

Si loi de Van't Hoff vérifiée, $p_i = |v_i|$, la réaction peut être *élémentaire* (une seule étape microscopique).

• **Dégénérescence de l'ordre** : si excès de l'un des réactifs, sa concentration reste constante.

4. Influence de la température

• **Donnée expérimentale** : $k = k(T)$ avec $\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}$, coefficient de température ; $\gamma \approx 2$ (assez souvent).

• **Loi d'Arrhénius**

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad \text{ou} \quad k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

$E > 0$: énergie d'activation,

A : facteur de fréquence,

R est la constante des gaz parfaits ($PV = nRT$).



BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou
réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• La cinétique chimique

1. La cinétique a pour but l'étude des différents paramètres d'évolution d'une réaction impossible thermodynamiquement.

.....

2. En cinétique homogène, la réaction s'effectue sur une surface.

.....

• Vitesse d'une réaction

3. L'avancement d'une réaction s'exprime en mol.

.....

4. Pour la réaction $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$, la vitesse s'écrit $v = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$.

.....

5. Pour $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$, on a : $-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$.

.....

◦ Influence des concentrations

6. La réaction, $\text{RCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{Cl}^-$, est élémentaire car sa loi de vitesse est $v = k [\text{RCl}] [\text{OH}^-]$.

7. Dans certaines conditions, la vitesse de la réaction $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ est indépendante de $[\text{CH}_3\text{OH}]$, alors que l'ordre par rapport à CH_3OH est un.

8. L'ordre de la réaction $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$ vaut $\frac{3}{2}$ car la loi de vitesse est

$$v = k \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

◦ Influence de la température

9. Le coefficient de température γ est tel que : $0 < \gamma < 1$.

10. La relation d'Arrhénus traduit l'influence de la température sur la constante de vitesse.

► Réponses

1. *Non*, une réaction thermodynamiquement impossible ne peut jamais se produire.

2. *Non*, celle-ci a lieu dans tout le volume du système réactionnel.

3. *Oui*, car $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} dn_i$ en mol et ν_i nombre pur.

4. *Non*, car $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} = 2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \left(\nu_i = +\frac{1}{2} \text{ pour } \text{O}_2 \right)$.

5. *Oui*, car $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$.

6. *Non*, car une réaction élémentaire suit la loi de Van't Hoff, la réciproque n'étant pas toujours vraie.

7. *Oui*, car $v = k [\text{CH}_3\text{OH}] [\text{Cl}^-]^p = k' [\text{Cl}^-]^p$ si $[\text{CH}_3\text{OH}] \gg [\text{Cl}^-]$: il y a dégénérescence de l'ordre.

8. *Non*, car cette réaction n'a pas d'ordre au cours du temps. Seul l'ordre initial serait de $3/2$.

9. *Non*, car $k(T)$ croît avec T et $\gamma > 1$.

10. *Oui*, d'après la loi d'Arrhénus $k = A e^{-\frac{E}{RT}}$.



EXERCICES ET PROBLÈMES

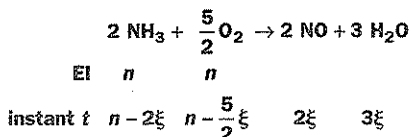
PRÉLIMINAIRE : ξ

• Avancement de réaction et taux de conversion

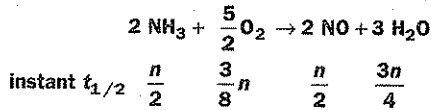
Soit la réaction : $2 \text{NH}_3 + \frac{5}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + 3 \text{H}_2\text{O}$

- a) Si nous partons d'un mélange équimolaire de NH_3 (n mol) et O_2 , exprimer à l'instant t les quantités de matière en fonction de n et de l'avancement ξ .
- b) Préciser la composition du système au temps $t_{1/2}$, c'est-à-dire au moment où la moitié de l'ammoniac a réagi.
- c) On dispose désormais à $t = 0$ d'un mélange stœchiométrique $2n$ (mol) NH_3 + $2,5 n$ (mol) O_2 . Donner un tableau d'évolution utilisant le taux de conversion τ .

◆ a) Nous utilisons la définition de ξ : $n_i(t) = n_{i,0} + \nu_i \xi$.

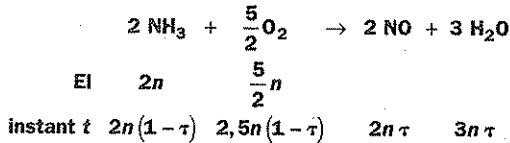


b) Le temps $t_{1/2}$ correspond à $2\xi = \frac{n}{2}$, soit $\xi = \frac{n}{4}$.



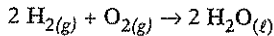
c) On travaille en proportions stœchiométriques et le taux de conversion est le même pour tous les réactifs.

$$\tau = \tau_{\text{NH}_3} = \frac{\text{quantité de NH}_3 \text{ ayant réagi}}{\text{quantité initiale}} = \frac{2\xi}{2n} = \frac{\xi}{n}$$



• Avancement final de réaction

Un réacteur isochore ($V = 1 \text{ L}$) et isotherme ($t = 20^\circ \text{C}$) contient un mélange équimolaire d'air et de dihydrogène sous une pression de 1 bar. Il se produit la réaction :



On mesure à l'état final $P_f = 0,70 \text{ bar}$. $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

a) Déterminer la quantité totale (notée $10 n_0 \text{ mol}$) introduite à l'état initial.

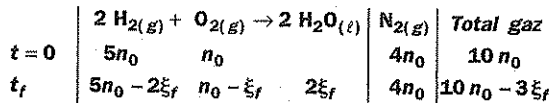
b) Montrer que la valeur de la pression finale prouve que la réaction a été totale.

♦ a) On part donc de $5 n_0 \text{ mol}$ d'air et de $5 n_0 \text{ mol}$ de H_2 . Comme l'on peut assimiler l'air au mélange $80\% \text{ N}_2 + 20\% \text{ O}_2$, cela signifie $4 n_0 \text{ mol}$ de N_2 et $n_0 \text{ mol}$ de O_2 .

D'après la loi des gaz parfaits : $P_0 V = (10 n_0) RT$,

$$\text{soit } 10 n_0 \approx 41 \text{ mmol.}$$

b) Nous considérons la réaction :



La mesure de la pression totale donne ξ_f :

$$P_f = (10 n_0 - 3\xi_f) \frac{RT}{V} = \frac{10 n_0 - 3\xi_f}{10 n_0} P_0$$

On trouve : $\xi_f = n_0$.

La réaction a bien été totale, le réactif limitant étant O_2 .

MESURE D'UNE VITESSE DE RÉACTION

1. Mesure d'une vitesse initiale

On étudie la vitesse de la réaction $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{I}_2$. Pour cela, on mesure $x = [\text{Fe}^{2+}]$ au cours du temps t et à 25 °C. On trouve :

t, s	99	217	321	471	587
$10^5 x, \text{mol L}^{-1}$	22	46	65	91	109

Déterminer la vitesse initiale v_0 de la réaction.

- ◆ La vitesse de cette réaction s'écrit $v = \frac{dx}{dt}$: on peut donc tracer $x = [\text{Fe}^{2+}] = f(t)$ et calculer la pente pour $t = 0 \rightarrow v_0$.

Cette méthode n'étant pas précise, posons $x = t \varphi(t)$, $\varphi(t)$ étant une fonction quelconque de t . On peut écrire :

$$v = \frac{dx}{dt} = \varphi(t) + t \varphi'(t).$$

Si nous faisons tendre t vers zéro, cette expression devient :

$$v_0 = \varphi(0) = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{x}{t}.$$

Donc, il suffit de tracer $\frac{x}{t}$ en fonction de t et d'extrapoler pour $t = 0$. On trouve :

$$v_0 = 2,33 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

2. Cas d'une réaction en phase gazeuse

Soit la réaction en phase gazeuse $A \rightarrow B + C$. Cette réaction est suivie, à 472 °C, en mesurant la pression partielle de B (produit obtenu appelé isoprène), le système contenant au départ seulement A. On trouve :

t, min	1	2	3	5	10
P_B, torr	0,40	0,76	1,09	1,69	2,90

On donne 1 bar = 10^5 Pa = 750 torr et 1 atm = 760 torr.

Calculer la vitesse initiale de la réaction.

- ◆ La vitesse de la réaction est définie par $v = \frac{d[B]}{dt}$ si on s'intéresse au produit formé B.

B étant gazeux, on a : $P_B = \frac{n_B}{V} RT = [B] RT$, d'où $v = \frac{1}{RT} \frac{dP_B}{dt}$.

La vitesse initiale à calculer est donc : $v_0 = \frac{1}{RT} \left(\frac{dP_B}{dt} \right)_0$.

On peut opérer comme dans l'exercice précédent et tracer $\frac{P_B}{t}$ en fonction de t : les 3 premiers points étant alignés, on calcule facilement par extrapolation,

$$\left(\frac{dP_B}{dt}\right)_0 = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{P_B}{t} = 0,415 \text{ torr min}^{-1}.$$

Il est nécessaire de calculer RT ($T = 745 \text{ K}$) avec les bonnes unités de façon à avoir v_0 en $\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (on conserve l'unité de temps de l'énoncé, à savoir la minute), ce qui revient à calculer la constante R des gaz parfaits ainsi (gaz dans l'état normal, c'est-à-dire $P_0 = 1,013 \text{ bar} = 760 \text{ torr}$, $V_0 = 22,4 \text{ L mol}^{-1}$ et $T_0 = 273 \text{ K}$) :

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{760 \times 22,4}{273} = 62,4 \text{ torr L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

On déduit $RT = 46,5 \cdot 10^3 \text{ torr L mol}^{-1}$ et

$$v_0 = 8,93 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

ORDRE D'UNE RÉACTION

3. Étude d'une réaction rédox

Pour la réaction $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{I}_2$, on a réalisé deux séries d'expériences à 25°C .

a) On mesure la vitesse initiale v_0 de la réaction avec une valeur constante de $[\text{I}^-]_0 = 3,45 \text{ mmol L}^{-1}$ et des valeurs variables de $[\text{Fe}^{3+}]_0$.

$[\text{Fe}^{3+}]_0, \text{ mmol L}^{-1}$	1,42	7,51	17,31	24,21
$v_0, \mu\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0,15	0,79	1,82	2,54

Déterminer l'ordre partiel par rapport à Fe^{3+} .

b) Cette fois-ci, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,42 \text{ mmol L}^{-1}$ est maintenu constant et c'est $[\text{I}^-]_0$ qui varie :

$[\text{I}^-]_0, \text{ mmol L}^{-1}$	3,45	8,31	11,82	14,11
$v_0, \mu\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0,15	0,87	1,75	2,52

Déterminer l'ordre partiel par rapport à I^- .

c) En déduire la loi de vitesse et calculer la valeur de la constante de vitesse.

♦ a) Soit p et q les ordres partiels de la réaction, par rapport aux ions Fe^{3+} et I^- dont les concentrations initiales valent respectivement $a = [\text{Fe}^{3+}]_0$ et $b = [\text{I}^-]_0$. On peut écrire, pour la vitesse initiale de la réaction :

$$v_0 = k a^p b^q, \text{ k étant la constante de vitesse à } 25^\circ \text{C}.$$

Dans cette série de mesures, b étant constant, on peut donc écrire $v_0 = k' a^p$ avec $k' = k b^q$.

On constate que $\frac{v_0}{a}$ est constant pour les 4 mesures $\rightarrow p = 1$.

On calcule :

$$\frac{v_0}{a} = k b^q = k' = 0,105 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

b) Cette fois-ci, c'est a qui est constant soit $v_0 = k'' b^q$ avec $k'' = ka$.

Cette fois-ci, on vérifie facilement que $\frac{v_0}{b^2} = \text{constante} \rightarrow q = 2$.

Cette valeur constante n'est autre que $k'' = ka = 0,0126 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$.

Remarque : si l'ordre partiel n'est pas « visible », il suffit de tracer $\ln v_0$ en fonction de $\ln b$. La pente est q .

c) Les ordres partiels valant 1 et 2, on peut écrire :

$$v_0 = k a b^2.$$

Du 1^{er} tableau donnant k' , on calcule $k = \frac{k'}{b^2}$ soit $k = 8,82$.

Du 2^e tableau donnant k'' , on calcule $k = \frac{k''}{a} = 8,87$.

Les deux valeurs sont cohérentes. En prenant la moyenne, on trouve :

$$k = 8,85 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}.$$

4. Mesure d'une pression partielle

Soit la réaction gazeuse $A \rightarrow B + C$.

a) Transformer la loi de la vitesse pour faire apparaître P_A , pression partielle de A.

b) A 530 °C, on obtient les résultats suivants : $P_0 = P_A$ à $t = 0$.

$\log P_0, P_0$ en torr	1,39	1,65	1,78	1,91	2,01
$\log v_0$ (v_0 en mtorr min^{-1})	3,86	4,19	4,35	4,50	4,66

(1 bar = 750 torr).

Peut-on déterminer un ordre ? Calculer la constante de vitesse à $t = 530$ °C.

◆ La loi cinétique se traduit, en appelant α l'ordre de la réaction par rapport à A :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha$$

De l'équation des gaz parfaits, on déduit $[A] = \frac{P_A}{RT}$ soit :

$$-\frac{dP_A}{dt} = k' P_A^\alpha \text{ avec } k' = \frac{k}{(RT)^{\alpha-1}}.$$

◦ Dans le texte, et d'après les unités, la vitesse initiale est définie par $v_0 = -\frac{dP_0}{dt}$ soit :

$$v_0 = k' P_0^\alpha \rightarrow \log v_0 = \log k' + \alpha \log P_0$$

En étudiant la droite de corrélation entre $\log P_0$ et $\log v_0$, on trouve :

$$\log v_0 = -2,093 + 1,269 \log P_0 \rightarrow \alpha = 1,27.$$

(les unités pour v_0 et P_0 importent peu pour déterminer l'ordre α).

Cet ordre, qui n'est pas un entier, montre qu'il s'agit d'une *réaction complexe*.

• Calculons k' : on aurait pu tracer la droite de corrélation en exprimant P_0 en Pa et v_0 en Pa min^{-1} (ou Pa s^{-1}).

$$1 \text{ torr} = \frac{1}{750} \text{ bar} = \frac{10^5}{750} \text{ Pa} = 133,3 \text{ Pa, d'où :}$$

$$\log P_0 (\text{torr}) = \log P_0 (\text{Pa}) - \log 133,3 = \log P_0 (\text{Pa}) - 2,12.$$

$$1 \text{ mtorr} = 0,133 \text{ Pa, d'où } \log v_0 (\text{mtorr min}^{-1}) = \log v_0 (\text{Pa min}^{-1}) + 0,88 \text{ (car } 0,88 = -\log 0,133).$$

La droite de corrélation devient donc (v_0 en Pa min^{-1} et P_0 en Pa) :

$$\log v_0 = -1,478 + 1,27 \log P_0 \rightarrow \log k' = -1,478$$

$$\text{soit } k' = 0,033 \text{ Pa}^{-0,27} \text{ min}^{-1}.$$

Remarque : la vraie constante de vitesse est $k = k' (RT)^{0,27}$. $R = 8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8314 \text{ Pa L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ et l'on déduit :

$$k = 2,30 (\text{mol L}^{-1})^{-0,27} \text{ min}^{-1}.$$

5. Étude d'une polymérisation

Une réaction de polymérisation $n M \rightarrow P$ (P étant le polymère, par exemple $n \text{ CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$) a lieu en présence d'un initiateur, In .

a) On mesure l'influence de la concentration du monomère, M , sur la vitesse initiale de polymérisation :

$[M]_0, \text{ mol L}^{-1}$	0,9	1,9	3,8	5,6	7,5
$10^4 v_0, \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0,16	0,32	0,66	0,98	1,32

Préciser l'ordre de la vitesse de polymérisation par rapport à M .

b) Dans une seconde série de mesures, $[M]_0$ étant constant, on modifie la concentration de l'initiateur.

$[\text{In}]_0, \text{ mol L}^{-1}$	10^{-2}	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-2}$	$16 \cdot 10^{-2}$
$10^4 v_0, \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0,9	1,2	1,7	2,6	3,4

Calculer l'ordre par rapport à In . Donner l'expression de la loi de vitesse.

◆ a) Appelons p et q les ordres initiaux de la réaction de polymérisation par rapport au monomère et à l'initiateur. Cela revient à écrire la loi cinétique :

$$v_0 = k [M]^p [\text{In}]^q$$

Dans le 1^{er} tableau de mesure, seul $[M]_0$ varie ce qui permet d'écrire $v_0 = k' [M]^p$ avec $k' = k [\text{In}]^q$.

La droite de corrélation $\log v_0 = f(\log [M]_0)$ permet d'établir que

$$\log v_0 = -0,760 + 1,00 \log [M]_0 \rightarrow p = 1 : \text{cinétique du premier ordre par rapport}$$

au monomère. On déduit $\log k' = -0,760$ soit $k' = 0,174$.

b) Cette fois-ci, on peut écrire $v_0 = k'' [\text{In}]_0^q$ avec $k'' = k [\text{M}]_0$.

La droite de corrélation conduit à :

$$\log 10^4 v_0 = 0,920 + 0,490 \log [\text{In}]_0 \rightarrow q \approx 0,5.$$

On en déduit $\log k'' = 0,920 - 4 = -3,08 \rightarrow k'' = 8,32 \cdot 10^{-4}$.

On a donc, pour la loi de vitesse :

$$v_0 = k [\text{M}]_0 [\text{In}]_0^{0,5}.$$

La constante de vitesse k se calcule à partir de k' et de k'' : les concentrations de $[\text{M}]_0$ et $[\text{In}]_0$ n'étant pas connues simultanément, le calcul ne peut être terminé.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

6. Influence de T sur la vitesse initiale

Pour la réaction en phase gazeuse, $A \rightarrow B + C$, on mesure la vitesse initiale de la réaction, pour différentes températures avec $[\text{A}]_0 = 5,8 \text{ mmol L}^{-1}$.

$t, ^\circ\text{C}$	502	527	547	567
$v_0, \text{mmol L}^{-1} \text{s}^{-1}$	6,5	18	38	78

La loi d'Arrhénius est-elle vérifiée ? Calculer l'énergie d'activation. Calculer également le facteur de fréquence si l'ordre vaut un.

◆ Pour cette réaction, on peut écrire :

$$v_0 = k a^p$$

avec $a = [\text{A}]_0$ et p ordre initial de la réaction.

La constante de vitesse s'écrit $k = A e^{-\frac{E}{RT}}$.

Comme a est constant, on déduit $v_0 = k' e^{-\frac{E}{RT}}$ avec $k' = A a^p$,

soit $\ln v_0 = \ln k' - \frac{E}{RT}$.

• Pour vérifier la loi d'Arrhénius, traçons la droite de régression linéaire ; on trouve :

$$\ln v_0 = 27,054 - \frac{24\,860}{T} \text{ avec } v_0 \text{ en mol L}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

On déduit : $E = 206,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Par ailleurs, $\ln k' = 27,054$ d'où $k' = 5,62 \cdot 10^{11} \text{ mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

• Pour calculer le facteur de fréquence A , il faut connaître la constante de vitesse k , donc l'ordre de la réaction.

Si on admet $p = 1$, on calcule $A = \frac{k'}{a} = 9,68 \cdot 10^{13}$.

$$A = 9,68 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}.$$

7. Influence de T sur la constante de vitesse

La réaction $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ est d'ordre 1. On mesure k pour différentes températures :

$t, ^\circ\text{C}$	25	35	55	65
$10^5 k, \text{s}^{-1}$	1,72	6,65	75	240

Calculer l'énergie d'activation et en déduire le coefficient de température à 30°C .

◆ Si cette réaction suit la loi d'Arrhénius : $k = A e^{-\frac{E}{RT}}$

$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$ est une fonction affine de $\frac{1}{T}$.

Cette hypothèse est vérifiée graphiquement et la pente de la droite permet de calculer E .

$$E = 103 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

L'équation de la droite d'Arrhénius s'écrit : $\ln 10^5 k = 42,2 - \frac{12\,400}{T}$.

À $T = 273 + 30 = 303 \text{ K}$, on calcule : $k = 3,58 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Le coefficient de température est donné par :

$$\gamma = \frac{k(T+10)}{k(T)}, \text{ soit } \ln \gamma = -\frac{E}{R(T+10)} + \frac{E}{RT} = \frac{10E}{RT(T+10)} = 1,31$$

$$\gamma = 3,7.$$

• Energie d'activation d'une polycondensation

Une colle rapide sèche selon une réaction de polycondensation en 5 min à 20°C , en 2 min à 30°C . Quelle est l'énergie d'activation de la réaction ?

◆ En appliquant la loi d'Arrhénius à la réaction globale et en considérant que le temps de séchage est proportionnel à la constante de vitesse, on obtient :

$$d \ln k = \frac{E}{RT^2} dT \Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{soit : } E = \frac{R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\tau_2}{\tau_1}.$$

$$\text{On calcule } E = 67,6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Cinétique formelle

*Cas d'une seule réaction
Cas de plusieurs réactions*

a

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Cas d'une seule réaction

● Réaction d'ordre zéro : $A \rightarrow B$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k \rightarrow [A] = [A]_0 - kt, \quad k \text{ en mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

– temps de demi-réaction $\rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$.

● Réaction d'ordre un : $A \rightarrow B$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \rightarrow [A] = [A]_0 e^{-kt}, \quad k \text{ en s}^{-1}.$$

– temps de demi-réaction $\rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$, indépendant de $[A]_0$.

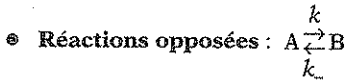
● Réaction d'ordre deux : $A + B \rightarrow C + D$ avec $[A]_0 = [B]_0$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2 \rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt, \quad k \text{ en mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}.$$

- temps de demi-réaction \rightarrow
$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

- si $[A]_0 < [B]_0 \rightarrow \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} = kt$

2. Cas de plusieurs réactions

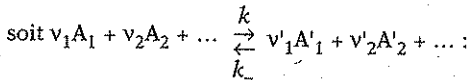


$$v = +\frac{d[B]}{dt} = k[A] - k_-[B] \rightarrow x = a \frac{k}{k+k_-} [1 - e^{-(k+k_-)t}]$$

avec $a = [A]_0$ et $x = [B]$, $[B]_0 = 0$.

- À l'équilibre, $v = 0 \rightarrow K = \frac{k}{k_-} = \frac{[B]_e}{[A]_e}$

- Lien cinétique - thermodynamique :



$$\delta = \frac{p_1}{v_1} = \frac{p_2}{v_2} = \dots = \frac{p'_1}{v'_1} = \frac{p'_2}{v'_2} = \dots$$

Proportionnalité des ordres partiels et coefficients stoechiométriques.

Si la réaction suit la loi de Van't Hoff : $\delta = 1$, soit $p_i = |v_i|$.



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \rightarrow [A] = a e^{-k_1 t}, \quad a = [A]_0$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \rightarrow [B] = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[C] \text{ ou } [C] = a - [A] - [B]: [C] = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]$$

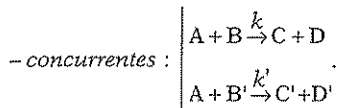
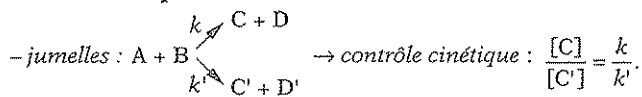
- Principe AEQS de Bodenstein si $k_2 \gg k_1$.

B se forme difficilement et disparaît facilement.

$$\boxed{\frac{d[B]}{dt} = 0} \quad \text{B, intermédiaire réactionnel,}$$

soit $\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = 0$.

⊗ Réactions parallèles



b

BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou
réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• Cas d'une seule réaction

1. Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale dans une réaction d'ordre zéro.

.....

2. Dans une cinétique d'ordre 1, la concentration est divisée par 4 au bout de 2 périodes.

.....

3. L'indépendance de la concentration initiale du temps de demi-réaction caractérise une cinétique du 1^{er} ordre.

.....

4. $t_{1/2}$ en $\frac{1}{a^2}$, et la cinétique est d'ordre 2.

.....

5. Les deux réactions $2A \rightarrow C + D$ et $A + B \rightarrow C + D$ (avec $[A] = [B]$) ont même loi de vitesse.

.....

6. La réaction $A \rightarrow B$ a une constante de vitesse $k = 1 \text{ min}^{-1}$ et un temps de demi-réaction $t_{1/2} = 30 \text{ s}$.

.....

◦ Cas de plusieurs réactions

7. Pour $A \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} B$, à l'équilibre on a : $K = \frac{k_-}{k_+} = \frac{[A]_e}{[B]_e}$.

8. Si une réaction directe suit la loi de Van't Hoff, il en est de même de la réaction inverse.

9. Dans le processus $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, on peut appliquer le principe AEQS si $k_1 \gg k_2$.

10. Le contrôle cinétique, $\frac{[C]}{[C']} = \frac{k}{k'}$, signifie que les concentrations de C et C' sont constantes.

▶ Réponses

1. Non, car dans ce cas $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$.

2. Oui, car au bout de chaque période la concentration est divisée par 2.

3. Oui, car $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$: relation caractéristique d'une cinétique d'ordre un.

4. Non, car pour une cinétique d'ordre 2, $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$.

5. Non, car dans le premier cas $v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$ alors que dans le second cas $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$.

6. Non, car à $k = 1 \text{ min}^{-1}$ (ordre un d'après la dimension), on calcule $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 0,69 \text{ min} = 41,6 \text{ s}$ et non 30 s.

7. Oui, mais K n'est pas la vraie constante d'équilibre, mais son inverse.

8. Oui, d'après le lien cinétique-thermodynamique ($\delta = 1$ car $p_1 = v_1$, $p_2 = v_2 \rightarrow p'_1 = v'_1$, $p'_2 = v'_2$).

9. Non, il faut $k_2 \gg k_1$: B se forme difficilement et disparaît facilement.

10. Non, [C] et [C'] augmentent au cours du temps mais leur rapport reste constant.

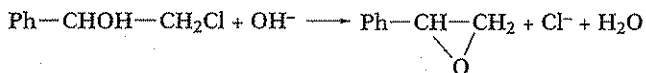


EXERCICES ET PROBLÈMES

RÉACTIONS D'ORDRE SIMPLE

1. Etude d'une réaction en milieu tampon

Le vinylbenzène ou styrène $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$ réagit sur l'acide hypochloreux HClO pour donner la chlorhydrine $\text{Ph}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{Cl}$. Celle-ci, en milieu basique, donne un époxyde :



a) Les deux ordres partiels valent un.

Expliquer pourquoi, en milieu tamponné, la réaction est d'ordre 1.

b) A 18°C , en milieu tamponné, on mesure la concentration x de Cl^- en fonction du temps, la concentration initiale en chlorhydrine valant :

$$a = 6,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

t (min)	180	360	480	1 140	1 260
$10^3 x$ (mol L^{-1})	1,15	2,10	2,70	4,88	5,21

Calculer la constante de vitesse de la réaction d'ordre 1, après avoir vérifié l'ordre de cette réaction.

- ◆ a) Soit C la chlorhydrique. La vitesse de la réaction s'écrit : $v = k [C] [OH^-]$, les ordres partiels valant un.

Le milieu étant tamponné, le pH reste constant et donc $[OH^-]$ ne varie pas : on peut donc écrire $v = k' [C]$ avec $k' = k [OH^-]$ et la cinétique apparaît comme d'ordre un par rapport à C.

b) Le bilan de matière permet d'écrire $[C] = a - x$, d'où :

$$v = \frac{dx}{dt} = k'(a - x) \text{ dont l'intégration conduit à : } \ln \frac{a}{a - x} = k' t.$$

On vérifie que $\ln(a - x)$ est bien une fonction affine de t (linéarisation des données expérimentales) ce qui conduit à :

$$k' = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

2. Étude d'une vitesse initiale

Soit la réaction $A + B \rightarrow C$. On mesure la vitesse de formation initiale de C, soit v_0 (en $\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) pour différentes valeurs des concentrations initiales $[A]_0$ et $[B]_0$ (en mol L^{-1}). On réalise 3 expériences :

Expérience numéro	$[A]_0$	$[B]_0$	$10^3 v_0$
1	0,1	0,1	2,0
2	0,2	0,2	8,0
3	0,1	0,2	8,0

Calculer les ordres partiels et en déduire la constante de vitesse.

- ◆ Soit p et q les ordres partiels par rapport à A et B. La vitesse initiale de la réaction s'écrit : $v_0 = ka^p b^q$ avec $a = [A]_0$ et $b = [B]_0$.

Les expériences 1 et 3, avec la même valeur de a, permettent d'écrire :

$$\frac{v_{03}}{v_{01}} = 4 = \left(\frac{b_3}{b_1} \right)^q = 2^q \text{ soit } q = 2.$$

Les expériences 2 et 3, avec la même valeur de b, permettent d'écrire :

$$\frac{v_{02}}{v_{03}} = \left(\frac{a_2}{a_3} \right)^p = 1 \Rightarrow 2^p = 1 \text{ soit } p = 0.$$

Finalement, la vitesse initiale s'écrit : $v_0 = kb^2$. Les trois expériences permettent de calculer : $k = 0,20 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$.

3. Thermolyse de l'éthanal

On étudie en phase gazeuse la réaction : $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$. Celle-ci est suivie en mesurant la pression P en fonction du temps, le mélange réactionnel étant placé dans une enceinte de volume constant.

À 477 °C, on a trouvé :

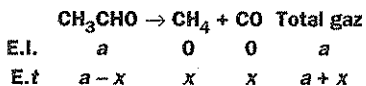
t (min)	0	4,0	8,6	13,8	19,7	26,5	33,9
P (mm Hg)	212,5	223,1	233,7	244,4	255	265,6	276

On part de l'éthanal CH_3CHO pur.

Déterminer, à partir de ces données, l'ordre de la réaction, la constante k et $t_{1/2}$.

• $p_{\text{bar}} = 750 \text{ mm Hg}$.

◆ Appelons a la concentration en éthanal à $t = 0$, avec $P_0 = a \text{ RT}$.



Si la cinétique est d'ordre un, $\frac{dx}{dt} = k(a - x)$, soit $\ln \frac{a}{a - x} = kt$.

La pression totale P est reliée à x par la relation :

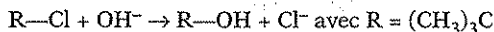
$$P = (a + x)\text{RT}, \text{ soit } \frac{P}{P_0} = 1 + \frac{x}{a}, \text{ d'où : } \ln \frac{P_0}{2P_0 - P} = kt.$$

Le graphe $\ln(2P_0 - P)$ étant une fonction affine de t , la réaction est bien d'ordre 1 et $k = 0,0110 \text{ min}^{-1}$.

$$\text{De } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \text{ on tire } \quad \underline{t_{1/2} = 63 \text{ min.}}$$

4. Étude d'une réaction ionique

On étudie la réaction :



À l'instant $t = 0$, on a une solution contenant $a = 0,0510 \text{ mol L}^{-1}$ de RCl et de potasse.

À l'instant t , on prélève 5 cm^3 de solution que l'on dose par $x \text{ cm}^3$ d'acide $0,025 \text{ mol L}^{-1}$.

On trouve :

$t \text{ (h)}$	0,5	1	2	4	6	8
$x \text{ (cm}^3\text{)}$	9,48	8,83	7,63	5,70	4,28	3,13

Calculer : l'ordre de la réaction, la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.

◆ Traduisons le bilan de matière :

	$\text{RCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{Cl}^-$			
E.l.	a	a	0	0
E.t	$a - y$	$a - y$	y	y

Cette réaction (mécanisme S_N1) est vraisemblablement d'ordre un par rapport à RCl et d'ordre 0 par rapport à OH^- . Postulons donc :

$$v = \frac{dy}{dt} = k[\text{RCl}] = k(a - y) \rightarrow \ln \frac{a}{a - y} = kt.$$

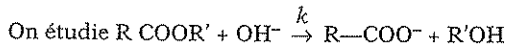
L'équation du dosage, soit $n(\text{OH}^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+) : 5(a - y) = 0,025x$ permet d'écrire :

$$\ln \frac{10,2}{x} = kt$$

Le graphe $\ln x = f(t)$ étant une droite, l'hypothèse est bien vérifiée, et on calcule $k = 0,144 \text{ h}^{-1}$ et $t_{1/2} = 4,8 \text{ h}$ (valeur également obtenue à partir du graphe).

Remarque : Cette étude expérimentale permet de déterminer l'ordre de cette réaction mais ne permet pas d'affirmer que l'ordre est un par rapport à RCI ou OH^- .

• Réaction simple d'ordre 2 : saponification



Dans un litre d'eau thermostatée à 27°C , on introduit 10^{-2} mol de soude et 10^{-2} mol d'ester. Au bout de 2 heures, on dose la soude restante : il n'en reste que 25 %. Déduire k et $t_{1/2}$ dans l'hypothèse d'un ordre 2.

◆ Nous étudions une réaction du type :



L'intégration entre 0 et t donne :

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt.$$

Pour $\tau = 2\text{h}$, nous avons $x = \frac{3a}{4}$ soit :

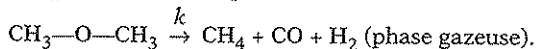
$$\frac{4}{a} - \frac{1}{a} = k\tau \Rightarrow k = \frac{3}{\tau a} = 150 \text{ h}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{L}.$$

Le temps de demi-réaction correspond à $x = \frac{a}{2}$, soit :

$$\frac{2}{a} - \frac{1}{a} = k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{ka} = \frac{\tau}{3} = 0,67 \text{ h} = 40 \text{ min}.$$

• Réaction simple d'ordre 1 : décomposition

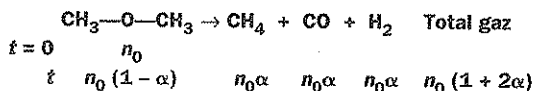
On suit la décomposition à température fixée de l'oxyde diméthylrique dans un réacteur isochore par mesure de la pression totale P :



a) Donner les lois $\alpha = f(t)$, $P = g(P_0, t)$ et $P = h(P_\infty, t)$ avec α coefficient de décomposition, et une cinétique d'ordre 1.

b) À $t \rightarrow \infty$, on mesure $P_\infty = 1\,200 \text{ mm Hg}$ et à $t = 460 \text{ s}$, on mesure $P = 549 \text{ mm Hg}$. En déduire $t_{1/2}$.

◆ a) Dressons un bilan de matière en utilisant le coefficient de dissociation α .



À T et V fixés, la pression est proportionnelle à la quantité de matière. On en déduit :

$$P_{\text{CH}_3\text{OCH}_3} = P_0(1-\alpha); \quad P_{\text{CH}_4} = P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2} = P_0\alpha; \quad P = P_0(1+2\alpha).$$

- L'hypothèse ordre 1 conduit à :

$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{OCH}_3]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{OCH}_3], \text{ avec } [\text{CH}_3\text{OCH}_3] = \frac{n_0(1-\alpha)}{V}$$

$$\ln(1-\alpha) = -kt \Rightarrow \alpha = 1 - e^{-kt}.$$

- On connaît ainsi la loi de variation de la pression totale :

$$P = P_0 (3 - 2e^{-kt}).$$

- À $t \rightarrow \infty$, puisque la réaction est totale :

$$\alpha = 1 \text{ et } P_\infty = 3 P_0.$$

On dispose d'une autre expression de la pression totale :

$$P = P_\infty \left(1 - \frac{2}{3} e^{-kt}\right).$$

- b) Au temps de demi-réaction, $\alpha = \frac{1}{2}$ et $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

On déduit k de : $\frac{P}{P_\infty} - 1 = -\frac{2}{3} e^{-kt}$, soit :

$$k = -\frac{1}{t} \ln \left[\frac{3}{2} \left(1 - \frac{P}{P_\infty}\right) \right] = 4,48 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1},$$

$$\text{puis } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx 1\,547 \text{ s} \approx 25,8 \text{ min.}$$

RÉACTIONS OPPOSÉES

- Réactions inverses d'ordre simple :
aspect thermodynamique et cinétique

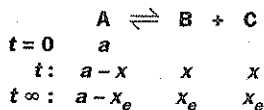
On étudie en phase aqueuse : $A \xrightleftharpoons[k']{k} B + C$. À $t = 0$, on part d'une concentration a

en A seul et on appelle x la concentration de B à l'instant t .

a) Sachant que $k = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $k' = 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$, trouver la constante d'équilibre K et la composition à l'équilibre si $a = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

b) Établir la loi $t = f(x)$; en déduire $t_{1/2}$.

◆ Dressons un bilan de matière au cours du temps :



a) À l'équilibre : $K = \frac{[B][C]}{[A]} = \frac{x_e^2}{a - x_e}$.

Nous pouvons retrouver cette expression sachant qu'à $t \rightarrow \infty$, la vitesse est nulle :

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a - x) - k' x^2$$

$$v_{\infty} = 0 = k(a - x_e) - k'x_e^2 \Rightarrow K = \frac{k}{k'} = 10^{-2}.$$

La résolution de l'équation du second degré :

$$x_e^2 + Kx_e - Ka = 0$$

donne deux racines :

$$x_1 = 0,618 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} = x_e$$

$$x_2 = -1,618 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ (non acceptable).}$$

Néanmoins cette 2nde racine nous sera utile dans la question b).

b) À un instant t quelconque :

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a - x) - k'x^2 = -k'(x^2 + Kx - Ka)$$

Nous connaissons les deux racines x_1 et x_2 du polynôme du 2nd degré entre parenthèses et la factorisation est immédiate :

$$\frac{dx}{dt} = -k'(x - x_1)(x - x_2).$$

En posant $\frac{dx}{(x - x_1)(x - x_2)} = \frac{A dx}{x - x_1} + \frac{B dx}{x - x_2}$, on trouve $A = -B = \frac{1}{x_1 - x_2}$, soit :

$$\frac{1}{x_1 - x_2} \left[\int_0^x \frac{dx}{x - x_1} - \int_0^x \frac{dx}{x - x_2} \right] = -k' \int_0^t dt$$

$$\ln \left(\frac{x - x_1}{-x_1} \right) - \ln \left(\frac{x - x_2}{-x_2} \right) = -k'(x_1 - x_2)t$$

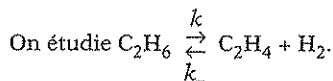
$$\ln \left[\frac{(x - x_1)x_2}{(x - x_2)x_1} \right] = -k'(x_1 - x_2)t$$

De la loi $t = f(x)$, on déduit le temps de demi-réaction pour $x = \frac{a}{2}$.

$$\ln \left[\frac{(a - 2x_1)x_2}{(a - 2x_2)x_1} \right] = -k'(x_1 - x_2)t_{1/2}$$

$$\underline{t_{1/2} = 860 \text{ s.}}$$

5. Déshydrogénation de l'éthane



On donne $k = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $k_- = 1,5 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$, à $t = 500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Initialement, on part d'une mole d'éthane dans un volume de 100 L. Etudier l'évolution de la quantité d'éthylène formé en fonction du temps. Quelle sera la composition du système à l'équilibre ?

◆ Les unités des deux constantes de vitesse montrent que les deux réactions opposées suivent la loi de Van't Hoff.

Les concentrations à l'instant t valent : $[C_2H_6] = \frac{1-x}{V}$, $[C_2H_4] = [H_2] = \frac{x}{V}$.

La loi cinétique s'écrit :

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x) - k_- \frac{x^2}{V} \text{ ou } \frac{dx}{dt} = 10^{-3}(1-x) - 1,5 \cdot 10^{-2} x^2$$

$\frac{dx}{dt}$ s'annule pour $t \rightarrow \infty$. L'état d'équilibre est atteint et l'on trouve : $x_\infty = 0,227$.

L'intégration de l'équation différentielle permet d'établir (voir l'exercice précédent pour la méthode) :

$$\ln \frac{x+0,294}{0,227-x} = 0,259 + 7,815 \cdot 10^{-3} t.$$

La pression se calcule à partir de $P = \frac{RT}{V}(1+x)$.

La composition du système à l'équilibre (en moles) sera :

$$\underline{C_2H_6 = 0,773} \quad \underline{C_2H_4 = H_2 = 0,227}.$$

6. Thermolyse de l'iodure d'hydrogène

On étudie la thermolyse de l'iodure d'hydrogène à 393 °C : $2HI \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} I_2 + H_2$

On appelle k_1 la constante de vitesse dans le sens de la thermolyse et k_2 la constante de vitesse de la réaction inverse.

On a déterminé, pour une mole initiale, la fraction x (en mole pour un volume V de 22,4 L) de gaz dissocié au temps t (en min) et trouvé les résultats suivants (mesures de Bodenstein).

t (min)	60	120	240	∞
x (mole/22,4 L)	0,0272	0,0552	0,0975	0,2058

a) Calculer la constante K de cet équilibre (avec $K = \frac{k_1}{k_2}$).

b) Montrer que si l'on admet que les réactions directe et inverse sont d'ordre 2, on a la relation :

$$k_1 dt = \frac{V dx}{2(1-5x)(1+3x)}$$

en prenant pour x_e , correspondant à l'équilibre, la valeur numérique approchée, $x_e = \frac{1}{5}$.

Déterminer k_1 , à l'aide des données ci-dessus. En déduire la valeur de k_2 .

◆ a) Faisons un bilan molaire

	$2 HI$	\rightleftharpoons	I_2	$+$	H_2
E.l.	1		0		0
E.t	$1-x$		$x/2$		$x/2$

Lorsque l'équilibre est atteint, les vitesses des deux réactions (directe et inverse) sont égales, soit dans l'hypothèse des lois de Van't Hoff :

$$k_1[\text{HI}]_e^2 = k_2[\text{I}_2]_e[\text{H}_2]_e \text{ et } K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{I}_2]_e[\text{H}_2]_e}{[\text{HI}]_e^2}.$$

On calcule $K = \frac{1}{4} \left(\frac{x_\infty}{1-x_\infty} \right)^2 = 0,0168$, avec $x_\infty = 0,2058$.

b) La vitesse v de la réaction est définie par :

$$v = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_1[\text{HI}]^2 - k_2[\text{I}_2][\text{H}_2] \text{ soit } v = \frac{1}{2V} \frac{dx}{dt} = k_1 \left(\frac{1-x}{V} \right)^2 - k_2 \left(\frac{x}{2V} \right)^2$$

À l'équilibre,

$$\frac{dx}{dt} = 0 \text{ soit } \frac{k_1}{V^2} \left(1 - \frac{1}{5} \right)^2 - \frac{k_2}{4V^2} \left(\frac{1}{5} \right)^2 = 0 \text{ et } k_2 = 64 k_1.$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2k_1}{V} \left[(1-x)^2 - 16x^2 \right] = \frac{2k_1}{V} (1-5x)(1+3x) \text{ avec } V = 22,4 \text{ L.}$$

Par intégration, on obtient, d'après : $\frac{dx}{(1-5x)(1+3x)} = \frac{5}{8} \frac{dx}{1-5x} + \frac{3}{8} \frac{dx}{1+3x}$,

$$-\frac{1}{8} \ln(1-5x) + \frac{1}{8} \ln(1+3x) = \frac{2k_1}{V} t.$$

$$k_1 t = 1,4 \ln \frac{1+3x}{1-5x}$$

À l'aide des valeurs numériques indiquées, on peut tracer $\ln \frac{1+3x}{1-5x}$ en fonction de

t . On obtient une droite passant par l'origine et dont la pente permet de calculer k_1 . On trouve $k_1 = 5,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$.

k_2 se calcule à partir de $k_2 = 64 k_1 = 0,342 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$.

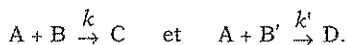
On retrouve la valeur de la constante d'équilibre $K = \frac{k_1}{k_2} = 0,0156$ contre 0,0168.

Cette différence provient de la valeur approchée choisie pour x_∞ .

RÉACTIONS PARALLÈLES

7. Purification d'un produit

Un corps A peut réagir simultanément avec deux corps B et B' :



L'ordre par rapport à A est le même dans les deux réactions, les ordres partiels par rapport à B et B' valent 1.

Conditions initiales : $[A]_0 = a$, $[B]_0 = b$, $[B']_0 = b'$, $[C]_0 = [D]_0 = 0$.

À l'instant t , $[C] = y$ et $[D] = z$. Exprimer $\frac{dy}{dt}$ et $\frac{dz}{dt}$ et en déduire une relation entre y et z . Ces réactions peuvent servir à purifier le mélange $B + B'$, B' étant l'impureté. Le taux de purification R est le rapport des quantités $\frac{[B']}{[B]}$ prises à l'instant t et à l'instant initial.

Calculer $\frac{k'}{k}$ pour que $R = 0,1$, la perte en produit B ne devant pas excéder 10 %.

♦ Soit p l'ordre des deux réactions par rapport à A :

$$\frac{d[C]}{dt} = k[A]^p[B] \quad \text{et} \quad \frac{d[C']}{dt} = k'[A]^p[B'].$$

En faisant intervenir le paramétrage en y, z , on obtient :

$$[A] = a - y - z; [B] = b - y; [B'] = b' - z.$$

En faisant le rapport de ces deux vitesses, on obtient : $\frac{dy}{dz} = \frac{k(b-y)}{k'(b'-z)}$ dont l'intégration donne :

$$\ln \frac{b-y}{b} = \frac{k}{k'} \ln \frac{b'-z}{b'}$$

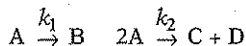
À la limite :

$$R = \frac{b'-z}{b-y} \cdot \frac{b}{b'} = 0,1 \quad \text{et} \quad y = 0,10b. \quad \text{Le calcul donne : } \ln 0,9 = \frac{k}{k'} \ln (0,1 \times 0,9).$$

$$\frac{k}{k'} = 22,85.$$

8. Evolution selon deux voies parallèles

Un composé A agit suivant deux réactions parallèles :



Au temps $t = 0$, seule la concentration de A n'est pas nulle et vaut a . La 1^{re} réaction (k_1) est d'ordre 1 par rapport à A et la 2^e réaction (k_2) d'ordre 2.

De la loi cinétique, déduire l'évolution de $[A]$ en fonction du temps : calculer la composition du système (en B, C, D) au bout d'un temps infini.

♦ Les vitesses des deux réactions s'écrivent :

$$v_1 = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{(1)} = k_1[A] \quad v_2 = -\frac{1}{2}\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{(2)} = k_2[A]^2.$$

• Posons $[A] = x$

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{(1)} - \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{(2)} = -\frac{dx}{dt} = k_1x + 2k_2x^2.$$

que l'on peut écrire : $k_1 dt = \frac{dx}{x + \frac{k_1}{2k_2}} - \frac{dx}{x}$.

L'intégration de cette équation différentielle donne :

$$k_1 t = \ln \frac{a \left(x + \frac{k_1}{2k_2} \right)}{x \left(a + \frac{k_1}{2k_2} \right)}$$

• Posons [B] = y :

$$\frac{dy}{dt} = k_1 x.$$

x(t) étant connu, on peut, par intégration, trouver y.

Commençons par expliciter x(t). On trouve

$$x = \frac{a \alpha e^{-k_1 t}}{a + \alpha - a e^{-k_1 t}} \text{ en posant } \alpha = \frac{k_1}{2k_2}.$$

On peut donc écrire :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_1}{a + \alpha} \frac{a \alpha e^{-k_1 t}}{1 - \frac{a}{a + \alpha} e^{-k_1 t}}.$$

Faisons le changement de variable, $u = \frac{a}{a + \alpha} e^{-k_1 t}$.

$$\frac{dy}{dt} = \alpha k_1 \frac{u}{1 - u} = \frac{dy}{du} \frac{du}{dt}, \text{ avec } \frac{du}{dt} = -k_1 u, \text{ ce qui conduit à : } \frac{dy}{du} = -\frac{\alpha}{1 - u}$$

→ [y] = α [ln (1 - u)].

Pour t = 0, soit $u = \frac{a}{a + \alpha}$, y = 0 et l'on obtient finalement :

$$\begin{cases} y = \alpha \ln \frac{a + \alpha - a e^{-k_1 t}}{\alpha} \\ y_{\infty} = \alpha \ln \left(1 + \frac{a}{\alpha} \right) \end{cases}$$

• Posons [C] = z.

$\frac{dz}{dt} = k_2 z^2$: cette équation différentielle peut à nouveau être intégrée.

Il est plus simple d'utiliser la loi de conservation de la matière :

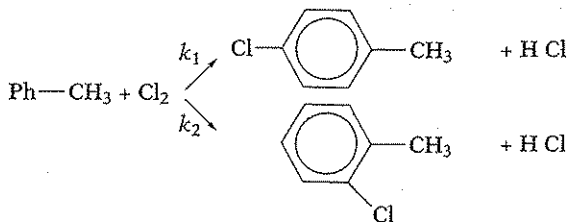
a = [A] + [B] + 2 [C] = x + y + 2z d'où l'on déduit :

$$\begin{cases} z = \frac{1}{2} \left[a - \frac{\alpha u}{1 - u} - \alpha \ln \left[\frac{a + \alpha}{\alpha} (1 - u) \right] \right] \\ z_{\infty} = \frac{1}{2} \left[a - \alpha \ln \frac{a + \alpha}{\alpha} \right] \end{cases}$$

en prenant la variable $u = \frac{a}{a + \alpha} e^{-k_1 t}$.

• Réactions compétitives d'ordre simple

La chloration du toluène donne 2 isomères (para et ortho) :



a) Sachant qu'à $t \infty$, on obtient 62 % d'ortho pour 38 % de para, calculer k_2/k_1 .

b) En partant de 1 mol L⁻¹ de PhCH₃ pour 2 mol L⁻¹ de Cl₂, il reste après 5 min 0,5 mol L⁻¹ de PhCH₃.

Calculer k_1 et k_2 .

Hypothèse : les réactions obéissent à la loi de Van't Hoff.

◆ Si on appelle P l'isomère para et O l'isomère ortho, nous avons :

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_1[\text{PhCH}_3][\text{Cl}_2]$$

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_2[\text{PhCH}_3][\text{Cl}_2]$$

a) À un même instant t , on peut donc écrire :

$$\frac{d[\text{P}]}{d[\text{O}]} = \frac{k_1}{k_2}$$

soit par intégration entre $t = 0$ et t :

$$\frac{[\text{P}]_t}{[\text{O}]_t} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{(contrôle cinétique).}$$

En particulier, pour $t \infty$: $\frac{[\text{P}]}{[\text{O}]} = \frac{38}{62} = \frac{k_1}{k_2}$.

On déduit : $k_2/k_1 = 1,63$.

b) D'après la conservation de la matière :

$$[\text{PhCH}_3]_0 = [\text{PhCH}_3] + [\text{P}] + [\text{O}] ;$$

donc : $v = -\frac{d[\text{PhCH}_3]}{dt} = v_1 + v_2 = \frac{d[\text{P}]}{dt} + \frac{d[\text{O}]}{dt}$.

Ce que l'on peut exprimer aussi par le tableau utilisant l'avancement volumique :

	[PhCH ₃]	[Cl ₂]	[P]	[O]	[HCl]
$t = 0$	$a = 1$	$b = 2$			
t	$a - x_1 - x_2$	$b - x_1 - x_2$	x_1	x_2	$x_1 + x_2$

En posant $x = x_1 + x_2$, il vient :

$$v = \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)(b - x), \text{ soit :}$$

$$\frac{dx}{(a - x)(b - x)} = \frac{1}{b - a} \left[\frac{dx}{a - x} - \frac{dx}{b - x} \right] = (k_1 + k_2) dt.$$

L'intégration entre 0 et t donne :

$$\ln \frac{a}{a - x} - \ln \frac{b}{b - x} = (b - a)(k_1 + k_2)t;$$

soit numériquement :

$$\ln \frac{2 - x}{2(1 - x)} = (2,63 k_1)t.$$

Pour $t = 5 \text{ min}$, $x = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ d'où l'on déduit :

$$k_1 = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1},$$

et

$$k_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}.$$

Étude expérimentale de la cinétique

Objectifs

Les méthodes expérimentales

Détermination de l'ordre d'une réaction

Énergie d'activation

a

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Objectifs

Soit $v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots \rightarrow v'_1 A'_1 + v'_2 A'_2 + \dots$

● $\xi(t)$ connu \rightarrow toutes concentrations connues : $c_i = c_{oi} + \frac{v_i}{V} \xi$

● Analyse du système réactionnel par méthodes :

– chimiques \rightarrow connaissance discontinue,

– physiques \rightarrow connaissance continue, enregistrement et exploitation informatique.

2. Les méthodes expérimentales

● Méthodes chimiques :

– dosage (acidobasique, rédox,...),

– perturbation du système par le dosage (trempé, dilution).

● Méthodes physiques :

– méthodes thermodynamiques (mesure d'une pression, mesure d'une quantité de chaleur \rightarrow calorimétrie,...),

– spectrophotométrie (méthode optique) par utilisation de la loi de Beer-Lambert :

$$\boxed{\phi = \phi_0 10^{-\epsilon lc}} \rightarrow \boxed{A = \epsilon lc} : A, \text{ absorbance} = \log \frac{\phi_0}{\phi}$$

$$T = \frac{\phi}{\phi_0}, \text{ transmittance ; } \epsilon = \epsilon(\lambda), \text{ coefficient d'extinction molaire.}$$

– méthodes électriques : conductimétrie, pHmétrie, potentiométrie.

3. Détermination de l'ordre d'une réaction

• **Méthode intégrale** → *linéarisation* des données expérimentales : on postule une loi cinétique que l'on *intègre*.

• **Méthode différentielle** : soit $A + \dots \rightarrow B + \dots$

$$\text{Si } x = [A]_t, \quad v = -\frac{dx}{dt} = kx^p \rightarrow \log v = c^{te} + p \log x.$$

$x = x(t)$ connu, lecture de pente $v(x)$ et tracé de $\log v = f(\log x) \rightarrow p$.

• **Autres méthodes** : mesure de $t_{1/2}$, *isolement d'Ostwald*, vitesse initiale.

4. Énergie d'activation

Mesure de $k(T)$ pour différentes températures puis linéarisation par

$$\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right) : \text{ si droite, la pente vaut } -\frac{E}{R} \text{ (loi d'Arrhénius).}$$

b

BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou
réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• Objectifs

1. L'étude expérimentale d'une réaction consiste à connaître les différents ordres partiels.

.....

• Les méthodes expérimentales

2. Le suivi d'une réaction par dosage acidobasique impose un titrage très lent afin d'obtenir une grande précision.

.....

3. La dilution du système, pour dosage, est plus efficace pour les réactions à ordre élevé.

.....

4. La cinétique en phase gazeuse de $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ peut être suivie par mesure de la pression totale.

.....

5. La réaction $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ peut être suivie grâce à la loi de Beer-Lambert, l'ion I^- étant coloré.

.....

6. La réaction fondamentale de la manganimétrie : $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (utilisation d'acide sulfurique concentré) peut être étudiée par pHmétrie.

◦ Détermination de l'ordre d'une réaction

7. Pour $2\text{A} \rightarrow \text{B}$, $\frac{1}{[\text{A}]^2} = at + b$, donc il s'agit d'une réaction d'ordre 2.

8. Le temps de demi-réaction ne dépend pas de la pression initiale et la cinétique est du 1^{er} ordre.

9. Pour $\text{A} + \text{B} \rightarrow \dots$, avec $[\text{B}]_0 \gg [\text{A}]_0$, le temps de demi-réaction ne dépend ni de $[\text{A}]_0$, ni de $[\text{B}]_0$ donc les ordres partiels valent respectivement 1 par rapport à A et B.

◦ Énergie d'activation

10. On calcule $k = 1,00 \text{ s}^{-1}$ à 298 K et $k = 2,00 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ à 308 K donc l'énergie d'activation vaut $E = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$.

▼ Réponses

1. *Non*, car il faut également connaître l'énergie d'activation traduisant l'influence de T sur la constante de vitesse.

2. *Non*, car si le dosage est long, l'instant t est mal défini, le système continuant à évoluer pendant la durée du dosage.

3. *Oui*, car si $v = k c^p$, la dilution par deux diminue par 2^p la vitesse (et donc diminue l'évolution du système avant dosage).

4. *Non*, car la pression totale ne varie pas pendant la réaction, la quantité totale gazeuse ne variant pas.

5. *Non*, car I^- n'est pas coloré. Par contre I_2 est coloré (coloration brune) ce qui permet le suivi de cette réaction, le spectrophotomètre étant calé sur λ_{max} de I_2 .

6. *Non*, car cette réaction étant effectuée en milieu acide concentré, le pH reste sensiblement constant.

7. *Non*, car pour avoir une cinétique d'ordre deux on doit vérifier $\frac{1}{[\text{A}]} = a t + b$.

8. *Oui*, car la concentration est proportionnelle à la pression donc le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale.

9. *Non*, car la dégénérescence de l'ordre entraîne $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k[\text{B}]_0^p}$ soit $p = 0$, l'ordre par rapport à A étant de 1.

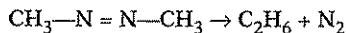
10. *Non*, car les données de k sont erronées, celles-ci n'ayant pas la même unité.

EXERCICES ET PROBLÈMES

MESURE D'UNE PRESSION

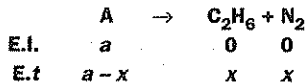
1. Thermolyse de l'azométhane

Le gaz azométhane se décompose suivant une réaction d'ordre 1 :



À 287 °C, on mesure $P_0 = 160$ mm Hg pour l'azométhane pur. Pour $t = 100$ s, la pression totale P vaut 161,6 mm Hg. Calculer k et $t_{1/2}$.

♦ Soit A le gaz azométhane dont la concentration initiale vaut a et la concentration à l'instant t , $a - x$.



$$v = \frac{dx}{dt} = k(a - x) \Rightarrow \ln \frac{a}{a - x} = kt.$$

Si l'on fait intervenir la pression totale, $P = (a + x) RT$, ainsi que $P_0 = a RT$, on

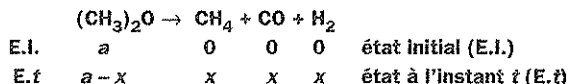
obtient : $\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{x}{a}$, d'où x et la loi cinétique :

$$\ln \left(\frac{P_0}{2P_0 - P} \right) = kt \quad k = 1,005 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ et } t_{1/2} = 6895 \text{ s.}$$

2. Thermolyse de l'oxyde de méthyle

La vitesse de décomposition de l'oxyde de méthyle $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$ est d'ordre 1. Initialement, l'oxyde étant seul, $P_0 = 300$ mm Hg. Pour $t = 10$ s, $P = 308$, 1 mm Hg. Calculer la constante de vitesse k , le temps $t_{1/2}$ de demi-réaction. La réaction a lieu dans un récipient de volume fixe (P est la pression totale).

◆ Soit a la concentration initiale en oxyde et x la concentration de CH_4 à l'instant t .



$$v = \frac{dx}{dt} = k(a - x) \quad \text{soit} \quad \ln \frac{a}{a - x} = kt.$$

Faisons intervenir la pression totale P à l'instant t : $P = (a + 2x)$ RT. On obtient :

$$\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{2x}{a}, \quad \text{d'où } x \text{ et la loi cinétique :}$$

$$kt = \ln \left(\frac{2P_0}{3P_0 - P} \right) \quad \underline{k = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \quad \text{et} \quad \underline{t_{1/2} = 510 \text{ s.}}$$

3. Dimérisation du butadiène

On étudie à 330 °C la dimérisation du butadiène en vinylcyclohexène : $2 \text{ B} \rightarrow \text{V}$, en milieu gazeux. La réaction a lieu dans un récipient de volume constant et on mesure la pression totale au cours du temps, le butadiène étant seul présent à l'instant initial.

t (min)	0	10	20	30	40	50	60
P (bar)	1,00	0,887	0,816	0,767	0,731	0,703	0,682

a) Montrer que la réaction est d'ordre 2.

b) Calculer, à 330 °C, la constante de vitesse.

c) En déduire le temps de demi-réaction. Retrouver la valeur de celui-ci à partir du tableau.

◆ a) Faisons l'hypothèse que la réaction est d'ordre 2 :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{B}]}{dt} = k[\text{B}]^2.$$

Cette loi s'intègre facilement en $\frac{1}{[\text{B}]} - \frac{1}{[\text{B}]_0} = 2kt.$

Transformons cette relation de façon à faire apparaître la *pression totale* P .

Pour cela, faisons un bilan de matière :

	2 B	\rightarrow	V	
E.I.	n		0	
E.t	$n - 2\xi$		ξ	Total : $n - \xi$

ξ étant l'avancement de la réaction.

L'équation du gaz parfait permet d'écrire $PV = (n - \xi) RT \rightarrow \xi = n - \frac{PV}{RT}$.
 La concentration en butadiène s'écrit :

$$[B] = \frac{n - 2\xi}{V} = 2 \frac{P}{RT} - \frac{n}{V}$$

A $t = 0$, $P_0 V = n RT \rightarrow [B] = \frac{2P - P_0}{RT}$ et $[B]_0 = \frac{P_0}{RT}$

Finalement, la loi cinétique s'écrit :

$$\frac{1}{2P - P_0} - \frac{1}{P_0} = \frac{2k}{RT} t = k' t$$

Cette hypothèse sera vérifiée (ordre 2) si $\frac{1}{2P - P_0}$ est une fonction affine de t .

On trouve effectivement : $\frac{1}{2P - P_0} = 0,9992 + 0,0292 t$.

La réaction est bien d'ordre 2.

b) L'équation de la droite de régression conduit à $k' = 0,0292 \text{ bar}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

On calcule k :

$k = \frac{k'}{2} RT$, k' en $\text{bar}^{-1} \text{ min}^{-1}$ et R en $\text{bar L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($RT_0 = P_0 V_0$ dans l'état normal

d'où $R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1 \times 22,4}{273} = 0,082 \text{ bar L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

On calcule donc, à $T = 603 \text{ K}$:

$$k = 0,722 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$$

c) Pour $t = t_{1/2}$, la concentration initiale de B a été divisée par 2 soit $[B] = \frac{[B]_0}{2} \rightarrow$

$2P - P_0 = \frac{P_0}{2}$ et $\frac{1}{P_0} = k' t_{1/2}$.

On calcule donc :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k' P_0} = 34 \text{ min} \rightarrow \underline{t_{1/2} = 34 \text{ min}}$$

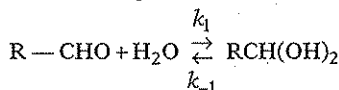
On peut vérifier l'ordre de grandeur grâce au tableau de valeurs numériques : de

$t = t_{1/2}$, on déduit $P = \frac{3}{4} P_0 = 0,75 \text{ bar}$: on lit $P = 0,767 \text{ bar}$ pour $t = 30 \text{ min}$, valeur en parfait accord avec la valeur trouvée (à 30 min, on n'a pas tout à fait atteint le temps de demi-réaction).

MESURE D'UNE AUTRE GRANDEUR PHYSIQUE

4. Mesure d'une absorbance

À l'instant $t = 0$, on introduit l'aldéhyde RCHO dans l'eau. Il se produit :



On pose $x = [\text{RCHO}]$.

- a) Établir la loi de vitesse, k_1 et k_{-1} étant des constantes de vitesse d'ordre un.
 b) La cinétique est suivie en mesurant l'absorbance A à 300 nm (seul RCHO absorbe l'ultraviolet). À 35 °C, on trouve :

t (s)	1	5	10	15	20	25
A	1,08	1,05	1,02	0,98	0,95	0,92

On mesure $A_\infty = 0,44$ (valeur de A à l'équilibre).

Déterminer les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} .

- ◆ a) La loi cinétique se traduit par :

$$v = -\frac{d[\text{RCHO}]}{dt} = k_1[\text{RCHO}] - k_{-1}[\text{RCH(OH)}_2]$$

On peut donc écrire :

$$v = -\frac{dx}{dt} = k_1x - k_{-1}(a - x),$$

si on appelle a la concentration initiale en aldéhyde.

$$-\frac{dx}{dt} = k_1x - k_{-1}(a - x)$$

Remarque : à t_∞ , $v = 0$ et $x_\infty = k_{-1}a / (k_1 + k_{-1})$.

- b) En séparant les variables, nous obtenons :

$$-\frac{dx}{(k_1 + k_{-1})x - k_{-1}a} = dt.$$

Par intégration entre $t = 0$ ($x = a$) et $t(x)$, il vient :

$$-\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{(k_1 + k_{-1})x - k_{-1}a}{k_1a} = t, \text{ soit en posant } k = k_1 + k_{-1}$$

$$kx - k_{-1}a = k_1a e^{-kt} \Rightarrow x = \frac{a}{k} [k_1 e^{-kt} + k_{-1}].$$

Si l'on fait intervenir l'absorbance A , $A = \epsilon l x$, d'après la loi de Beer-Lambert, cette loi intégrale se transforme, avec $A_0 = \epsilon l a$ et $A_\infty = \epsilon l x_\infty$, en :

$$\frac{A - A_\infty}{A_0} = \frac{k_1}{k} e^{-kt} \rightarrow \ln(A - A_\infty) = \ln A_0 + \ln \frac{k_1}{k} - kt.$$

In $(A - A_\infty)$ apparaît comme une fonction affine de t : on établit la droite de corrélation :

$$\ln(A - A_\infty) = -0,432 - 0,0120 t.$$

L'hypothèse est donc bien vérifiée et $k = k_1 + k_{-1} = 0,0120 \text{ s}^{-1}$.

Il faut rechercher une deuxième relation entre les deux constantes de vitesse.

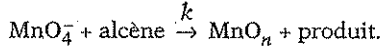
À l'équilibre : $\frac{dx}{dt} = 0$ et $k_1 x_\infty = k_{-1}(a - x_\infty) \rightarrow x_\infty = a \frac{k_1}{k}$ soit encore $A_\infty = A_0 \frac{k_1}{k}$.

Il faut donc calculer A_0 , l'absorbance au temps $t = 0$ par extrapolation de $A(t)$ pour $t \rightarrow 0$: on trouve $A_0 \approx 1,09$.

On calcule $\frac{k_1}{k} = 0,404 \rightarrow k_1 = 4,84 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $k_{-1} = 7,16 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

• Spectrophotométrie et dégénérescence d'Ostwald -ENS

On étudie l'oxydation d'un alcène A par le permanganate dilué MnO_4^- en milieu tampon (pH = 6,8) à 25 °C. On suit grâce à un spectrophotomètre UV-visible la disparition de MnO_4^- en mesurant l'absorbance A à $\lambda = 526 \text{ nm}$. A cette longueur d'onde absorbent le permanganate ainsi que son produit de réduction noté MnO_n . On appelle ϵ_1 et ϵ_2 les deux coefficients d'extinction molaire et l la longueur de la cuve.



On travaille avec un large excès d'alcène vis-à-vis de MnO_4^- . Dans l'hypothèse d'un ordre simple (Van't Hoff), quelle fonction de A_t , A_0 , A_∞ doit-on tracer pour déduire la constante apparente de vitesse ? Quelle est son expression ?

♦ La loi de Beer-Lambert s'exprime ici par :

$$A = l (\epsilon_1 [\text{MnO}_4^-] + \epsilon_2 [\text{MnO}_n])$$

En appelant C_0 la concentration initiale en permanganate, C_1 sa concentration à l'instant t, et C_2 celle de MnO_n , le bilan en manganèse donne :

$$C_0 = C_1 + C_2$$

• Exprimons alors les absorbances à divers instants :

$$t = 0 : A_0 = l \epsilon_1 C_0.$$

$$t = \infty : A_\infty = l \epsilon_2 C_0 \text{ (la réaction est totale, l'alcène étant en excès).}$$

$$t : A_t = l (\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2) = l \epsilon_2 C_0 + l C_1 (\epsilon_1 - \epsilon_2), \text{ soit } A_t = A_\infty + \frac{C_1}{C_0} (A_0 - A_\infty).$$

• La loi cinétique de la réaction nous conduit à :

$$v = -\frac{dC_1}{dt} = k[C_1][\text{alcène}].$$

On peut supposer $[\text{alcène}] = [\text{alcène}]_0$ puisque celui-ci est en large excès (méthode d'Ostwald).

On mesure donc en fait : $k' = k[\text{alcène}]_0$.

$$-\frac{dC_1}{C_1} = k' dt \Rightarrow \ln \frac{C_0}{C_1} = k' t.$$

Le rapport $\frac{C_0}{C_1}$ se déduit de l'expérience :

$$\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} = k' t$$

Le tracé graphique de $\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty}$ en fonction du temps t donne une droite de pente k' et la connaissance de $[\text{alcène}]_0$ permet d'obtenir k.

5. Mesure du pH

On étudie $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 8 \text{OH}^- \rightarrow 7 \text{MoO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$ en mettant un grand excès de l'ion polymolybdate, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. On mesure le pH au cours du temps.

t (ms)	0	5	11	18	25
pH	11,7	11,5	11,3	11,05	10,8

Déterminer l'ordre par rapport à OH^- et en déduire la constante de vitesse.

- ◆ Notons M l'ion polymolybdate. Si p est l'ordre de la réaction par rapport à M et si on postule un ordre 1 par rapport à OH^- , la vitesse de la réaction s'écrit :

$$v = k[M]^p [\text{OH}^-] = k'[\text{OH}^-],$$

en effet l'excès de M entraîne une *dégénérescence de l'ordre*.

Dans cette hypothèse (ordre 1/ OH^-), la cinétique est du 1^{er} ordre avec une constante de vitesse k' .

$$v = -\frac{1}{8} \frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k'[\text{OH}^-] \rightarrow \ln[\text{OH}^-] - \ln[\text{OH}^-]_0 = -8 k' t$$

$$\text{Or } \ln[\text{OH}^-] = 2,30 \log [\text{OH}^-] = -2,30 \text{ pOH} = -2,30 (14 - \text{pH}).$$

Finalement, on obtient :

$$\text{pH} = \text{pH}_0 - \frac{8k'}{2,30} t$$

La droite de corrélation, entre pH et t conduit à :

$$\text{pH} = 11,69 - 0,0357 t.$$

L'hypothèse sur l'ordre 1, par rapport à OH^- , est bien vérifiée.

On déduit la constante k' de vitesse :

$$k' = \frac{2,30}{8} \times 0,0357 = 0,0103 \text{ ms}^{-1}.$$

$$\underline{k' = 0,0103 \text{ ms}^{-1}.$$

MÉTHODES CHIMIQUES

6. Dismutation de l'eau oxygénée

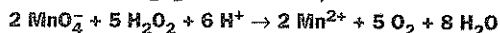
La réaction $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ est suivie en prélevant des échantillons de 20 cm^3 , à l'instant t , qui seront dosés par un volume v de permanganate, en milieu acide, à 0,020 mol L^{-1} . On trouve :

t (min)	0	5	10	20	30	40
v (cm^3)	40	32	26	16,6	11	7

a) Écrire l'action de MnO_4^- ($E_2^0 = 1,51 \text{ V}$ pour $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$) sur l'eau oxygénée H_2O_2 ($E_1^0 = 0,68 \text{ V}$ pour $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$).

b) Montrer que ces données permettent d'interpréter une loi cinétique du premier ordre. Calculer k .

- ◆ a) La réaction d'oxydation de H_2O_2 par l'ion MnO_4^- s'écrit :



b) La cinétique étant du 1^{er} ordre, on a :

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2] \rightarrow \ln \frac{a}{x} = kt,$$

avec $a = [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ et $x = [\text{H}_2\text{O}_2]_t$

Traduisons le résultat du dosage manganométrique :

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} \rightarrow \frac{0,020v}{2} = \frac{20x}{5} \rightarrow x = 2,5 \cdot 10^{-3} v.$$

Si on appelle v_0 le volume d'oxydant au temps $t = 0$, $a = 2,5 \cdot 10^{-3} v_0$, d'où l'on tire :

$$\ln \frac{v_0}{v} = kt$$

Par régression linéaire, on obtient la droite $\ln v = 3,687 - 0,0434 t$: l'hypothèse sur l'ordre est ainsi vérifiée.

La pente de la droite donne, au signe près, la constante de vitesse :

$$k = 0,0434 \text{ min}^{-1}.$$

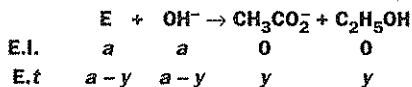
7. Réaction de saponification

On étudie la cinétique de la saponification de l'acétate d'éthyle. Au temps $t = 0$, le milieu réactionnel contient $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ d'ester et de soude. La réaction est suivie en prélevant au temps t 10 cm^3 de mélange réactionnel et en dosant par $x \text{ cm}^3$ d'HCl, $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

t (min)	4	9	15	24	37	53
x (cm ³)	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5

Calculer l'ordre de la réaction, la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.

◆ Appelons E l'ester :



Postulons une cinétique d'ordre 2 :

$$v = \frac{dy}{dt} = k(a-y)^2 \text{ soit } \frac{1}{a-y} - \frac{1}{a} = kt.$$

L'équation du dosage permet de relier x et y : $10(a-y) = 0,01 x$ soit :

$$\frac{10^3}{x} - 20 = kt$$

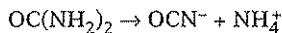
La droite de régression permet de vérifier, *a posteriori*, l'ordre 2 ; la pente permet de calculer k :

$$k = 0,647 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1} \text{ et } t_{1/2} = \frac{1}{ak} = 31 \text{ min.}$$

MESURE D'UNE ÉNERGIE D'ACTIVATION

8. Isomérisation de l'urée

En milieu neutre, l'urée se transforme en isocyanate d'ammonium (en solution aqueuse) :



Soit $x = [\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ la concentration de l'urée à l'instant t .

à $\theta_1 = 61^\circ\text{C}$.

t (min)	0	9 600	18 220	28 600
x (mol L ⁻¹)	0,1	0,0854	0,0742	0,0625

à $\theta_2 = 71^\circ\text{C}$.

t (min)	0	2 818	4 800	9 600
x (mol L ⁻¹)	0,1	0,0836	0,0736	0,0560

Déterminer l'ordre de la réaction, la constante de vitesse aux deux températures. Calculer l'énergie d'activation.

◆ Postulons une cinétique d'ordre 1 et posons $x = [\text{urée}]$:

$$v = -\frac{dx}{dt} = kx \rightarrow \ln \frac{a}{x} = kt, \quad a \text{ étant la concentration initiale en urée.}$$

On vérifie effectivement que $\ln x$ est une fonction affine de t , pour les deux températures : la réaction d'isomérisation est bien d'ordre 1.

On calcule par régression linéaire :

$$k_1 = 1,64 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1} \text{ à } T_1 = 334 \text{ K,}$$

$$k_2 = 6,37 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1} \text{ à } T_2 = 344 \text{ K,}$$

L'énergie d'activation se calcule à partir de la formule d'Arrhénius, $k = A e^{-E/RT}$:

$$E = -R \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}, \text{ soit } E = \underline{\underline{130 \text{ kJ mol}^{-1}}}.$$

PROBLÈMES DE SYNTHÈSE

Se reporter chapitre 15, problèmes I et II.

Mécanismes réactionnels

Processus élémentaire
Intermédiaires réactionnels
Réactions complexes par stades
Réactions complexes en chaîne

a

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Processus élémentaire

• Définition :

- identité entre le bilan *macroscopique* de matière et le comportement moléculaire des entités,
- *faible nombre* d'entités (1,2 ou 3) et faible modification de structure,
- *moléclarité* : nombre d'entités réactives,
- *loi de Van't Hoff* vérifiée.

• Le profil réactionnel :

- *coordonnée de réaction* : abscisse curviligne situant le système sur le chemin réactionnel,
- *courbe d'énergie potentielle* (Fig. 1),
- *énergie d'activation* :
 $E = E_p(T) - E_p(A + BC) \rightarrow$ grandeur purement cinétique,
- *état de transition* $\rightarrow T$: maximum d'énergie potentielle.
- *chaleur de réaction* : $\Delta_r H^\circ$, grandeur thermodynamique.

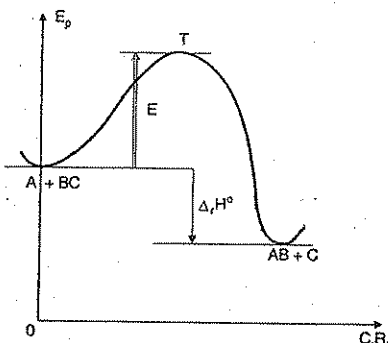


Fig. 1

- Réactions :
 - monomoléculaires,
 - bimoléculaires,
 - trimoléculaires.

2. Intermédiaires réactionnels

- Natures :
 - atomes, *radicaux libres* (carboradicaux),
 - ions : *carbocations, carbanions*.
- Création :
 - rupture *homolytique* d'une liaison → atomes, radicaux libres,
 - rupture *hétérolytique* d'une liaison → carbocations, carbanions.
- Principe A.E.Q.S. (Bodenstein) :

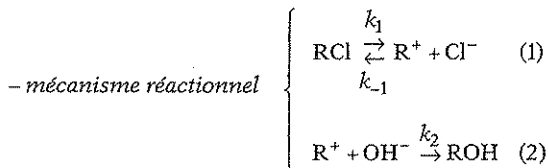
$$\boxed{\frac{d[I]}{dt} = 0}, \text{ I : intermédiaire réactionnel}$$

I se forme difficilement et disparaît facilement.

3. Réactions complexes par stades

- **Définition** : succession d'actes élémentaires, toujours dans le même ordre, l'intermédiaire réactionnel créé par une étape est consommé par la suivante : le bilan global est la somme des actes élémentaires.
- **Étape limitante** : la vitesse ne dépend que des caractéristiques d'une seule réaction élémentaire.
- **Exemple de la SN₁** :

- bilan : $\text{RCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{Cl}^-$ et $v = k [\text{RCl}]$,



- calcul : $v = \frac{d[\text{ROH}]}{dt}$ et $\frac{d[\text{R}^+]}{dt} = 0$ (A.E.Q.S.)

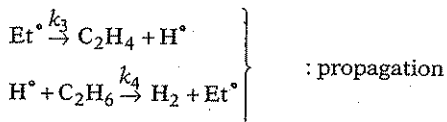
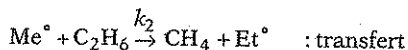
$$\rightarrow v = \frac{k_1 k_2 [\text{RCl}][\text{OH}^-]}{k_{-1}[\text{Cl}^-] + k_2[\text{OH}^-]}, \text{ réaction sans ordre}$$

Si (1) est l'étape limitante, $k_2 [\text{OH}^-] \gg k_{-1}[\text{Cl}^-] \rightarrow$

$$\boxed{v = k_1 [\text{RCl}]}$$

4. Réactions complexes en chaîne

- **Définition** : nécessité d'au moins trois étapes :
 - *initiation* : création de l'intermédiaire réactionnel,
 - *transfert* : création du porteur de chaîne (peut ne pas exister, si l'initiation crée le porteur de chaîne),
 - *propagation* → maillon de la chaîne,
 - *rupture* : disparition d'un porteur de chaîne.
- **Un exemple** : craquage thermique de l'éthane :
 - *bilan principal* : $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$
 - *mécanisme réactionnel*



- *calcul* : $v = -\frac{dc}{dt}$ avec $c = [C_2H_6]$ et A.E.Q.S. à Me^\bullet , Et^\bullet et H^\bullet .

$$v = 3k_1c + k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}c^{1/2}$$

Le terme $3k_1c$ correspond à la formation des *produits mineurs* : CH_4 et C_4H_{10} .

Si *chaîne longue* : v_i (vitesse initiation) = $k_1c \ll v_p$ (vitesse de propagation)

$$= k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}c^{1/2} \rightarrow v = v_p = k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}c^{1/2}$$



BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

© Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

◦ **Composition de l'atome**

1. La réaction $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ est un processus élémentaire.
.....
2. L'énergie d'activation est définie par la courbe d'énergie potentielle.
.....
3. L'état de transition correspond à un minimum relatif d'énergie potentielle.
.....
4. $\text{A} + \text{B} \rightarrow \dots$ est un processus élémentaire monomoléculaire.

◦ **Intermédiaires réactionnels**

5. Les carbanions, comme tous les anions, sont des intermédiaires réactionnels.
.....
6. Tous les intermédiaires réactionnels ne vérifient pas la règle de l'octet.
.....

7. La vitesse de formation d'un intermédiaire réactionnel est minimale, ce qui se traduit par $\frac{d[I]}{dt} = 0$.

.....

◦ Réactions complexes par stades

8. Une réaction complexe par stades n'admet pas toujours une étape limitante.

.....

◦ Réactions complexes en chaîne

9. Un porteur de chaîne est tout intermédiaire réactionnel apparaissant dans le mécanisme réactionnel.

10. Comme pour les réactions par stades, la somme des différentes étapes élémentaires d'une réaction en chaîne donne le bilan macroscopique.

.....

▶ Réponses

1. *Non*, car le nombre d'entités réactives (5) est trop élevé.
2. *Oui*, l'énergie d'activation apparaît comme la différence des énergies potentielles de l'état de transition et des réactifs.
3. *Non*, il s'agit d'un maximum de l'énergie potentielle.
4. *Non*, si un tel processus est élémentaire, il est nécessairement bimoléculaire.
5. *Non*, les carbanions sont des intermédiaires réactionnels alors que les anions sont des entités stables, en général.
6. *Oui*, car les carbanions vérifient la règle de l'octet contrairement aux carbocations et carboradicaux.
7. *Non*, mais la concentration de l'intermédiaire réactionnel est faible et constante $\rightarrow \frac{d[I]}{dt} = 0$.
8. *Oui*, la décomposition en processus élémentaires n'implique aucune condition sur les différentes constantes de vitesse.
9. *Non*, car s'il y a une étape de transfert celle-ci transforme le centre actif créé dans l'étape d'initiation (et qui n'est pas porteur de chaîne) en porteur de chaîne.
10. *Non*, seule la somme des étapes de propagation traduit le bilan principal.

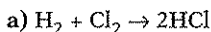


EXERCICES ET PROBLÈMES

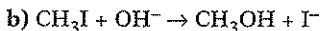
PROCESSUS ÉLÉMENTAIRES

• Processus élémentaire ou non ?

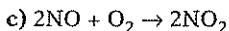
Voici quelques réactions et leur loi de vitesse ; préciser celles qui peuvent se faire en un seul acte élémentaire :



$$v = k[\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}$$



$$v = k[\text{CH}_3\text{I}][\text{OH}^-]$$



loi non donnée.

◆ On veut illustrer ici la loi de Van't Hoff : pour qu'une réaction se produise en un seul acte élémentaire, il faut (mais il ne suffit pas), que l'ordre global corresponde à la molécularité et les ordres partiels aux coefficients stoechiométriques des réactifs.

a) Cette réaction n'obéit pas à la loi de Van't Hoff. Ce n'est pas un processus élémentaire.

b) Cette réaction obéit à la loi de Van't Hoff : elle peut se faire en une seule étape. C'est effectivement le cas ici puisqu'elle n'est que bimoléculaire et que l'attaque de OH^- se fait sur un carbone primaire non encombré ($\text{S}_{\text{N}}2$).

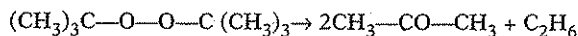
c) La loi de vitesse n'est pas donnée car non nécessaire ici. Il s'agit d'une réaction trimoléculaire (choc simultané de trois molécules très peu probable) avec rupture et création de plusieurs liaisons. Cela est en désaccord avec le principe du changement minimal de structure dans un processus élémentaire.

La réaction se fera par stades.

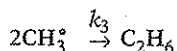
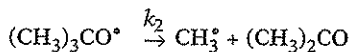
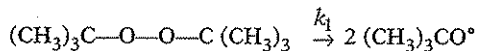
RÉACTIONS PAR STADES

1. Thermolyse d'un peroxyde

On étudie en phase gazeuse la cinétique de thermolyse du peroxyde de di-tert-butyle :



On propose le mécanisme réactionnel suivant :



Préciser la nature de cette réaction complexe et établir l'expression de la vitesse de celle-ci. Cette réaction a-t-elle un ordre ?

♦ Il s'agit d'une réaction par stades, l'intermédiaire réactionnel créé par une réaction est consommé par la suivante : la somme des 3 réactions (1) + 2 (2) + (3) donne effectivement le bilan macroscopique que l'on écrit :



La vitesse v de cette réaction est définie par :

$$v = -\frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{d[\text{E}]}{dt}$$

On a intérêt à choisir $v = -\frac{d[\text{P}]}{dt}$.

En effet, seule la première réaction fait intervenir P, soit $v = k_1[\text{P}]$.

La réaction est d'ordre 1 par rapport au peroxyde. On constate qu'elle suit la loi de Van't Hoff. On peut alors se demander pourquoi elle n'est pas simple. Cela provient du fait que cette réaction met en jeu de profondes modifications de structures et que, par conséquent, elle ne peut pas être simple.

Remarque : on aurait obtenu le même résultat si on avait défini v par $\frac{1}{2} \frac{d[\text{A}]}{dt}$ ou par $\frac{d[\text{E}]}{dt}$. Vérifions-le :

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_2[(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\circ] \quad \text{et} \quad \frac{d[\text{E}]}{dt} = k_3[\text{CH}_3^\circ]^2$$

Il faut appliquer le principe de Bodenstein aux deux intermédiaires réactionnels :

$$\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\circ]}{dt} = 2k_1[\text{P}] - k_2[(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\circ] = 0$$

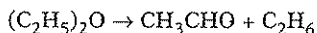
$$\frac{d[\text{CH}_3^\circ]}{dt} = k_2[(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\circ] - 2k_3[\text{CH}_3^\circ]^2 = 0$$

Ce qui entraîne $2k_1[\text{P}] = k_2[(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\circ] = 2k_3[\text{CH}_3^\circ]^2 = 2v$

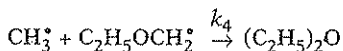
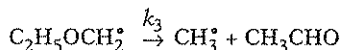
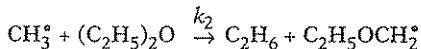
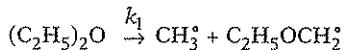
L'étape (1) est limitante.

2. Thermolyse d'un éther

Établir l'ordre de la réaction de thermolyse de l'oxyde d'éthyle :



Le mécanisme de cette réaction est le suivant :



◆ Soit O l'oxyde et E l'éthanal : $O \rightarrow E + C_2H_6$. Choisissons l'éthanal E qui n'intervient qu'une fois pour définir la vitesse :

$$v = \frac{d[E]}{dt}$$

Donnons l'expression de v d'après le mécanisme réactionnel, $v = k_3 [C_2H_5OCH_2^\bullet]$.

Appliquons le principe A.E.Q.S. aux différents intermédiaires réactionnels :

$$\frac{d[CH_3^\bullet]}{dt} = k_1[O] - k_2[O][CH_3^\bullet] + k_3[C_2H_5OCH_2^\bullet] - k_4[CH_3^\bullet][C_2H_5OCH_2^\bullet] = 0$$

$$\frac{d[C_2H_5OCH_2^\bullet]}{dt} = k_1[O] + k_2[O][CH_3^\bullet] - k_3[C_2H_5OCH_2^\bullet] - k_4[CH_3^\bullet][C_2H_5OCH_2^\bullet] = 0$$

En effectuant la somme et la différence des deux équations, on obtient :

$$[C_2H_5OCH_2^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}} [O], [CH_3^\bullet] = \frac{k_3}{k_2} \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}} = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}}, \text{ soit :}$$

$$v = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} [O]$$

La réaction étudiée est d'ordre 1 par rapport à l'oxyde.

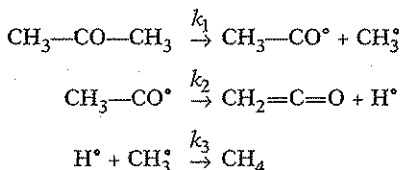
Remarques :

- la réaction suit la loi de Van't Hoff mais celle-ci n'est pas élémentaire à cause de la grande modification de structure ;
- cette cinétique n'a pas d'étape limitante.

3. Formation du cétène

Par chauffage à 750 °C, on a : $CH_3-CO-CH_3 \rightarrow CH_2=C=O + CH_4$, $CH_2=C=O$ étant le cétène.

On propose le mécanisme réactionnel suivant :



Pourquoi cette réaction n'est-elle pas simple ? Établir l'expression de sa vitesse.

- ♦ La profonde modification de structure du bilan macroscopique (cassure de deux liaisons $\rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{—}\dot{\text{C}}\text{O} + \text{H}^\bullet + \text{CH}_3^\bullet$ et établissement de deux liaisons) est incompatible avec un acte élémentaire.

Le choix de l'acétone CH_3COCH_3 , notée A, permet d'écrire directement :

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1[\text{A}]$$

La réaction est *d'ordre 1/A* (loi de Van't Hoff vérifiée). Cette étape est également *limitante*. On vérifie que $v_1 = v_2 = v_3$.

• Cas d'une énergie d'activation globale négative

La réaction $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ se fait selon :

$2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$ rapide, constante d'équilibre K_1 ,

$\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ limitante, constante de vitesse k_2 .

Quelle est la loi de vitesse ? Pourquoi l'énergie d'activation globale de la réaction bilan est négative ? Donner un profil énergétique $E_p = f(\text{C.R.})$.

- ♦ Puisque la première étape est *rapide*, la constante d'équilibre est *vérifiée à chaque instant* :

$$K_1 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}$$

- La vitesse de la réaction est conditionnée par l'étape limitante :

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = k_2 K_1 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2].$$

Voilà un exemple de réaction complexe par stades, et qui obéit pourtant à la loi de Van't Hoff.

- La constante globale est $k = k_2 K_1$, ce qui conduit d'après les lois d'Arrhénius et Van't Hoff à :

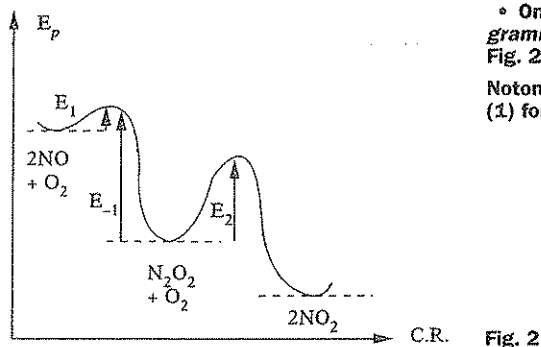
$$\begin{aligned} \frac{d \ln k}{dT} &= \frac{E_A}{RT^2} = \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{E_2 + \Delta_r H_1^0}{RT^2} \\ E_A &= E_2 + \Delta_r H_1^0 \end{aligned}$$

La réaction (1) correspond à une *dimérisation rapide et exothermique* ($\Delta_r H_1^0 < 0$).

On observe $E_A < 0$, car $|\Delta_r H_1^0| > E_2$.

Remarque : pour la réaction (1) : $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$ et $\Delta_r H_1^0 = E_1 - E_{-1}$.

Cela signifie que $E_{-1} > E_1 + E_2$.



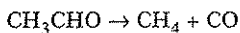
• On peut alors proposer le diagramme $E_p = f(\text{C.R.})$ ci-contre : Fig. 2.

Notons : $E_1 \ll E_2$; (2) limitante, (1) fortement exothermique.

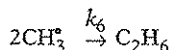
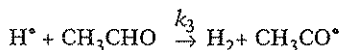
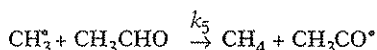
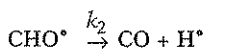
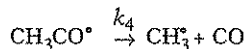
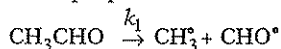
RÉACTIONS EN CHAÎNE

4. Thermolyse de l'éthanal

On étudie en phase gazeuse la thermolyse de l'éthanal :



Le mécanisme proposé est le suivant :



Nature de cette réaction complexe ?

Établir l'expression de la vitesse de cette réaction. Que devient cette expression si la vitesse d'initiation est très faible par rapport aux autres vitesses ?

◆ Il s'agit d'une réaction en chaîne avec les étapes :

– *initiation* : réaction (1) de constante k_1 ,

– *transfert* : réactions (2) et (3), de constantes k_2 et k_3 ,

– *propagation* : réactions (4) et (5), de constantes k_4 et k_5 . On constate que les porteurs de chaîne sont $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ et CH_3^\bullet ,

– *rupture* : réaction (6) de constante k_6 .

On constate qu'en faisant la somme des deux réactions de propagation on obtient le bilan principal : $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$.

Mais il apparaît des produits secondaires H_2 et C_2H_6 . Remarquons également qu'il apparaît du CO dans une réaction de transfert, de sorte que l'on obtient davantage de CO que de CH_4 .

Pour tenir compte de l'ensemble des réactions qui consomment l'éthanal noté E, nous définissons la vitesse par :

$$v = -\frac{d[\text{E}]}{dt}$$

Cette définition de v conduit à l'expression $v = k_1[E] + k_3[E][H^\bullet] + k_5[E][CH_3^\bullet]$. Appliquons le principe de stationnarité de Bodenstein à tous les intermédiaires réactionnels :

$$(1) \frac{d[CH_3^\bullet]}{dt} = k_1[E] + k_4[CH_3CO^\bullet] - k_5[E][CH_3^\bullet] - 2k_6[CH_3^\bullet]^2 = 0.$$

$$(2) \frac{d[CHO^\bullet]}{dt} = k_1[E] - k_2[CHO^\bullet] = 0.$$

$$(3) \frac{d[H^\bullet]}{dt} = k_2[CHO^\bullet] - k_3[E][H^\bullet] = 0.$$

$$(4) \frac{d[CH_3CO^\bullet]}{dt} = k_3[E][H^\bullet] - k_4[CH_3CO^\bullet] + k_5[E][CH_3^\bullet] = 0.$$

Les relations (2) et (3) donnent : $k_1[E] = k_2[CHO^\bullet] = k_3[E][H^\bullet]$.

Si l'on fait la somme des relations (1) et (4), on obtient : $2k_1[E] = 2k_6[CH_3^\bullet]^2$ soit

$$[CH_3^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [E].$$

La relation (4) donne :

$$k_4[CH_3CO^\bullet] = k_1[E] + k_5[E] \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [E].$$

On peut exprimer v :

$$v = 2k_1[E] + k_5 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [E]^{3/2}.$$

Cette réaction n'a pas d'ordre.

Supposons que la chaîne soit longue autrement dit que la vitesse d'initiation, v_1 , soit très faible devant la vitesse de propagation v_5 (la consommation de E, dans l'étape d'initiation, est négligeable devant celle de la réaction (5)) ce qui entraîne :

$$k_1[E] \ll k_5[E][CH_3^\bullet] = k_5 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [E]^{3/2}.$$

La loi de vitesse s'écrit alors :

$$v = k_5 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [E]^{3/2}$$

La réaction est d'ordre 3/2 par rapport à l'éthanal.

Calcul rapide pour la chaîne longue

– On définit v par l'étape de propagation :

$$v = -\frac{d[E]}{dt} = k_5[CH_3^\bullet][E].$$

Celle-ci est la plus difficile des deux réactions de propagation.

– On écrit l'égalité des vitesses d'initiation et de rupture soit

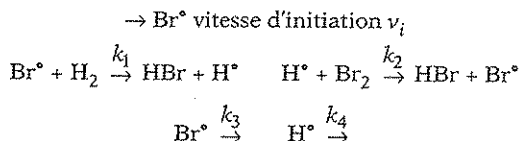
$$k_1[E] = k_6[CH_3^\bullet]^2 \rightarrow [CH_3^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [E]^{1/2}$$

Cette relation est directement obtenue en faisant la somme des quatre relations de Bodenstein.

On obtient ainsi directement et rapidement l'expression de la vitesse.

5. Synthèse de HBr

Dans certaines conditions expérimentales, la synthèse de HBr obéit au mécanisme suivant :



ces deux réactions de rupture étant hétérogènes.

Établir l'expression de la vitesse de la réaction : $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$.

♦ La vitesse de la réaction de synthèse sera définie par $v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt}$, soit :

$$2v = k_1[\text{H}_2][\text{Br}^\circ] + k_2[\text{Br}_2][\text{H}^\circ].$$

Si l'on avait choisi $v = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt}$ ou $v = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$, on aurait trouvé des résultats différents à cause des phases de rupture qui font disparaître les intermédiaires réactionnels sans que l'on connaisse la nature des produits obtenus : le principe de Bodenstein permet d'écrire :

$$\frac{d[\text{Br}^\circ]}{dt} = v_i - k_1[\text{H}_2][\text{Br}^\circ] + k_2[\text{Br}_2][\text{H}^\circ] - k_3[\text{Br}^\circ] = 0.$$

$$\frac{d[\text{H}^\circ]}{dt} = k_1[\text{H}_2][\text{Br}^\circ] - k_2[\text{Br}_2][\text{H}^\circ] - k_4[\text{H}^\circ] = 0.$$

À partir de ces équations, on calcule : $[\text{H}^\circ] = \frac{k_1[\text{H}_2][\text{Br}^\circ]}{k_2[\text{Br}_2] + k_4}$ avec

$$[\text{Br}^\circ] = \frac{v_i}{k_3 + \frac{k_1 k_4 [\text{H}_2]}{k_2 [\text{Br}_2] + k_4}}$$

L'expression de la vitesse s'écrit :

$$2v = \frac{k_4 + 2k_2[\text{Br}_2]}{k_3 k_4 + k_2 k_3 [\text{Br}_2] + k_1 k_4 [\text{H}_2]} k_1 [\text{H}_2] v_i.$$

On constate que cette réaction n'a pas d'ordre.

6. Pyrolyse du néopentane

Vers 500-570 °C, la pyrolyse du néopentane gazeux est assez bien représentée par l'équation stœchiométrique : $\text{C}_5\text{H}_{12} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2 + \text{CH}_4$.

Cette cinétique est étudiée en suivant, à volume constant, l'évolution de la pression en fonction du temps. La vitesse initiale v_0 a été mesurée dans différentes conditions expérimentales :

$t = 547^\circ\text{C}$

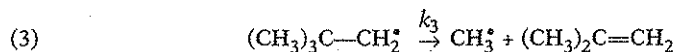
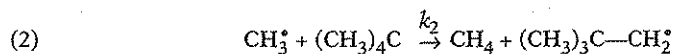
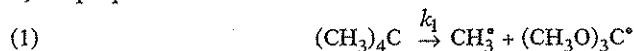
P_0 (mm Hg) : pression initiale de néopentane	76	152	302	457
v_0 (mm Hg min ⁻¹)	1,5	4	12	22

 $[C_5H_{12}]_0 = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

t (°C)	502	527	547	567
$10^7 v_0$ (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	6,5	18	38	78

a) Déterminer l'ordre initial de la réaction, l'énergie d'activation et le facteur de fréquence.

b) On propose le mécanisme suivant :



• Montrer que, moyennant une hypothèse que l'on précisera, on retrouve la loi cinétique expérimentale.

• Sachant que les énergies d'activation des processus (2) et (4) valent respectivement $E_2 = 41,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $E_4 = 16,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, calculer E_1 . L'ordre de grandeur de E_1 était-il prévisible ?

♦ a) • Soit N le néopentane ; la vitesse initiale s'écrit :

$$v_0 = - \left[\frac{d[N]}{dt} \right]_0 = k[N]_0^p, \quad p \text{ étant l'ordre de la réaction.}$$

Par ailleurs, d'après la loi des gaz parfaits, $P_0 = RT[N]_0$.

La loi cinétique devient :

$$-\frac{dP_0}{dt} = k' P_0^p \quad \text{avec } k' = \frac{k}{(RT)^{p-1}}$$

La vitesse initiale notée $v_0 = -\frac{dP_0}{dt}$, est donnée en fonction de P_0 : on trace $\ln v_0$ en fonction de $\ln P_0$. On obtient la pente : $p = 1,5$.

• Le deuxième tableau de données expérimentales permet de calculer l'énergie d'activation. En effet :

$$v_0 = k[N]_0^{3/2} = A[N]_0^{3/2} e^{-\frac{E}{RT}}$$

On linéarise les valeurs expérimentales en étudiant $\ln v_0$ en fonction de $\frac{1}{T}$ → droite de corrélation conduisant à :

$$\ln v_0 = \ln \left(A[N]_0^{3/2} \right) - \frac{E}{RT}, \quad \text{soit : } E = 216 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Le facteur de fréquence vaut $A = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-0,5} \text{ L}^{0,5} \text{ s}^{-1}$.

b) • La vitesse de disparition de N s'écrit :

$$v = k_1[N] + k_2[N][CH_3^\bullet].$$

On applique l'A.E.Q.S. aux intermédiaires réactionnels :

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = 0 = k_1[\text{N}] - k_2[\text{CH}_3^\bullet][\text{N}] + k_3[(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CH}_2^\bullet] - 2k_4[\text{CH}_3^\bullet]^2 = 0.$$

$$\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CH}_2^\bullet]}{dt} = k_2[\text{CH}_3^\bullet][\text{N}] - k_3[(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CH}_2^\bullet] = 0.$$

De la somme, on déduit : $[\text{CH}_3^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}[\text{N}]$, soit :

$$v = k_1[\text{N}] + k_2 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}[\text{N}]^{3/2}.$$

• Si la chaîne est longue, on néglige la vitesse d'initiation devant la vitesse de propagation :

$$v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}[\text{N}]^{3/2}, \text{ soit la loi expérimentale avec } k = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}.$$

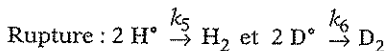
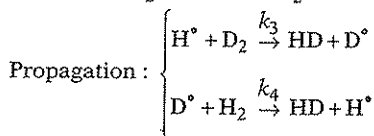
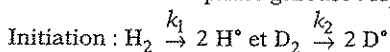
• De la relation entre k , k_1 , k_2 et k_4 , on en déduit, sachant que $k = A e^{-E/RT}$:

$$E = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4) = 365 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

On constate que E est légèrement supérieure à l'énergie d'une liaison C—C (345 kJ mol⁻¹).

• Réaction en chaînes droites (A.E.Q.S.)

Soit la réaction en phase gazeuse : $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2 \text{HD}$.



Dans l'hypothèse d'un mélange initial équimolaire en dihydrogène léger et lourd (deutérium), et de chaînes longues, justifier un ordre expérimental de 3/2.

◆ Si l'on part d'un mélange équimolaire H_2 , D_2 , la stœchiométrie de la réaction globale suppose qu'à chaque instant : $[\text{H}_2] = [\text{D}_2]$.

• La vitesse de la réaction s'exprime par :

$$v = + \frac{1}{2} \frac{d[\text{HD}]}{dt} = \frac{1}{2} (k_3[\text{H}^\bullet][\text{D}_2] + k_4[\text{D}^\bullet][\text{H}_2]).$$

• Appliquons l'A.E.Q.S. à H° et D° .

$$(1) \quad 0 = \frac{d[H^\circ]}{dt} = 2k_1[H_2] - k_3[H^\circ][D_2] + k_4[D^\circ][H_2] - 2k_5[H^\circ]^2.$$

$$(2) \quad 0 = \frac{d[D^\circ]}{dt} = 2k_2[D_2] + k_3[H^\circ][D_2] - k_4[D^\circ][H_2] - 2k_6[D^\circ]^2.$$

- L'hypothèse chaînes longues (vitesses d'initiation et rupture \ll vitesse de propagation) donne dans les deux cas (1) et (2) la même équation :

$$k_3[H^\circ][D_2] \simeq k_4[D^\circ][H_2].$$

D'où deux conséquences :

$$v = k_3[H^\circ][D_2] \text{ et } [D^\circ] = \frac{k_3}{k_4}[H^\circ].$$

- On déduit une nouvelle relation de (1) - (2) :

$$0 = 2k_1[H_2] - 2k_2[D_2] - 2k_5[H^\circ]^2 - 2k_6[D^\circ]^2, \text{ soit}$$

$$(k_1 + k_2)[H_2] = [H^\circ]^2 \left(k_5 + k_6 \frac{k_3^2}{k_4^2} \right)$$

$$\rightarrow [H^\circ] = \left(\frac{k_1 + k_2}{k_5 + k_6 \frac{k_3^2}{k_4^2}} \right)^{1/2} [H_2]^{1/2}.$$

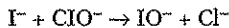
- On trouve bien un ordre global de 3/2, car $[D_2] = [H_2]$:

$$v = k_3 \left(\frac{k_1 + k_2}{k_5 + k_6 \frac{k_3^2}{k_4^2}} \right)^{1/2} [H_2]^{3/2}.$$

EXISTENCE D'UNE ÉTAPE LIMITANTE

7. Oxydation de I^- par ClO^-

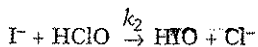
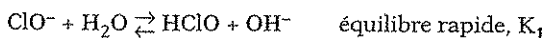
L'étude expérimentale de la réaction d'oxydation de l'ion iodure I^- par l'ion hypochlorite ClO^- :



conduit à l'expression suivante de la vitesse :

$$v = k \frac{[I^-][ClO^-]}{[OH^-]}.$$

Montrer que le mécanisme suivant permet d'interpréter les faits expérimentaux :



◆ La seule étape cinétique est la réaction (2) de constante de vitesse k_2 soit :

$$v = \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} = k_2[\text{I}^-][\text{HClO}].$$

Appliquons la loi d'action de masse au premier équilibre :

$$K_1 = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} \quad \text{soit } [\text{HClO}] = K_1 \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{OH}^-]}$$

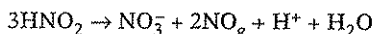
L'expression de v devient :

$$v = k_2 K_1 \frac{[\text{I}^-][\text{ClO}^-]}{[\text{OH}^-]} \quad \text{soit } \underline{k = k_2 K_1}.$$

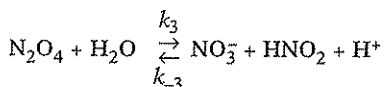
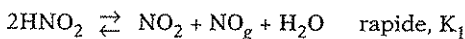
Remarque : on ne peut pas appliquer le principe de stationnarité à HClO et HIO car les concentrations de ces deux acides peuvent être importantes (cela dépend du pH).

8. Dismutation de l'acide nitreux

On étudie la vitesse de la réaction de dismutation de l'acide nitreux :



Cette réaction a lieu en phase aqueuse, seul NO est gazeux. On propose le mécanisme :



◆ Dans ce cas également, la vitesse ne peut être définie que par une espèce (réagissante ou formée) intervenant dans la 3^e réaction :

$$v = \frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}_4] - k_{-3}[\text{NO}_3^-][\text{HNO}_2][\text{H}^+].$$

Traduisons les deux équilibres :

$$K_1 = \frac{[\text{NO}_2]P_{\text{NO}}}{[\text{HNO}_2]^2} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}, \quad P_{\text{NO}} \text{ étant exprimé en bar.}$$

On calcule $[\text{N}_2\text{O}_4] = K_2[\text{NO}_2]^2 = K_1^2 K_2 \frac{[\text{HNO}_2]^4}{P_{\text{NO}}^2}$, soit :

$$v = k_3 K_1^2 K_2 \frac{[\text{HNO}_2]^4}{P_{\text{NO}}^2} - k_{-3}[\text{NO}_3^-][\text{HNO}_2][\text{H}^+].$$

Cette réaction n'a pas d'ordre.

Lorsque l'équilibre de dismutation est établi, $v = 0$ et :

$$k_3 k_1^2 k_2 \frac{[\text{HNO}_2]^4}{P_{\text{NO}}^2} = k_{-3} [\text{NO}_3^-] [\text{HNO}_2] [\text{H}^+]$$

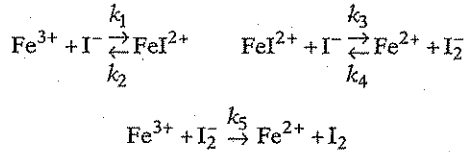
On retrouve l'expression de la constante d'équilibre K de la réaction de dismutation :

$$K = \frac{[\text{NO}_3^-] P_{\text{NO}}^2 [\text{H}^+]}{[\text{HNO}_2]^3} = \frac{k_3 k_1^2 k_2}{k_{-3}}$$

9. Oxydation de I^- par Fe^{3+}

On étudie la réaction $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{I}_2$.

On propose, pour interpréter les résultats expérimentaux, le mécanisme réactionnel suivant :



FeI^{2+} et I_2^- sont des structures intermédiaires très réactives.

En admettant que $k_3[\text{I}^-] \ll k_2$, établir l'expression théorique de la vitesse de la réaction.

♦ La vitesse v sera définie à partir de l'espèce chimique qui intervient le moins souvent dans le mécanisme réactionnel, à savoir I_2 :

$$v = 2 \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = 2k_5 [\text{Fe}^{3+}] [\text{I}_2^-]$$

Appliquons le principe A.E.Q.S. aux deux intermédiaires réactionnels :

$$\frac{d[\text{FeI}^{2+}]}{dt} = k_1 [\text{Fe}^{3+}] [\text{I}^-] - k_2 [\text{FeI}^{2+}] - k_3 [\text{FeI}^{2+}] [\text{I}^-] + k_4 [\text{Fe}^{2+}] [\text{I}_2^-] = 0$$

$$\frac{d[\text{I}_2^-]}{dt} = k_3 [\text{FeI}^{2+}] [\text{I}^-] - k_4 [\text{Fe}^{2+}] [\text{I}_2^-] - k_5 [\text{Fe}^{3+}] [\text{I}_2^-] = 0.$$

On établit :

$$[\text{I}_2^-] = \frac{k_3 [\text{I}^-] [\text{FeI}^{2+}]}{k_4 [\text{Fe}^{2+}] + k_5 [\text{Fe}^{3+}]} = \frac{k_1 k_3 [\text{Fe}^{3+}] [\text{I}^-]^2}{k_3 k_5 [\text{Fe}^{3+}] [\text{I}^-] + k_2 k_4 [\text{Fe}^{2+}] + k_2 k_5 [\text{Fe}^{3+}]}$$

L'expression de v s'écrit :

$$v = 2 \frac{k_1 k_3}{k_2} \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{I}^-]^2}{1 + \frac{k_4}{k_5} \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} + \frac{k_3 [\text{I}^-]}{k_2}}$$

Si l'on admet que $k_3[I^-] \ll k_2$ et en posant $k = 2 \frac{k_1 k_3}{k_2}$ et $k' = \frac{k_4}{k_5}$, l'expression de

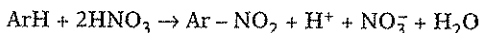
v devient :

$$v = \frac{k [Fe^{3+}] [I^-]^2}{1 + k' \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}}$$

Cette réaction complexe n'a pas d'ordre.

• Mécanisme de substitution électrophile — TR Strasbourg

La mononitration des composés aromatiques par l'acide nitrique fumant est une réaction complexe. Les études cinétiques ont montré que la vitesse de la réaction peut prendre une forme différente suivant la réactivité du composé aromatique, qu'on représentera par ArH :



a) Pour les plus réactifs, la vitesse est indépendante de la concentration en composé aromatique : elle est de la forme :

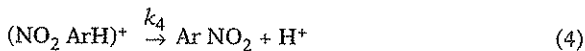
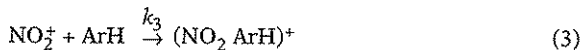
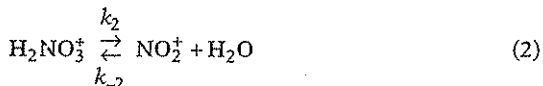
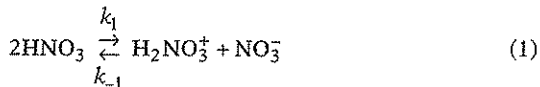
$$v = k \frac{[HNO_3]^2}{[NO_3^-]}$$

b) Pour les composés moins réactifs, la vitesse de la réaction est de la forme :

$$v' = k' \frac{[HNO_3]^2 [ArH]}{[NO_3^-] [H_2O]}$$

dans laquelle [ArH] représente la concentration en composé aromatique.

Pour interpréter ce résultat, on admet le mécanisme suivant :



La réaction réversible (1) est très rapide, l'équilibre correspondant est donc toujours atteint. La formation de NO_2^+ par la réaction (2) est beaucoup plus lente. La réaction (4) est plus facile que la réaction (3).

1) Montrer que les données précédentes sont incompatibles avec l'hypothèse de l'état stationnaire appliquée à $H_2NO_3^+$.

2) Dédire du mécanisme ci-dessus l'expression la plus générale de la vitesse de la réaction de nitration en fonction des concentrations analytiques et des constantes de vitesse des réactions élémentaires.

3) Retrouver les deux lois de vitesse expérimentales données en a) et b). Exprimer k et k' en fonction des constantes de vitesse des réactions élémentaires.

◆ 1) L'équilibre est rapide, et la valeur de $[H_2NO_3^+]$ peut être notable et ne correspond pas à l'application de l'A.E.Q.S. (formation difficile et disparition facile $\Rightarrow [I_R]$ doit être faible ; I_R n'apparaît pas dans le bilan de matière).

2) On choisit pour la vitesse de la réaction de nitration :

$$v = -\frac{d[ArH]}{dt} = k_3[NO_2^+][ArH]$$

car elle fait appel à l' I_R NO_2^+ qui intervient le moins loin possible dans le mécanisme réactionnel.

En appliquant l'A.E.Q.S. à NO_2^+ , il vient :

$$\frac{d[NO_2^+]}{dt} = k_2[H_2NO_3^+] - k_{-2}[NO_2^+][H_2O] - k_3[NO_2^+][ArH] = 0,$$

$$\text{soit } [NO_2^+] = \frac{k_2[H_2NO_3^+]}{k_{-2}[H_2O] + k_3[ArH]}.$$

On déduit $[H_2NO_3^+]$ de la constante d'équilibre de (1) :

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[H_2NO_3^+][NO_3^-]}{[HNO_3]^2}, \text{ soit :}$$

$$v = \frac{k_1 k_2 k_3 [ArH] [HNO_3]^2}{k_{-1} [NO_3^-] (k_{-2} [H_2O] + k_3 [ArH])}$$

3) On s'intéresse désormais aux deux cas particuliers :

a) ArH très réactif : $k_3[ArH] \gg k_{-2}[H_2O]$.

$$v \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[HNO_3]^2}{[NO_3^-]}.$$

On retrouve la loi expérimentale avec $k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$, l'interprétation étant que (2) est l'étape limitante.

b) ArH peu réactif : $k_3[ArH] \ll k_{-2}[H_2O]$.

$$v \approx \frac{k_1 k_2 k_3 [ArH] [HNO_3]^2}{k_{-1} k_{-2} [NO_3^-] [H_2O]}.$$

On retrouve la 2^{de} loi expérimentale avec $k' = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2}}$, l'étape limitante étant la (3).

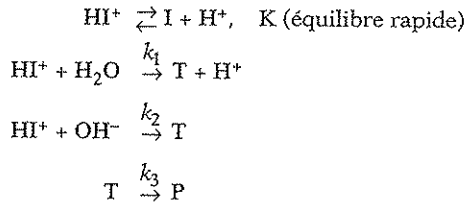
UN EXEMPLE DE CATALYSE

10. Hydrolyse d'une imine

On étudie la vitesse d'hydrolyse d'une imine I :

$I + H_2O \rightarrow P$, P étant les produits de la réaction (cétone + amine).

On propose le mécanisme réactionnel :



T étant un intermédiaire réactionnel.

a) Établir l'expression de la vitesse d'hydrolyse.

b) L'expérience montre que $v = k([I] + [HI^+])$. Établir l'expression de k en fonction de $[H^+] = h$ et des différentes constantes.

c) On donne : $k_1 = 16,8 \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 2 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$ et $pK = 5,4$. Étudier et tracer $\log k = f(\text{pH})$.

◆ a) Le plus simple est de définir la vitesse par rapport à P soit :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_3[T].$$

On applique le principe de Bodenstein à T :

$$\frac{d[T]}{dt} = k_1[HI^+] + k_2[HI^+][OH^-] - k_3[T] = 0$$

On déduit $v = (k_1 + k_2[OH^-])[HI^+]$.

b) Comme $v = k([I] + [HI^+])$ on peut écrire :

$$k([I] + [HI^+]) = (k_1 + k_2[OH^-])[HI^+].$$

Traduisons la loi d'action de masse de l'équilibre rapide :

$$K = \frac{[I][H^+]}{[HI^+]} \quad (K \text{ est la constante d'acidité de } HI^+)$$

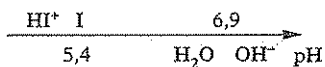
On peut transformer l'expression de k et l'on obtient :

$$k = \frac{k_1 + k_2[OH^-]}{1 + \frac{K}{h}} \quad \text{avec } [OH^-] = \frac{k_e}{h} \text{ et } h = [H^+].$$

c) Au numérateur de k , on obtient deux termes *cinétiques*, k_1 et $k_2[OH^-]$, relatifs à la nucléophilie de H_2O (k_1) et OH^- (k_2) : les deux pouvoirs nucléophiles de H_2O et OH^- sont égaux si $k_1 = k_2[OH^-] \rightarrow \text{pH} = 6,9$.

Au dénominateur de k , on obtient deux termes *thermodynamiques* traduisant les D.P. de HI^+ ($\text{pH} < \text{pK}$) et I ($\text{pH} > \text{pK}$).

On peut donc établir un DP généralisé (espèces thermodynamiques et cinétiques) :



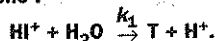
On en déduit facilement k selon le domaine de pH :

- $\text{pH} \leq 5,4$ $k = k_1$ et $\log k = 1,2$
- $5,4 \leq \text{pH} \leq 6,9$ $k = \frac{k_1 h}{K}$ et $\log k = 6,6 - \text{pH} \begin{cases} 1,2 \\ -0,3 \end{cases}$
- $\text{pH} \geq 6,9$ $k = \frac{k_2 [\text{OH}^-] h}{K} = \frac{k_2 K_e}{K}$ et $\log k = -0,3$.

Le tracé du graphe (Fig. 3) ne pose aucune difficulté :

On constate que c'est en milieu acide que la vitesse est la plus grande avec $k = k_1$.

L'étape limitante s'écrit donc :



Partant de l'imine I , celle-ci s'est protonée en HI^+ (activation du substrat) ;

H^+ est ensuite régénéré par l'étape limitante : ainsi H^+ n'est pas consommé mais intervient dans le mécanisme réactionnel \rightarrow c'est le propre d'un *catalyseur*.

En milieu basique, l'étape limitante est $\text{HI}^+ + \text{OH}^- \xrightarrow{k_2} \text{T}$ ($k = k_2 [\text{OH}^-]$) mais la vitesse est faible (malgré la meilleure nucléophilie de OH^- par rapport à H_2O) car HI^+ est une espèce ultraminoritaire.

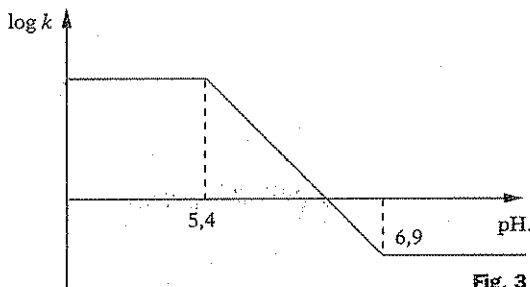


Fig. 3

PROBLÈMES DE SYNTHÈSE

Se reporter chapitre 15, problèmes III et IV.

La catalyse

*La catalyse homogène
La catalyse hétérogène
La catalyse enzymatique*

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. La catalyse homogène

⊙ **Catalyseur** : il accélère une réaction thermodynamiquement possible sans modifier l'état d'équilibre et sans apparaître dans l'équation bilan.

⊙ **Caractères généraux de la catalyse homogène** :

- réactifs, produits + catalyseur = *système monophasé*,
- le catalyseur modifie le chemin réactionnel (formation de nouveaux I_R) et *abaisse la barrière d'activation* → mécanismes *par stades*,
- le catalyseur de la réaction sens $\xrightarrow{1}$ est aussi catalyseur de la réaction sens $\xleftarrow{2}$ (*microréversibilité*),
- le catalyseur est *régénéré* (petite quantité suffisante),
- la réaction admet souvent un *ordre/catalyseur* (si $[C]^\alpha$, effet catalytique $^\alpha$),
- certains catalyseurs sont *sélectifs* (choix d'une réaction entre deux réactions compétitives).

⊙ **Exemples** (surtout en solution) :

- *catalyse acidobasique*

Elle peut être spécifique (H^+ ou OH^-) ou généralisée (tout couple AH/A^- présent en solution).

– catalyse redox

Elle met en jeu un couple Ox/Red de E^0 intermédiaire entre ceux des deux couples de la réaction à catalyser.

– autocatalyse

L'un des produits de la réaction joue le rôle de catalyseur.

2. La catalyse hétérogène

• Différences avec catalyse homogène :

– système le plus classique = réaction entre fluides au contact d'un catalyseur solide ($\varphi = 2$),

– activation du catalyseur non plus liée à sa concentration mais à sa surface,

– extrême division du catalyseur (poudre, grains, grille...),

– forte sélectivité des catalyseurs solides,

– vieillissement du catalyseur par empoisonnement progressif de sa surface active.

• Les phénomènes d'adsorption fluide-solide :

– adsorption : fixation des molécules réactifs au niveau des sites actifs du catalyseur.

– physisorption : adsorption avec interactions fluide-solide faibles (interaction électrostatique de type Van der Waals) → la réactivité est peu modifiée.

– chimisorption : véritable liaison chimique entre molécule adsorbée et catalyseur, et fort abaissement de la barrière d'activation

→ mécanisme de catalyse hétérogène :

(1) diffusion réactifs R vers catalyseur (sites s),

(2) chimisorption dissociative des réactifs (exemple : $H_2 + 2s \rightarrow 2s-H$),

(3) réaction entre espèces adsorbées

(4) désorption des produits : $s-P \rightarrow P + s$,

(5) diffusion produits P loin de la surface,

→ étapes limitantes (2) ou (3).

• Exemples :

– catalyseurs acidobasiques

Ce sont des solides isolants (pas d' e^- mobiles), souvent activés par un promoteur (créant des sites acides, pouvant céder un H^+ , ou basiques, pouvant capter un H^+).

Citons : Al_2O_3 , SiO_2 ...

– catalyseurs redox

Ce sont des solides conducteurs ou semi-conducteurs (e^- mobiles) pouvant coupler leurs e^- mobiles avec ceux des molécules adsorbées.

Citons : métaux (Fe, Ni, Zn, Pt) et oxydes métalliques, (Fe_3O_4 , ZnO ,...).

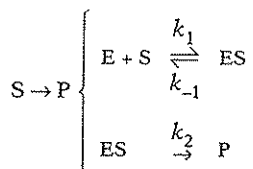
3. La catalyse enzymatique

• Enzyme : macromolécule de type protéine (enchaînement d'acides aminés $R-CH-CO_2H$) catalysant les processus biologiques.



• **Extrême sélectivité** : elle s'explique par la formation d'un I_R enzyme-substrat (que les biochimistes appellent un complexe), le substrat se logeant dans le site actif de la protéine.

• **Cinétique de Michaelis** : (large excès de substrat S/enzyme E)



L'A.E.Q.S. (appliqué à ES) et le bilan de matière (sur $[E]_0$) conduisent à :

$$v = \frac{k_2 [E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]}}, \quad \text{avec} \quad \boxed{K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}}$$

On détermine graphiquement la constante de Michaelis K_M :

- tracé de $v = f([S])$ et lecture pour $\frac{v_{\max}}{2}$, avec $v_{\max} = k_2 [E]_0$.

- tracé de $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{[S]}\right)$ et lecture pour $\frac{1}{v} = 0$.

b

BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• **Catalyse homogène**

1. Une réaction thermodynamiquement impossible peut se produire en présence d'un catalyseur spécifique.

.....

2. Pour la réaction $R \rightarrow P$, ainsi catalysée $R + C \rightleftharpoons RC$, puis $RC \rightarrow P + C$, la réaction est d'ordre $1/C$.

.....

3. Soit l'estérification : $CH_3COOH + EtOH \rightleftharpoons CH_3COOEt + H_2O$. On réalise usuellement la réaction vers $100^\circ C$, en présence d'acide sulfurique. Il s'agit d'une catalyse acide généralisée.

.....

4. L'inverse de l'estérification est l'hydrolyse. C'est un exemple d'autocatalyse.

.....

• **Catalyse hétérogène**

5. La physisorption se fait à haute T tandis que la chimisorption se fait à basse T.

.....

6. La surface de catalyseur occupée par les molécules de fluide croît avec la pression.

.....

7. L'hydrogénation d'un alcène sur platine est un exemple de catalyse hétérogène acidobasique.

.....

° Catalyse enzymatique

8. Un complexe enzyme-substrat est un complexe activé ou état de transition T.

.....

9. La constante de Michaelis est caractéristique d'un couple enzyme-substrat.

.....

10. La constante de Michaelis est une grandeur sans dimension, car rapport de constantes de vitesse.

.....

▼ Réponses

1. *Non*, un catalyseur ne peut qu'accélérer une réaction possible thermodynamiquement.

2. *Oui*, d'après l'A.E.Q.S. appliqué à l' I_R , ici RC.

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[RC] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [R][C].$$

3. *Non*, il s'agit d'une catalyse acide spécifique H^+ .

4. *Oui*, à défaut de H^+ initial, c'est l'acide CH_3COOH qui catalyse la réaction.

5. *Non*, c'est l'inverse, car physisorption = liaisons faibles, donc faible énergie et chimisorption = liaisons fortes, donc barrière d'activation élevée.

6. *Oui*, puisque le nombre de collisions réactifs-sites augmente.

7. *Non*, catalyse hétérogène rédox (e^- mobiles).

8. *Non*, c'est un intermédiaire réactionnel (minimum relatif de E_p).

9. *Oui*, ce qui illustre la forte sélectivité de la catalyse enzymatique.

10. *Non*, K_M a les dimensions d'une concentration (mol L^{-1}), puisque

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$



EXERCICES ET PROBLÈMES

LA CATALYSE HOMOGÈNE

• Catalyse homogène en phase gazeuse

La réaction de décomposition de l'ozone en dioxygène : $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ est catalysée par le dichlore Cl_2 .



Établir l'expression théorique v_t de la vitesse de cette réaction.

L'expérience établit que $v_e = k[\text{O}_3]^{3/2}[\text{Cl}_2]^{1/2}$. Comparer l'expression expérimentale v_e avec l'expression théorique v_t . Que peut-on en déduire ?

◆ Remarquons que le mécanisme proposé est incomplet, car ClO se formant dans la première réaction n'est pas consommé par une autre réaction.

La vitesse v_t est définie par : $v_t = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt}$.

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{O}_3][\text{Cl}_2] + k_2[\text{O}_3][\text{ClO}_2] + k_3[\text{O}_3][\text{ClO}_3]$$

Le principe de Bodenstein peut être appliqué aux intermédiaires réactionnels ClO_2 et ClO_3 :

$$\frac{d[\text{ClO}_2]}{dt} = k_1[\text{O}_3][\text{Cl}_2] - k_2[\text{O}_3][\text{ClO}_2] + k_3[\text{O}_3][\text{ClO}_3] = 0.$$

$$\frac{d[\text{ClO}_3]}{dt} = k_2[\text{O}_3][\text{ClO}_2] - k_3[\text{O}_3][\text{ClO}_3] - 2k_4[\text{ClO}_3]^2 = 0.$$

En faisant la somme de ces deux expressions, on obtient :

$$[\text{ClO}_3] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{O}_3]^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Par ailleurs, $k_2[\text{O}_3][\text{ClO}_2] = k_1[\text{O}_3][\text{Cl}_2] + k_3[\text{O}_3][\text{ClO}_3] \Rightarrow v_t = k_1[\text{O}_3][\text{Cl}_2] + k_3[\text{O}_3][\text{ClO}_3]$.

$$v_t = k_1[\text{O}_3][\text{Cl}_2] + k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{O}_3]^{3/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Cette réaction n'a pas d'ordre. Pour retrouver l'expression expérimentale

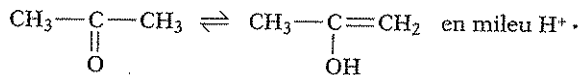
$v_e = k[\text{O}_3]^{3/2}[\text{Cl}_2]^{1/2}$, il faut que :

$$k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{O}_3]^{3/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} \gg k_1[\text{O}_3][\text{Cl}_2] \text{ c'est-à-dire que :}$$

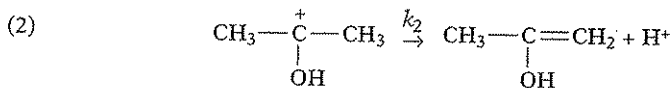
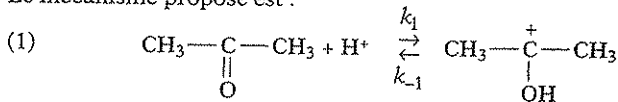
$k_3[\text{O}_3][\text{ClO}_3] \gg k_1[\text{O}_3][\text{Cl}_2]$, autrement dit la première réaction (k_1) est lente. On constate que l'ordre par rapport au catalyseur est $\frac{1}{2}$.

• Catalyse homogène acidobasique

On étudie la cinétique de tautomérie cétone \rightleftharpoons énol :



Le mécanisme proposé est :



a) Justifier que H^+ est un catalyseur, et trouver la loi de vitesse dans le cas général, puis dans le cas où (2) est limitante par rapport à (1) (équilibre rapide).

b) Tracer le profil énergétique $E_p = f(\text{C.R.})$ dans ce 2^e cas.

♦ a) On constate que H^+ n'intervient pas dans l'équation bilan : il est consommé par (1) puis régénéré par (2).

• Définissons la vitesse par rapport à l'énol, $v = \frac{d[\text{énol}]}{dt} = k_2[I]$, I étant l'intermédiaire réactionnel $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}(\text{OH})-\text{CH}_3$

Appliquons le principe A.E.Q.S. à I :

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[\text{cétone}][\text{H}^+] - k_{-1}[I] - k_2[I] = 0 \text{ d'où :}$$

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{cétone}][\text{H}^+].$$

• Si (1) est un équilibre rapide :

$$K_1 = \frac{[\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}(\text{OH})-\text{CH}_3]}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}^+]}$$

On obtient alors :

$$v = k_2[I] = \frac{k_2 K_1 [\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}^+]}{1 + \frac{k_2}{k_{-1}}}$$

Remarque : comme $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$, le 2nd cas correspond à $k_2 \ll k_{-1}$.

On trouve un ordre un par rapport au catalyseur.

b) Une cétone étant en général plus stable que son énol, on peut postuler un profil énergétique $E_p = f(\text{C.R.})$ du type ci-contre (Fig. 1) :

$$E_{A_2} \gg E_{A_{(-2)}}$$

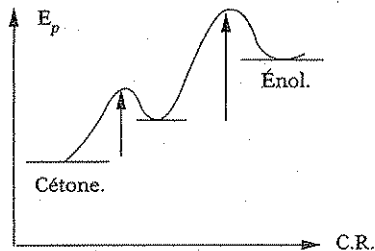
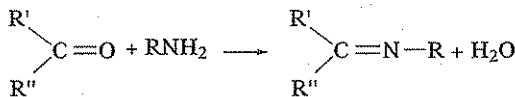


Fig. 1

• Optimum de pH

On considère la catalyse acide (entre pH = 0 et pH = 7) de la réaction dans l'eau de l'amine $\text{R}-\text{NH}_2$ sur le composé carbonylé $\text{R}'-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''$:



a) On fait l'hypothèse que, dans les limites de pH indiquées, la réaction d'addition entre l'amine et l'acide conjugué du composé carbonylé est la réaction limitante (constante de vitesse k_2). Les réactifs sont introduits à la concentration 1 mol L⁻¹. Les diverses concentrations seront notées :

$$[\text{R}'-\text{CO}-\text{R}''] = [\text{A}] \quad [\text{R}'-\overset{+}{\text{C}}\text{OH}-\text{R}''] = [\text{AH}]$$

$$[\text{RNH}_2] = [\text{B}] \quad [\text{RNH}_3^+] = [\text{BH}] \quad [\text{H}^+] = h.$$

Les pK_A des deux couples acidobasiques valent :

$pK_1 = 0$ pour le couple HA/A et $pK_2 = 4$ pour le couple BH/B.

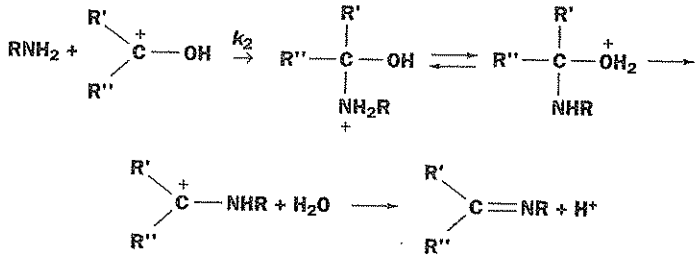
Montrer que l'hypothèse faite implique que la vitesse initiale de la réaction passe par un maximum en fonction du pH.

b) Quel est le pH de ce maximum ?

c) À ce pH, la réaction est combien de fois plus rapide qu'à pH = 0 ? qu'à pH = 7 ?

a) L'étape limitante étant la réaction entre RNH_2 et $\begin{matrix} R' \\ | \\ C^+ - OH \\ | \\ R'' \end{matrix}$, la vitesse de la réaction s'écrit : $v = k_2[B][AH]$.

Le mécanisme réactionnel (donné en complément) est le suivant (RNH_2 est le réactif nucléophile) :



Toutes les réactions acidobasiques sont très rapides. On constate que H^+ joue le rôle d'un catalyseur.

Écrivons les équations de conservation, au temps $t = 0$, de la cétone et de l'amine :

$$[A] + [HA] = 1 \text{ et } [B] + [BH] = 1.$$

Par ailleurs,

$$K_1 = \frac{[A]h}{[AH]} \text{ et } K_2 = \frac{[B]h}{[BH]}.$$

On calcule :

$$[HA] = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{h}} \text{ et } [B] = \frac{1}{1 + \frac{h}{K_2}}$$

La vitesse initiale v_0 de la réaction a pour valeur :

$$v_0 = \frac{k_2}{\left(1 + \frac{h}{K_2}\right) \left(1 + \frac{K_1}{h}\right)} = \frac{k_2}{1 + \frac{K_1}{K_2} + \frac{h}{K_2} + \frac{K_1}{h}}$$

v_0 sera maximal si $\frac{h}{K_2} + \frac{K_1}{h}$ est minimal soit $\frac{1}{K_2} - \frac{K_1}{h^2} = 0$.

b) Le pH correspondant au maximum de v_0 est donné par :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 2,0.$$

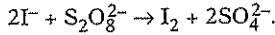
c) Notons $v(0)$, $v(2)$ et $v(7)$ les vitesses initiales pour pH = 0, 2 et 7. On établit facilement :

$$\frac{v(2)}{v(0)} = 1,96 \text{ et } \frac{v(2)}{v(7)} = 1\,000.$$

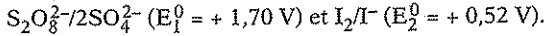
On voit sur cet exemple toute l'importance de la valeur du pH sur certaines réactions de chimie organique.

• **Catalyse homogène rédox**

Soit l'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$:



a) Placer sur une échelle de potentiel rédox les couples



Justifier que les ions ferreux Fe^{2+} jouent le rôle de catalyseur : couple Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E_3^0 = +0,77 \text{ V}$). Ecrire le mécanisme de la catalyse.

b) À $t = 0$, on mélange 0,5 L de I^- 0,4 mol L^{-1} et 0,5 L de $S_2O_8^{2-}$ 0,2 mol L^{-1} , auquel on ajoute quelques gouttes de sulfate ferreux. On obtient par dosage de I_2 formé :

t (min)	0	2,5	5	10	15	20	30
$[I_2]$ mol L^{-1}	0	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$4,65 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$7,27 \cdot 10^{-2}$	$9,12 \cdot 10^{-2}$

Déterminer le temps de demi-réaction.

◆ a) Les ions ferreux interviennent dans le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} dont le potentiel standard E_3^0 est intermédiaire entre E_1^0 et E_2^0 (Fig. 2).

Le mécanisme de la catalyse s'en déduit aisément :

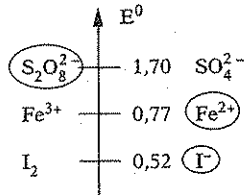
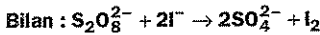
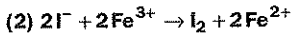
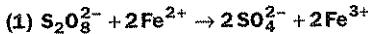


Fig. 2

b) Il suffit de tracer $[I_2]$ en fonction de t (Fig. 3). Les réactifs sont utilisés en quantités stœchiométriques :

0,2 mol de I^- pour 0,1 mol de $S_2O_8^{2-}$ dans 1 L. Le temps de demi-réaction est donc indépendant du

réactif. On lit, pour $\xi = \frac{0,1}{2}$ mol, la valeur :

$$[I_2] = \frac{\xi}{V} = 0,05 \text{ mol } L^{-1} \Rightarrow t_{1/2} = 11 \text{ min.}$$

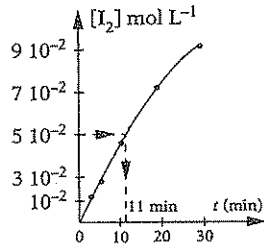


Fig. 3

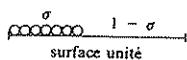
CATALYSE HÉTÉROGÈNE

• **Modèle monocouche de Langmuir**

Soit la réaction $A \rightleftharpoons A_{ads}$ s'effectuant au contact d'un catalyseur solide et vérifiant les hypothèses suivantes :

- réaction à température constante,
- tous les sites d'adsorption ont même activité catalytique,

- la surface de contact solide-gaz est plane,
- toute portion de surface à un instant donné est soit libre, soit recouverte par une couche monomoléculaire gazeuse.



On appelle σ la fraction de surface unitaire occupée (Fig. 4).

Fig. 4

- il n'y a pas d'interaction entre deux molécules adsorbées voisines.

a) En traduisant le fait que la vitesse d'adsorption doit être proportionnelle à la quantité de A libre (caractérisée par la pression P), et à la surface libre, tandis que la vitesse de désorption doit être proportionnelle à la surface occupée, déterminer la vitesse de la réaction. Dédurre la valeur de σ à l'équilibre en fonction (P, k_{ads} , k_{des}).

b) Si on appelle m la masse de gaz adsorbée par unité de surface, montrer que m tend vers une limite m_0 quand P devient très grande, ce qui correspond à la saturation de la surface.

Tracer $\frac{m}{m_0}$ en fonction de P.

♦ a) $v_{ads} = k_{ads} P (1 - \sigma)$ probabilité de rencontre de A (rôle de P) avec la surface libre $(1 - \sigma)$.

$v_{des} = k_{des} \sigma$ proportionnelle à la surface occupée par A.

$$v = v_{ads} - v_{des} = k_{ads} P (1 - \sigma) - k_{des} \sigma.$$

Lorsque l'équilibre est atteint à T et P fixées :

$$v = 0 \Rightarrow \sigma = \frac{k_{ads} P}{k_{ads} P + k_{des}}. \text{ On pose : } a = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$$

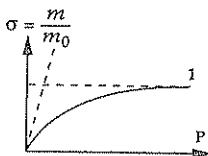
$$\sigma = \frac{aP}{1 + aP}$$

b) À t , seule σ est occupée ce qui correspond à m , pour une pression P.

Si $P \rightarrow \infty$, $\sigma \rightarrow 1$ ce qui correspond à m_0 (monocouche saturée). Par règle de

proportionnalité $\frac{\sigma}{1} = \frac{m}{m_0}$:

$$\sigma = \frac{m}{m_0} = \frac{aP}{1 + aP} \quad (\text{Fig. 5})$$



si $aP \ll 1$ $\frac{m}{m_0} \simeq aP$ droite passant par l'origine

si $aP \gg 1$ $\frac{m}{m_0} \simeq 1$ asymptote horizontale.

Fig. 5

• Déshydrogénation du cyclohexane

Soit la réaction : $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$, réalisée en faisant passer le cyclohexane sur du nickel, entraîné par un courant de dihydrogène. On notera C le cyclohexane (C_6H_{12}) et B le benzène (C_6H_6).

a) Si l'on suppose l'adsorption de B négligeable, exprimer l'équilibre d'adsorption et de désorption de C à la surface du catalyseur selon le modèle de Langmuir.

On admet que H_2 s'adsorbe sur des sites différents.

b) Donner l'expression de la vitesse de réaction en fonction de la pression partielle P_C .

c) En faisant varier les pressions partielles, on trouve que la masse de C_6H_{12} déshydrogéné par heure est, en régime stationnaire, à $310^\circ C$:

P_C (Pression partielle en mm Hg)	Masse (en g) déshydrogénée par heure
200	0,20
400	0,30

Évaluer la constante d'équilibre d'adsorption et de désorption de C_6H_{12} et, à un facteur près, la constante de vitesse de déshydrogénation.

◆ a) La fraction σ de surface occupée (ou chimisorbée par C) s'exprime par :

$$\sigma_C = \frac{a_C P_C}{1 + a_C P_C}, \text{ avec } a_C = \left(\frac{k_{ads}}{k_{des}} \right)_C \text{ et } P_C \text{ pression partielle.}$$

(se reporter à l'exercice précédent pour justification).

b) On peut définir la vitesse par :

$$v = -\frac{d[C]}{dt} \text{ ou simplement par } v = -\frac{dP_C}{dt}.$$

L'hypothèse la plus simple suppose la proportionnalité de v avec la quantité chimisorbée :

$$v = k \sigma_C = \frac{k a_C P_C}{1 + a_C P_C + a_H P_H + a_B P_B} = \frac{k a_C P_C}{1 + a_C P_C}$$

sites différents négligeable

c) En gardant une vitesse en $g h^{-1}$, il vient :

$$0,20 = k \frac{200 a_C}{1 + 200 a_C} \text{ et } 0,30 = k \frac{400 a_C}{1 + 400 a_C}.$$

Du rapport membre à membre, on déduit :

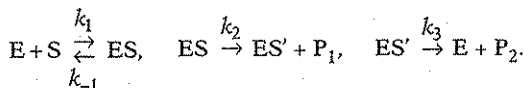
$$a_C = \left(\frac{k_{ads}}{k_{des}} \right)_C = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg}^{-1},$$

puis $k = 0,6 \text{ g h}^{-1}$.

CATALYSE ENZYMATIQUE

• Catalyse enzymatique à deux produits

Un substrat S donne deux produits P_1 ou P_2 selon :



Montrer que, comme le processus simple, ce mécanisme obéit à une loi de vitesse du type :

$$v = \frac{A[E]_0}{B + [S]} \quad \text{où } A \text{ et } B \text{ sont à déterminer.}$$

◆ Nous allons utiliser :

• Le bilan de matière en enzyme :

$$(1) \quad [E]_0 = [E] + [ES] + [ES'].$$

• L'expression de la vitesse globale :

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES]$$

• L'A.E.Q.S. pour les deux intermédiaires réactionnels :

$$(2) \quad \frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] \Rightarrow v = k_2[ES]$$

$$(3) \quad \frac{d[ES']}{dt} = 0 = k_2[ES] - k_3[ES'] \Rightarrow [ES'] = \frac{k_2}{k_3}[ES].$$

Il nous reste donc à exprimer $[ES]$ en fonction de $[S]$, $[E]_0$ et des constantes.

D'après (1) et (2), il vient :

$$0 = k_1 \left([E]_0 - [ES] \left(1 + \frac{k_2}{k_3} \right) \right) [S] - (k_{-1} + k_2) [ES],$$

$$\text{soit } v = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{k_2}{k_3} + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1[S]}}.$$

En le mettant sous la forme souhaitée par l'énoncé :

$$v = \frac{\frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} [E]_0}{1 + \frac{k_3}{k_2 + k_3} \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 [S]}} = \frac{A[E]_0}{1 + \frac{B}{[S]}}.$$

On détermine A et B ainsi ; tracé de $v = f([S])$.

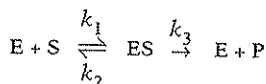
- si $[S] \rightarrow \infty$, $v \rightarrow v_{\max} = A [E]_0$.

- si $v = \frac{v_{\max}}{2}$, alors $[S] = B$.

• Déphosphorylation de l'ATP ——— GÉOLOGIE NANCY 88

a) Cinétique à un complexe enzyme-substrat.

On considère le schéma classique d'étude d'une cinétique enzymatique *in vitro*. Si le substrat est noté S et l'enzyme E, on a à l'instant $t = 0$, $[S]_0 \gg [E]_0$. On propose le mécanisme suivant, valable au début de la réaction :



ES est le complexe enzyme-substrat et P le produit de la réaction.

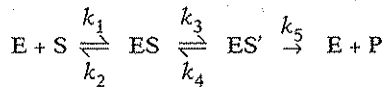
Au bout d'un temps très court la vitesse de réaction $r = d[P]/dt$ devient constante. Montrer que l'on peut alors appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire à ES et que r peut s'écrire :

$$r = \frac{V}{1 + \frac{K}{[S]_0}}$$

Exprimer V et la constante de Michaelis K en fonction de k_1, k_2, k_3 et $[E]_0$.

b) Cinétique à deux complexes enzyme-substrat successifs.

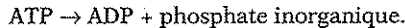
On considère une cinétique enzymatique dont le mécanisme est le suivant :



Montrer que si l'on peut appliquer le principe de l'état stationnaire à ES et à ES', la vitesse $r = d[P]/dt$ s'exprime par une expression identique à la précédente et exprimer K et V en fonction de k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 et $[E]_0$. Les conditions initiales sont les mêmes que dans la question précédente.

c) Étude d'un exemple.

On considère la déphosphorylation de l'ATP par l'enzyme myosine :



À 25 °C et pH = 7, on obtient les résultats suivants :

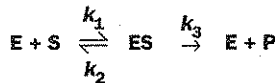
r	0,067	0,095	0,119	0,149	0,185	0,191	0,195
$[ATP]_0$	7,5	12,5	20,0	32,5	62,5	155,0	320,0

r est donnée en $\mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

$[ATP]_0$ est en $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Calculer la constante de Michaelis K.

◆ **a) Cinétique à un complexe enzyme-substrat :**



• Par définition : $r = + \frac{dP}{dt} = k_3[ES]$

ES est un intermédiaire réactionnel, et d'après le principe de Bodenstein :

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1[E][S] - (k_2 + k_3)[ES].$$

• Comme le substrat est en large excès, et que l'on se place au début de la réaction :

$$\begin{cases} [S] \approx [S]_0 \\ [E]_0 = [E] + [ES] \Rightarrow [E] = [E]_0 - [ES]. \end{cases}$$

On déduit : $k_1 ([E]_0 - [ES]) [S]_0 - (k_2 + k_3) [ES] = 0$,

$$[ES] = \frac{k_1 [E]_0 [S]_0}{k_1 [S]_0 + k_2 + k_3} \Rightarrow [ES] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{k_2 + k_3}{k_1 [S]_0}}$$

Soit :

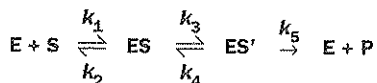
$$r = \frac{k_3 [E]_0}{1 + \frac{k_2 + k_3}{k_1 [S]_0}} = \frac{V}{1 + \frac{K}{[S]_0}}$$

avec :

$$K = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \text{ constante de Michaelis,}$$

et $V = k_3 [E]_0$ vitesse maximale (lorsque $[S]_0 \gg K$).

b) Cinétique à deux complexes enzyme-substrat successifs :



• Principe de l'état stationnaire :

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [E][S] + k_4 [ES'] - (k_2 + k_3) [ES] = 0$$

$$\frac{d[ES']}{dt} = k_3 [ES] - (k_4 + k_5) [ES'] = 0 \Rightarrow [ES] = \frac{k_4 + k_5}{k_3} [ES']$$

• Comme précédemment :

$$\begin{cases} [S] \simeq [S]_0 \\ [E] = [E]_0 - [ES] - [ES'] = [E]_0 - [ES'] \left(1 + \frac{k_4 + k_5}{k_3} \right) \end{cases}$$

En reportant les expressions de $[E]$ et $[ES]$:

$$k_1 \left([E]_0 - [ES'] \frac{k_3 + k_4 + k_5}{k_3} \right) [S]_0 + [ES'] \left(k_4 - (k_2 + k_3) \frac{k_4 + k_5}{k_3} \right) = 0,$$

$$\Rightarrow [ES'] = \frac{k_3 k_1 [E]_0 [S]_0}{k_1 (k_3 + k_4 + k_5) [S]_0 + k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5}$$

$r' = \frac{d[P]}{dt} = k_5 [ES']$ s'exprime, en divisant par $k_1 (k_3 + k_4 + k_5) [S]_0$

par :

$$r' = \frac{\frac{k_5 k_3 [E]_0}{k_3 + k_4 + k_5}}{1 + \frac{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5}{k_1 (k_3 + k_4 + k_5) [S]_0}} = \frac{V'}{1 + \frac{K'}{[S]_0}}$$

c) Exemple : cas d'un seul complexe.

La méthode de Michaelis (Fig. 6) consiste à tracer la courbe $r = f([S]_0)$.

On constate que :

- pour $[S]_0$ élevée, $r_{\max} = V = 0,20 \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$,

- pour $[S]_0 = K$, $r = \frac{V}{1+1} = \frac{V}{2}$

On lit donc sur la courbe, pour $r = 0,10$

$$K = 15 \mu\text{mol L}^{-1}$$

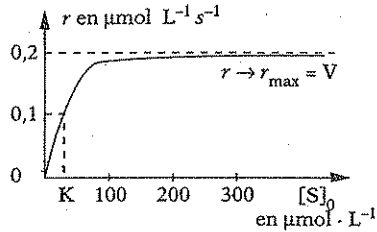


Fig. 6

Remarque : On peut également employer la *méthode de Lineweaver-Burk* consistant

à tracer $\frac{1}{r} = \frac{1}{V} \left(1 + \frac{K}{[S]_0} \right)$ en fonction de $\frac{1}{[S]_0}$.

Méthode de l'abscisse à l'origine : $\frac{1}{r} = 0 \Rightarrow \frac{1}{[S]_0} = -\frac{1}{K}$.

La droite de corrélation de $\frac{1}{r} = f\left(\frac{1}{[S]_0}\right)$ conduit à :

$$\frac{1}{r} = 4,55 + \frac{76,7}{[S]_0} \text{ soit } \begin{cases} V = 0,22 \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}, \\ K = 16,9 \mu\text{mol L}^{-1}. \end{cases}$$

Cette méthode est *plus précise* car elle ne nécessite pas la connaissance de r_{\max} et qu'elle linéarise les données.

PROBLÈME DE SYNTHÈSE

Se reporter chapitre 15, problème V.

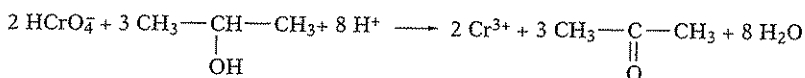
Problèmes de synthèse : cinétique chimique

*Lois de vitesse
Cinétique formelle
Étude expérimentale
Mécanismes réactionnels
Catalyse*

I. Étude expérimentale d'une cinétique ———— ENSI

On se propose de réaliser l'étude cinétique de l'oxydation du propan-2-ol par le dichromate en milieu acide.

En solution aqueuse acide, l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se transforme en l'ion HCrO_4^- . C'est ce dernier qui oxyde le propan-2-ol (noté A) en propanone (notée P) selon la réaction :



Cette réaction qui n'est pas une réaction élémentaire mais qui admet un ordre global entier, est réalisée dans les conditions suivantes :

- la réaction est totale,
- la température est constante ($T = 313 \text{ K}$),
- le volume est constant,
- le milieu réactionnel est homogène,
- le pH est maintenu constant.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux 1 et 2.

$[i]_0$ = concentration initiale du constituant i , $[i]$ = concentration du constituant i à l'instant t en mol L^{-1} .

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	80
$[\text{HCrO}_4^-]$	$10,8 \cdot 10^{-4}$	$8,51 \cdot 10^{-4}$	$6,71 \cdot 10^{-4}$	$5,29 \cdot 10^{-4}$	$4,17 \cdot 10^{-4}$	$3,29 \cdot 10^{-4}$	$2,59 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$

Tableau 1 : $[\text{A}]_0 = 0,08 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HCrO}_4^-]_0 = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,270 \text{ mol L}^{-1}$.

t (min)	0	10	40	100	160	270	450
$[\text{Cr}^{3+}] \text{ mol L}^{-1}$	0	$0,912 \cdot 10^{-3}$	$2,87 \cdot 10^{-3}$	$5,01 \cdot 10^{-3}$	$6,16 \cdot 10^{-3}$	$7,31 \cdot 10^{-3}$	$8,19 \cdot 10^{-3}$

Tableau 2 : $[\text{A}]_0 = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HCrO}_4^-]_0 = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,405 \text{ mol L}^{-1}$.

Pour simplifier l'écriture, on pourra poser $[\text{A}]_0 = a$, $[\text{HCrO}_4^-]_0 = b$, $[\text{Cr}^{3+}] = x$.

1. Donner la définition de la vitesse de la réaction par rapport à chaque constituant du milieu réactionnel.

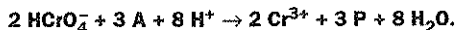
2. Donner l'expression de la vitesse de la réaction sachant que pour une concentration initiale donnée en chacun des réactifs, la vitesse initiale est indépendante de la concentration initiale en chacun des produits.

3.a) En considérant les données du tableau 1, montrer alors que l'expression de la vitesse de la réaction peut se mettre sous une forme simplifiée.

3.b) Déterminer l'ordre partiel par rapport à l'ion HCrO_4^- et calculer la constante de vitesse apparente que l'on notera k_1 . Donner son unité.

3.c) À l'aide des tableaux 1 et 2, déterminer les ordres partiels par rapport à chacun des autres réactifs et la constante de vitesse de la réaction avec son unité.

◆ Avec les notations proposées, la réaction étudiée s'écrit :



1) La vitesse de réaction est par définition :

$$\begin{aligned} v &= -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{8} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} \\ &= +\frac{1}{2} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt} = +\frac{1}{3} \frac{d[\text{P}]}{dt}. \end{aligned}$$

2) Si la vitesse ne dépend pas de la concentration des produits, cela signifie que la réaction admet un ordre. Appelons n , p , q les ordres partiels respectifs par rapport à HCrO_4^- , A et H^+ .

$$v = k [\text{HCrO}_4^-]^n [\text{A}]^p [\text{H}^+]^q.$$

3.a) Les hypothèses du tableau 1 correspondent à :

$$[\text{HCrO}_4^-]_0 \ll [\text{A}]_0 \text{ et } [\text{H}^+]_0.$$

Il s'agit de la méthode de dégénérescence d'Ostwald : on détermine ainsi l'ordre partiel par rapport à HCrO_4^- , car $[\text{A}] \simeq [\text{A}]_0$ et $[\text{H}^+] \simeq [\text{H}^+]_0$.

$$v \simeq k [\text{HCrO}_4^-]^n [\text{A}]_0^p [\text{H}^+]_0^q = k_1 [\text{HCrO}_4^-]^n.$$

3.b) Pour déterminer n , procédons par la méthode intégrale. Cherchons un ordre courant : $n = 1$ (puis $n = 2$, si nécessaire...).

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{dt} = k_1 [\text{HCrO}_4^-]$$

$$\ln \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{HCrO}_4^-]_0} = -2k_1 t \text{ ou } \ln \frac{b}{[\text{HCrO}_4^-]} = 2k_1 t.$$

D'après le tableau numérique :

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	80
$\ln \frac{b}{[\text{HCrO}_4^-]}$	0	0,238	0,476	0,714	0,952	1,189	1,428	1,903

on obtient la droite de régression linéaire : $y = -6,831 - 0,0238 t$,

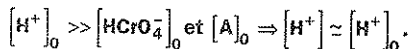
$$2k_1 = 2,38 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1},$$

soit :

$$k_1 = 1,19 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

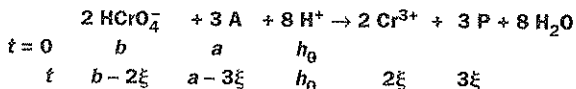
L'hypothèse $n = 1$ était donc la bonne.

3.c) Si on considère les hypothèses du tableau 2, on voit désormais que seul le pH est maintenu constant :

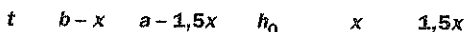


Donc : $v = (k h^q) [\text{HCrO}_4^-] [A]^p = k_2 [\text{HCrO}_4^-] [A]^p$.

Établissons un bilan de matière à l'instant t en utilisant un avancement volumique de réaction ξ :



L'énoncé nous dit que $[\text{Cr}^{3+}] = x$, d'où $\xi = \frac{x}{2}$.



La loi de vitesse s'écrit :

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dx}{dt} = k_2 (b - x)(a - 1,5x)^p$$

Comme en outre on travaille avec $a = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et $b = 10 \text{ mol L}^{-1}$, soit $a = 1,5 b$, il vient :

$$v = \frac{1}{2} \frac{dx}{dt} = k_2 (1,5)^p (b - x)^{1+p}$$

Si l'on suppose $p + 1 \neq 1$ (soit $p \neq 0$), l'intégration donne :

$$\int_0^x (b - x)^{-1-p} dx = 2(1,5)^p k_2 \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{p} \left[(b - x)^{-p} \right]_0^x = 2(1,5)^p k_2 t$$

soit

$$\frac{1}{(b-x)^p} - \frac{1}{b} = 2p(1,5)^p k_2 t.$$

Ici encore, la méthode intégrale, par hypothèse d'un ordre courant $p = 1$, convient.

$$\frac{1}{b-x} - \frac{1}{b} = 3k_2 t.$$

D'après le tableau numérique,

t (min)	0	10	40	100	160	270	450
$\frac{1}{b-x}$ (molL ⁻¹) ⁻¹	100	110	140	200	260	372	552

on obtient la droite de régression linéaire : $y = 99,80 + 1,005 t$, de pente $3k_2 \simeq 1,005 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$, soit :

$$k_2 \simeq 3,35 \cdot 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}.$$

• Il nous reste désormais à déterminer l'ordre partiel par rapport à H^+ . Il suffit d'utiliser simultanément les expériences 1 et 2.

Expérience 1 : $k_1 = k[\text{A}]_{01} [\text{H}^+]_{01}^q$

Expérience 2 : $k_2 = k[\text{H}^+]_{02}^q$

D'où : $\frac{k_1}{k_2} = [\text{A}]_{01} \left(\frac{h_1}{h_2} \right)^q$.

Numériquement : $\frac{1,19 \cdot 10^{-2}}{3,35 \cdot 10^{-1}} = 0,08 \left(\frac{0,270}{0,405} \right)^q$,

soit : $0,444 = 0,667^q$, c'est-à-dire $q = 2$.

La loi de vitesse est donc :

$$v = k[\text{HCrO}_4^-][\text{A}][\text{H}^+]^2$$

et l'on peut déduire k de chacune des deux expériences :

$$k = \frac{k_1}{a_1 h_1^2} = 2,04 \text{ ou } k = \frac{k_2}{h_2^2} = 2,04 \text{ mol}^{-3} \text{ L}^3 \text{ min}^{-1}.$$

Remarque : si t en s, $k = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-3} \text{ L}^3 \text{ s}^{-1}$.

II. Étude cinétique de la destruction d'un complexe

ENSI

Introduction

Les sidérophores sont des agents chélatants naturels, ayant une haute affinité pour le fer (III), qui sont synthétisés par certains micro-organismes pour pallier la carence en fer du milieu. Nous noterons un tel ligand de synthèse L^{3-} , ce qui conduit au complexe FeL . Remarquons que L^{3-} est également une tri-base.

Étude cinétique de la libération du fer (III) par le proton

Toutes les réactions intervenant dans cette partie sont étudiées à la température de 25 °C.

1) Démonstration préliminaire.

On considère une réaction totale $A \xrightarrow{k} B$. Cette réaction est étudiée en mesurant une propriété physique D proportionnelle aux concentrations des deux espèces en solution :

$$D = D_S + \varepsilon_A [A] + \varepsilon_B [B] \quad (9)$$

D_S est la valeur de D pour le solvant pur et $\varepsilon_A \neq \varepsilon_B$.

Montrer que lorsque la réaction est d'ordre 1 par rapport à A, on vérifie l'équation :

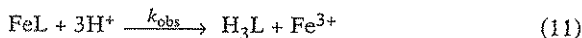
$$\ln |D_t - D_\infty| = \ln |D_0 - D_\infty| - kt \quad (10)$$

D_t, D_0, D_∞ représentent respectivement les valeurs de D à l'instant t , à l'instant initial et pour $t \rightarrow +\infty$. Le temps est réputé infini lorsqu'il atteint 10 fois le temps de demi-réaction.

À défaut de démonstration cette relation sera admise dans toute la suite du problème.

2) Étude de la réaction globale de la libération du fer par le proton.

Cette réaction s'écrit :



a) Cette écriture peut-elle représenter le mécanisme de la réaction ? Justifier votre réponse.

b) On mélange rapidement une solution de FeL et une solution acide afin d'obtenir les concentrations initiales (en mol L⁻¹) :

$$[\text{FeL}]_0 = 10^{-4}, [\text{H}^+]_0 = 0,88.$$

L'absorbance D de cette solution est mesurée en fonction du temps à la longueur d'onde de 440 nm. À cette longueur d'onde, seul le complexe FeL présente une absorbance notable.

On rappelle que l'absorbance d'une solution possède les propriétés énoncées en 1).

$t(s)$	D
20	0,0661
50	0,0492
100	0,0298
200	0,0108
1 000	0,0028

Montrer que l'ordre global est égal à l'ordre partiel par rapport à FeL.

Montrer graphiquement que la réaction est d'ordre 1. Calculer sa constante de vitesse apparente k_{obs} ainsi que l'absorbance de la solution à l'instant initial (D_0). On admettra que la durée de 1 000 s est assimilable au temps infini. Calculer le temps de demi-réaction et montrer que cette approximation était justifiée.

c) On donne ci-dessous les valeurs de la constante de vitesse apparente k_{obs} en fonction de la concentration initiale $[\text{H}^+]_0$ dans le mélange, la concentration initiale du fer étant toujours : $[\text{FeL}]_0 = 10^{-4}$ mol L⁻¹.

$[H^+]_0$ (mol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)
0,1	0,0045
0,2	0,0053
0,3	0,0062
0,4	0,0071
0,5	0,0083
0,6	0,0090

L'étape limitante de la réaction globale (11) se déroule suivant deux chemins réactionnels parallèles : une réaction du premier ordre par rapport à H^+ et une réaction indépendante de la concentration $[H^+]$. Calculer graphiquement les constantes de vitesse vraies k_H et k de ces deux étapes limitantes et préciser les unités.

d) L'absorbance D_0 du mélange au temps initial calculée à partir de l'absorbance des solutions séparées est :

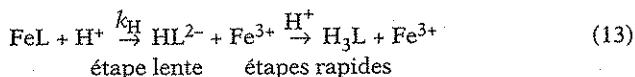
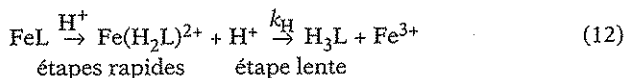
$D_0 = 0,2$. Comparer cette valeur à la valeur de D_0 trouvée à la question b.

On cherche à expliquer cette différence. Pour cela on sait que :

- seuls les complexes FeL , $Fe(HL)^+$ et $Fe(H_2L)^{2+}$ absorbent à 440 nm,
- le coefficient d'extinction ϵ de ces complexes est d'autant plus élevé que ceux-ci sont moins protonés, $\epsilon_{FeL} > \epsilon_{Fe(HL)^+} > \epsilon_{Fe(H_2L)^{2+}}$
- l'appareillage utilisé ne permet pas de mettre en évidence des réactions dont le temps de demi-réaction est inférieur à 0,1 s.

Quelle est l'espèce prédominante absorbante dans la solution au moment où débutent les mesures de D ?

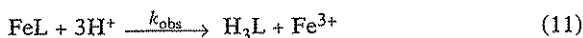
Effectuer un choix entre les deux mécanismes proposés ci-dessous pour le chemin réactionnel dépendant de $[H^+]$, (équations 12 et 13), et justifier votre choix.



En déduire l'équation chimique correspondant à l'étape limitante de ce mécanisme.

3) Étude de la première étape de la réaction de libération du fer (III) par H^+ .

On étudie les premiers instants de la réaction globale (11) rappelée ci-dessous à l'aide d'un appareillage destiné à l'étude des réactions rapides.



Les concentrations des réactifs après mélange sont (en mol L⁻¹) :

$$[FeL]_0 = 10^{-4}, [H^+]_0 = 0,1.$$

La réaction est étudiée par spectrophotométrie, toujours à 440 nm.

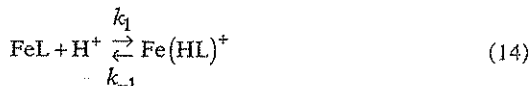
a) On considère deux réactions opposées du premier ordre :



avec les conditions initiales $t = 0 : [A]_0 = a ; [B]_0 = 0$.

On convient d'appeler *temps de demi-équilibre* $\tau_{1/2}$, le temps nécessaire pour que $[B]$ atteigne la valeur $\frac{[B]_{eq}}{2}$, c'est-à-dire la demi-concentration à l'équilibre. Calculer $\tau_{1/2}$ en fonction de k_1 et de k_{-1} . Que devient $\tau_{1/2}$ lorsque $k_1 \gg k_{-1}$?

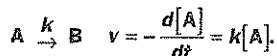
b) On admet que la première étape (11) consiste en un équilibre de protonation :



Calculer les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} sachant que le temps de demi-équilibre est de 5,3 ms, et que la constante d'équilibre de (14), notée K_1 , vaut $135,3^*$.

c) Proposer un mécanisme rendant compte de la réaction globale (11) et compatible avec tous les résultats des questions (2) et (3).

◆ 1) Cinétique d'ordre 1



L'intégration entre 0 et t conduit à :

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt.$$

Ce qui conduit pour la propriété physique D à :

- $D_0 = D_S + \varepsilon_A [A]_0$
- $D_t = D_S + \varepsilon_A [A] + \varepsilon_B ([A]_0 - [A])$
 $= D_S + \varepsilon_B [A]_0 + (\varepsilon_A - \varepsilon_B) [A]$
- $D_\infty = D_S + \varepsilon_B [B]_\infty = D_S + \varepsilon_B [A]_0$

La réaction étant supposée totale, on en déduit aisément :

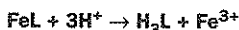
$$D_t = D_\infty + (\varepsilon_A - \varepsilon_B) [A],$$

$$D_0 = D_\infty + (\varepsilon_A - \varepsilon_B) [A]_0,$$

soit

$$\ln \left(\frac{D_t - D_\infty}{D_0 - D_\infty} \right) = \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

2) Soit la réaction de libération du fer :



a) Cette réaction met en jeu 4 entités réactives. Un choc simultané de quatre entités est totalement improbable. Il ne peut s'agir d'un processus élémentaire.

b) • La propriété physique étudiée est l'absorbance D .

$$\text{Loi de Beer-Lambert : } D = \sum_i \varepsilon_i \ell C_i$$

En outre ici pour $\lambda = 440 \text{ nm}$, seul FeL absorbe :

$$D = \varepsilon_{\text{FeL}} \ell [\text{FeL}] + D_S$$

Remarque : couramment $l = 1$ cm.

• Comme on travaille en large excès de H^+ , sa concentration ne varie pas au cours du temps.

$$v = -\frac{d[FeL]}{dt} = k_{11}[FeL]^p [H^+]^q \approx \underbrace{k_{11}[H^+]_0^q}_{k_{obs}} [FeL]^p$$

On mesure comme ordre apparent l'ordre partiel par rapport à FeL (méthode d'Ostwald).

En supposant $p = 1$, on retrouve la loi cinétique du 1.

$$\ln(D_t - D_\infty) = \ln(D_0 - D_\infty) - k_{obs} t.$$

D'après les données :

t (s)	20	50	100	200	1 000	t_∞
D	0,0661	0,0492	0,0298	0,0108	0,0028	D_∞
$\ln(D - D_\infty)$	-2,76	-3,07	-3,61	-4,83	-	

on vérifie graphiquement (Fig. 1) par la linéarité que la réaction est d'ordre 1.

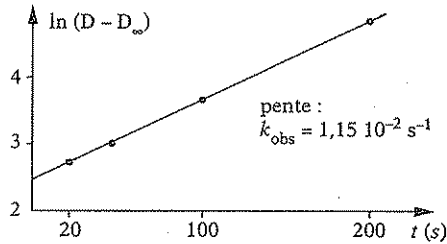
On en déduit :

• pour $t = 0$: $\ln(D_0 - D_\infty) = -2,5$ soit $D_0 = 0,0849$.

• la pente de la droite :

$$k_{obs} = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Fig. 1



Le temps de demi-réaction $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 60,27$ s justifie a posteriori d'avoir choisi $t = 1\,000$ s = $16,6$ $t_{1/2}$ comme temps infini.

c) L'énoncé nous propose une loi de vitesse du type :

$$v = k_H [H^+] [FeL] + k [FeL],$$

soit $k_{obs} = k_H [H^+] + k$

avec k_H en $\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ et k en s^{-1} .

Comme, dans toutes ces expériences, H^+ est en excès par rapport à FeL, nous avons $[H^+]_t = [H^+]_0$.

D'où $k_{obs} = k_H [H^+]_0 + k$.

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente k_H et d'ordonnée à l'origine k (Fig. 2).

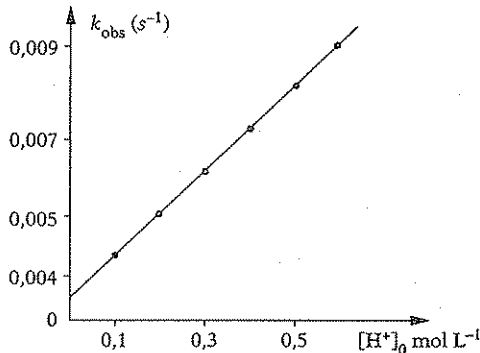
On détermine graphiquement :

• $k = 0,0035 \text{ s}^{-1}$.

• $k_H = 0,0093 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$.

Ici encore la linéarité justifie les hypothèses.

Fig. 2



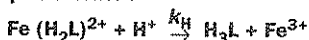
d) L'absorbance D_0 calculée (0,2) est *nettement supérieure* à l'absorbance déterminée expérimentalement à la question b (0,0849).

Cela signifie que le complexe FeL qui est le plus absorbant est transformé très rapidement en ses dérivés protonés moins absorbants.

L'espèce prédominante au moment où débutent les mesures de D est vraisemblablement $\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})^{2+}$, et le mécanisme compatible est le mécanisme 12.

Avant toute mesure : $\text{FeL} \xrightarrow{2\text{H}^+} \text{Fe}(\text{H}_2\text{L})^{2+}$ (rapide)

Mesures au niveau de l'étape limitante :



3.a) On étudie l'équilibre : $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}$

$$\begin{array}{rcc} t = 0 & a & 0 \\ t & a - x & x \\ t \infty & a - x_e & x_e \end{array}$$

La loi cinétique nous donne :

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x,$$

et la thermodynamique nous donne

$$K_1 = \frac{x_e}{a - x_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (\text{car à } t \infty, v = 0).$$

Il vient : $\frac{dx}{dt} = k_1 a - (k_1 + k_{-1})x$, soit :

$$\int_0^x \frac{dx}{k_1 a - (k_1 + k_{-1})x} = \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{k_1 a}{k_1 a - (k_1 + k_{-1})x} = (k_1 + k_{-1})t.$$

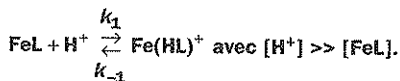
Le temps de demi-équilibre $\tau_{1/2}$ correspond à $x = \frac{x_e}{2}$, soit :

$$\ln \frac{k_1 a}{k_1 a - (k_1 + k_{-1}) \frac{x_e}{2}} = \ln \frac{2k_1 a}{k_1 a} = \ln 2 = (k_1 + k_{-1})\tau_{1/2}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}} \quad (\text{analogie avec une cinétique simple d'ordre 1}).$$

Remarque : si $k_1 \gg k_{-1}$, on retrouve le cas d'une réaction totale $\text{A} \rightarrow \text{B}$.

b) La réaction globale (11) commence par l'équilibre (14)



Il est du type : $\text{A} \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} \text{B}$ avec $k_+ = k_1 [\text{H}^+]_0$ et $k_- = k_{-1}$.

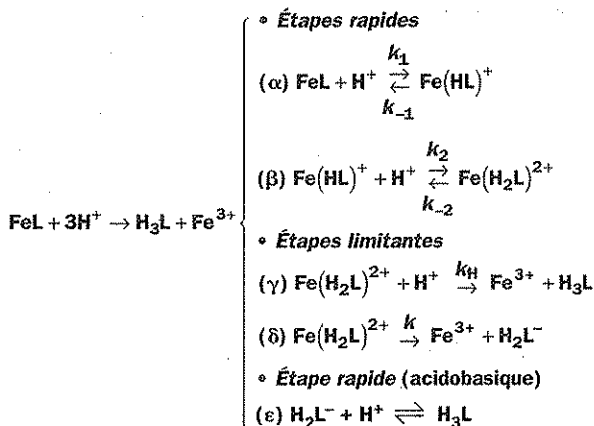
De la donnée de $\tau_{1/2}$, on déduit

$$k_1 [\text{H}^+]_0 + k_{-1} = 130,78 \text{ s}^{-1}.$$

En utilisant la relation $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = 135,3$, et connaissant $[H^+]_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, on détermine k_1 et k_{-1} .

$$k_{-1} = 9,0 \text{ s}^{-1} \text{ et } k_1 = 1\,218 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

c) Le mécanisme général compatible est le suivant :



Justificatifs : (α) étudié en 3.b

(β) posé par analogie à (α) pour arriver à $\text{Fe(H}_2\text{L)}^{2+}$

(γ) et (δ) étudié en 2.c

(ε) retour très rapide à H_3L , H^+ en excès dans le milieu.

III. Cinétique de la chloration radicalaire du benzène

ENSI

Préliminaire

Dans tout le problème, les teneurs en gaz réagissants, supposés parfaits, sont exprimées en volume par million (v.p.m.). Un gaz dont la teneur est de 1 v.p.m. dans un mélange a donc une pression partielle de $10^{-6} P_{\text{totale}}$.

Monosubstitution

Le benzène, à l'état de vapeur, dilué dans un gaz inerte réagit avec le dichlore. On admettra d'abord que le seul produit de la réaction est le monochlorobenzène. Cette réaction n'est pas réversible. On se propose d'en étudier la cinétique. On notera le benzène PhH ou C_6H_6 .

1. La réaction s'écrit : $\text{PhH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PhCl} + \text{HCl}$.

1.a) On désignera par x , y , z les teneurs respectives du mélange gazeux en benzène, dichlore et monochlorobenzène et par k la constante de vitesse de la réaction. En supposant celle-ci d'ordre 1 par rapport au benzène et au dichlore, exprimer sa vitesse en fonction de x et y . (Unités choisies : v.p.m. et min).

1.b) On enferme dans une enceinte de volume constant un gaz inerte contenant $x_0 = 5$ v.p.m. de benzène et $y_0 = 100$ v.p.m. de dichlore. Cette dernière

teneur est suffisante pour pouvoir être considérée comme constante au cours de la réaction. Le dosage du benzène en fonction du temps donne alors les résultats suivants :

Temps en min	0	10	20	50	100	200	300
Teneur en benzène en v.p.m.	5	4,45	4	2,8	1,6	0,5	0,15

Montrer que ces résultats correspondent bien à une cinétique d'ordre 1 par rapport au benzène. En déduire la constante de vitesse k introduite plus haut, en précisant la dimension de cette constante.

2. On enferme maintenant dans l'enceinte précédente un mélange contenant 5 v.p.m. de benzène et 5 v.p.m. de dichlore.

2.a) Établir la loi de variation en fonction du temps de la teneur x en benzène.

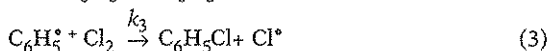
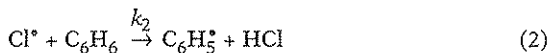
2.b) Calculer la valeur numérique de ces teneurs pour les mêmes temps qu'au 1.

3. En fait les résultats expérimentaux ne confirment pas les valeurs calculées en 2, comme le montre le tableau suivant :

t (en min)	0	10	20	50	100	200	300
x (v.p.m.) expérimental	5	4,9	4,75	4,4	3,9	3,15	2,6

Montrer qualitativement que ces divergences s'expliquent si l'ordre de la réaction par rapport au dichlore est différent de 1.

4. Pour interpréter ce résultat, on admet que la réaction de chloration du benzène ne s'effectue pas en une seule étape mais constitue en fait une réaction en chaîne avec formation primaire du radical Cl^\bullet . Le schéma en est le suivant :



4.a) Comment appelle-t-on ces différentes étapes ?

On désignera par k_1 , k_1' , k_2 et k_3 leur constante de vitesse respective, par x , y , z les teneurs (en v.p.m.) en benzène, dichlore et monochlorobenzène, par $[\text{Cl}^\bullet]$ et $[\text{C}_6\text{H}_5^\bullet]$ les teneurs en radicaux Cl^\bullet et $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$.

4.b) Exprimer la vitesse de chloration du benzène.

4.c) En écrivant que le régime stationnaire est atteint (c.a.d. que la teneur en radicaux intermédiaires est constante), établir l'expression de cette vitesse en fonction de x et y .

4.d) On constatera que cette expression correspond bien à un ordre par rapport au dichlore différent de 1. Que vaut la constante globale k en fonction des constantes de vitesse des étapes élémentaires ? Calculer sa valeur à partir des résultats expérimentaux du 1.

4.e) Établir alors la loi de variation $x(t)$ dans les conditions du 2 et vérifier que l'on retrouve bien les résultats expérimentaux du 3.

Polysubstitution

Sous l'influence d'un rayonnement ultra-violet, la réaction de chloration du benzène dans les conditions précédentes conduit non seulement au monochlorobenzène mais aussi au dichlorobenzène dont on ne distinguera pas les isomères.

5. On admettra que ce dernier se forme à partir du monochlorobenzène, par un mécanisme radicalaire en chaîne du même type que celui décrit au 4. Soit k' la constante de vitesse globale de cette réaction.

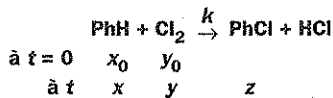
5.a) Écrire les différentes étapes.

5.b.) En appelant comme précédemment $x(t)$ et $y(t)$ les teneurs en benzène et dichlore, $z(t)$ et $z'(t)$ les teneurs en mono- et dichlorobenzène et en supposant que la teneur initiale y_0 est beaucoup plus grande que x_0 , écrire le système différentiel donnant la variation de x , z et z' en fonction du temps.

5.c) Intégrer ce système et donner l'allure des courbes $x(t)$, $z(t)$ et $z'(t)$ en précisant notamment les tangentes à l'origine.

5.d) Pour $y_0 = 100$ v.p.m., on constate que le maximum de $z(t)$ est atteint au bout de 30 min. En déduire une valeur approchée de la constante de vitesse k' de formation du dichlorobenzène à partir du monochlorobenzène.

♦ Soit la réaction :



En respectant les notations de l'énoncé, nous obtenons :

$$1.a) \quad v = -\frac{d[\text{PhH}]}{dt} = k[\text{PhH}][\text{Cl}_2], \quad \text{soit : } v = -\frac{dx}{dt} = kxy.$$

1.b) Le réacteur est isotherme et isochore. On applique la méthode de dégénérescence d'Ostwald ($y_0 \gg x_0 \Rightarrow y(t) \simeq y_0$). On mesure ainsi l'ordre partiel par rapport au benzène.

$$-\frac{dx}{dt} = (ky_0)x \Rightarrow -\int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = (ky_0) \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{x_0}{x} = ky_0 t.$$

L'étude de la droite de régression linéaire $\ln x = f(t)$ conduit à :

$$\ln x = 1,618 - 0,0117 t,$$

$$\text{soit } ky_0 = 1,17 \cdot 10^{-2} \Rightarrow k = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ (v.p.m.)}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

L'ordre 1 est ainsi confirmé.

2.a) Le mélange est équimolaire :

$$x_0 = y_0 \Rightarrow \text{à } t, \quad x = y.$$

$$\text{La loi de vitesse devient : } v = -\frac{dx}{dt} = kx^2.$$

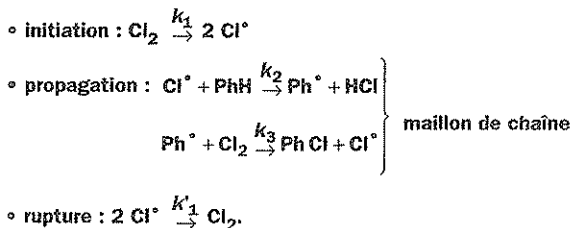
$$\text{Par intégration : } \frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} = kt, \quad \text{soit } x = \frac{x_0}{1 + kt x_0}.$$

2.b) Les applications numériques donnent :

t (en min)	0	10	20	50	100	200	300
x (v.p.m.)	5	4,97	4,94	4,86	4,72	4,48	4,25

3. Les valeurs calculées en 2.b ne correspondent pas aux valeurs expérimentales. La décroissance de $x(t)$ est plus rapide que celle prévue avec un ordre partiel 1 vis-à-vis de PhH et Cl_2 . Puisque l'expérience du 1.b a confirmé l'ordre 1 vis-à-vis de PhH la divergence ne peut s'expliquer que par un ordre $\neq 1$ vis-à-vis de Cl_2 .

4.a) On reconnaît un mécanisme radicalaire en chaîne avec :



4.b) On choisit la vitesse de formation de HCl :

$$v = \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2 [\text{Cl}^\circ][\text{PhH}].$$

4.c) On applique l'A.E.Q.S. (ou principe de Bodenstein) aux intermédiaires réactionnels Cl° et Ph° :

$$\frac{d[\text{Cl}^\circ]}{dt} = 0 = 2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_1'[\text{Cl}^\circ]^2 - k_2[\text{Cl}^\circ][\text{PhH}] + k_3[\text{Ph}^\circ][\text{Cl}_2]. \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Ph}^\circ]}{dt} = 0 = k_2[\text{Cl}^\circ][\text{PhH}] - k_3[\text{Ph}^\circ][\text{Cl}_2]. \quad (2)$$

$$(1) + (2) \text{ donne } [\text{Cl}^\circ] : [\text{Cl}^\circ] = \sqrt{\frac{k_1}{k_1'}} [\text{Cl}_2].$$

La vitesse s'en déduit aisément :

$$v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_1'}} [\text{PhH}][\text{Cl}_2]^{1/2}, \text{ ou } v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_1'}} x \sqrt{y}.$$

4.d) L'ordre partiel par rapport au dichlore est donc 1/2, l'ordre global 3/2.

La constante de vitesse globale $k = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_1'}}$ se détermine à partir de l'expérience 1.b.

$$-\frac{dx}{dt} = ky_0^{1/2} x \Rightarrow \ln \frac{x_0}{x} = (ky_0^{1/2}) t.$$

De la pente $(ky_0)^{1/2} = 1,17 \cdot 10^{-2}$ et connaissant $y_0 = 100$ v.p.m., on déduit :

$$k = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ (v.p.m.)}^{-1/2} \text{ min}^{-1}.$$

4.e) Exploisons désormais l'expérience 2 :

$$-\frac{dx}{dt} = kx^{3/2} \Rightarrow -\int_{x_0}^x x^{-3/2} dx = k \int_0^t dt,$$

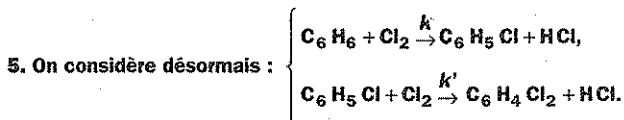
$$\frac{-1}{-3/2+1} \left[x^{-3/2+1} \right]_{x_0}^x = kt,$$

$$\underline{2 \left(\frac{1}{\sqrt{x}} - \frac{1}{\sqrt{x_0}} \right) = kt.}$$

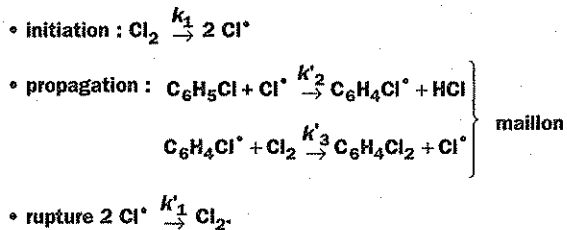
Le tableau numérique conduit à :

t (en min)	0	10	20	50	100	200	300
x (v.p.m.)	5	4,87	4,75	4,40	3,91	3,14	2,58

c'est-à-dire des résultats conformes à l'expérience.



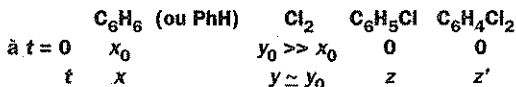
5.a) Il s'agit du même mécanisme radicalaire en chaîne :



et donc de la même loi de vitesse :

$$v' = \frac{d[\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2]}{dt} = k' [\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}] [\text{Cl}_2]^{1/2}.$$

5.b) Rappelons les notations de l'énoncé :



Les lois de vitesse donnent :

$$v = -\frac{dx}{dt} = (k\sqrt{y_0})x \quad \text{et} \quad v' = \frac{dz'}{dt} = (k'\sqrt{y_0})z.$$

Mais $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ est produit par la réaction de vitesse v et disparaît par la réaction de vitesse v' :

$$\frac{dz}{dt} = +v - v' = (k\sqrt{y_0})x - (k'\sqrt{y_0})z.$$

5.c) La loi $x(t)$ se déduit de v sans difficulté :

$$\underline{x = x_0 \exp[-k\sqrt{y_0}t].}$$

• En reportant dans l'expression de $\frac{dz}{dt}$, il vient :

$$\frac{dz}{dt} + k' \sqrt{y_0} z = k \sqrt{y_0} x_0 \exp \left[-k \sqrt{y_0} t \right].$$

Une méthode astucieuse d'intégration consiste à multiplier chaque membre par $\exp \left[+k' \sqrt{y_0} t \right]$ pour faire apparaître une dérivée connue :

$$\begin{aligned} \frac{d \left(z \exp \left[k' \sqrt{y_0} t \right] \right)}{dt} &= \exp \left[k' \sqrt{y_0} t \right] \left(\frac{dz}{dt} + k' \sqrt{y_0} z \right) \\ &= k \sqrt{y_0} x_0 \exp \left[k' \sqrt{y_0} t - k \sqrt{y_0} t \right]. \end{aligned}$$

L'intégration entre $t = 0$ ($z = 0$) et t conduit à :

$$\begin{aligned} z \exp \left[k' \sqrt{y_0} t \right] &= \frac{k x_0}{k' - k} \left[\exp \left(k' \sqrt{y_0} t - k \sqrt{y_0} t \right) - 1 \right] \\ \text{soit } z(t) &= \frac{k x_0}{k' - k} \left[\exp \left(-k \sqrt{y_0} t \right) - \exp \left(-k' \sqrt{y_0} t \right) \right]. \end{aligned}$$

• L'expression de $z'(t)$ se déduit du bilan de matière :

$$x_0 = x + z + z'.$$

5.c) Étudions les tangentes à l'origine de $x(t)$ et $z(t)$:

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_0 = -k x_0 \sqrt{y_0} \quad \text{et} \quad \left(\frac{dz}{dt} \right)_0 = +k x_0 \sqrt{y_0}.$$

Leurs pentes sont égales (en module) et opposées.

Par contre : $\left(\frac{dz'}{dt} \right)_0 = 0$ (car $z_0 = 0$) suppose une tangente horizontale.

Précisons maintenant le maximum de $z(t)$:

$$\left(\frac{dz}{dt} \right)_{t_m} = 0 \Rightarrow -k \sqrt{y_0} \exp \left(-k \sqrt{y_0} t_m \right) + k' \sqrt{y_0} \exp \left(-k' \sqrt{y_0} t_m \right) = 0,$$

$$\text{soit } \frac{k'}{k} = \exp \left[(k' - k) \sqrt{y_0} t_m \right] \Rightarrow t_m = \frac{\ln(k'/k)}{(k' - k) \sqrt{y_0}}.$$

Remarquons que pour $t = t_m$, la courbe $z'(t)$ passe par un point d'inflexion, puisque :

$$\frac{dz'}{dt} = k' \sqrt{y_0} z \Rightarrow \left(\frac{d^2 z'}{dt^2} \right)_{t_m} = k' \sqrt{y_0} \left(\frac{dz}{dt} \right)_{t_m} = 0.$$

On peut désormais tracer (Fig. 3) les graphes $x(t)$, $z(t)$ et $z'(t)$ sachant que $x(t)$ est strictement décroissante, $z'(t)$ strictement croissante et qu'à chaque instant :

$$x_0 = x + y + z.$$

5.d) On nous donne $t_m = 30$ min, soit $\ln \frac{k'}{k} = (k' - k) \sqrt{y_0} t_m$.

Connaissant $k = 1,17 \cdot 10^{-3}$
 (v.p.m.) $^{-1/2} \text{ min}^{-1}$ et $y_0 = 100$
 v.p.m., la programmation machine
 de cette équation donne :

$$k' \approx 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ (v.p.m.)}^{-1/2} \text{ min}^{-1}.$$

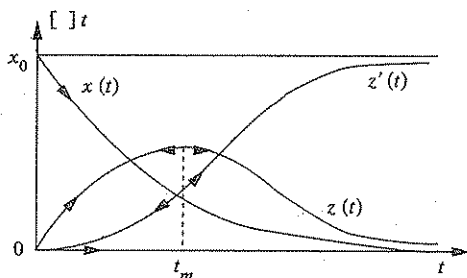
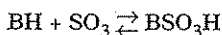


Fig. 3

IV. Mécanisme de sulfonation du benzène

POLYTECHNIQUE

L'objet du problème est l'étude de la sulfonation du benzène par le trioxyde de soufre, dans un solvant tel que le chlorure de méthyle ou le tétrachlorure de carbone, suivant la réaction globale :

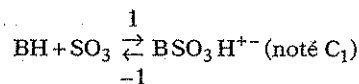


où BH désigne le carbure aromatique et BSO_3H l'acide sulfonique formé.

Une étude expérimentale a porté sur la cinétique de la sulfonation du benzène (symbolisé de manière simplifiée par BH) par le trioxyde de soufre fraîchement préparé (c'est-à-dire monomère) et préalablement dissous dans le solvant (chlorure de méthyle et autres solvants organiques chlorés). Les résultats essentiels peuvent être résumés de la façon suivante : dans tous les solvants, la réaction est d'ordre 1 par rapport au benzène ; par contre, selon le solvant utilisé, on observe une réaction d'ordre 1, d'ordre 2 ou sans ordre par rapport au trioxyde de soufre.

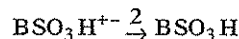
On cherche à rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux à l'aide d'un mécanisme réactionnel indépendant du solvant, et qu'on envisage de choisir parmi les trois mécanismes plausibles suivants, dans lesquels interviennent des complexes d'addition notés $\text{BSO}_3\text{H}^{+-}$ et $\text{BSO}_3\text{SO}_3\text{H}^{+-}$.

Mécanisme 1 :



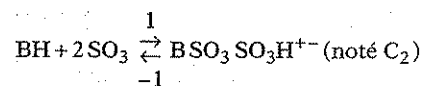
Constantes de vitesse

$$k_1 \text{ et } k_{-1}$$

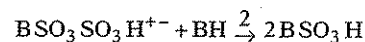


$$k_2$$

Mécanisme 2 :



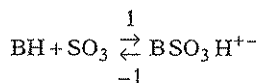
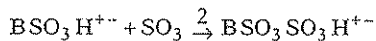
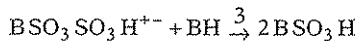
$$k'_1 \text{ et } k'_{-1}$$



$$k'_2$$

Mécanisme 3 :

Constantes de vitesse

 k_1'' et k_{-1}''  k_2''  k_3''

Pour chacun de ces trois mécanismes, on admet que les réactions inverses des réactions d'indices 2 et 3 sont assez lentes pour qu'on puisse considérer comme nulles leurs constantes de vitesse.

1. Pour chaque mécanisme, exprimer la vitesse v de la réaction globale, en fonction des concentrations des réactifs, des concentrations des intermédiaires, et des constantes de vitesse convenables.

2. L'analyse chromatographique prouve que les concentrations des deux complexes d'addition intermédiaires demeurent constamment très faibles (inférieures au seuil de détection de cette technique très performante). Dans de telles conditions, pour chacun des trois mécanismes envisagés, exprimer la vitesse de la réaction globale en fonction de $[\text{BH}]$, $[\text{SO}_3]$ et des constantes de vitesse convenables.

3.a) Montrer que les mécanismes 1 et 2 ne peuvent rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux.

3.b) À quelle(s) condition(s) sur les ordres de grandeur de certaines constantes de vitesse le mécanisme 3 peut-il rendre compte de l'ensemble de ces résultats expérimentaux ?

◆ 1) Nous définissons la *vitesse globale de réaction* par :

$$v = -\frac{d[\text{BH}]}{dt} = +\frac{d[\text{BSO}_3\text{H}]}{dt}$$

Il est plus commode de prendre $\frac{d[\text{BSO}_3\text{H}]}{dt}$ car BSO_3H intervient le moins dans chacun des mécanismes par stades.

- Mécanisme 1 : $v = k_2 [\text{BSO}_3\text{H}^{+-}] = k_2 [\text{C}_1]$
- Mécanisme 2 : $v = 2 k_2' [\text{BSO}_3\text{SO}_3\text{H}^{+-}] [\text{BH}] = 2k_2' [\text{C}_2] [\text{BH}]$
- Mécanisme 3 : $v = 2 k_3'' [\text{C}_2] [\text{BH}]$.

2) L'analyse chromatographique prouve que nous sommes en fait dans les conditions de l'A.E.Q.S. pour les deux intermédiaires réactionnels C_1 et C_2 .

$$\frac{d[\text{C}_1]}{dt} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d[\text{C}_2]}{dt} = 0.$$

- Mécanisme 1 : $\frac{d[\text{C}_1]}{dt} = 0 = k_1 [\text{BH}] [\text{SO}_3] - (k_{-1} + k_2) [\text{C}_1]$

$$\text{soit : } [\text{C}_1] = \frac{k_1 [\text{BH}] [\text{SO}_3]}{k_{-1} + k_2},$$

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{BH}] [\text{SO}_3].$$

La réaction admet un ordre global 2.

• Mécanisme 2 : $\frac{d[C_2]}{dt} = 0 = k'_1 [BH][SO_3]^2 - k'_{-1} [C_2] - k'_2 [C_2][BH]$

$$\text{soit : } [C_2] = \frac{k'_1 [BH][SO_3]^2}{k'_{-1} + k'_2 [BH]}$$

$$v = \frac{2k'_1 k'_2 [BH]^2 [SO_3]^2}{k'_{-1} + k'_2 [BH]}$$

La réaction n'admet pas d'ordre au cours du temps, dans le cas général.

• Mécanisme 3 : $\frac{d[C_1]}{dt} = 0 = k''_1 [BH][SO_3] - k''_{-1} [C_1] - k''_2 [C_1][SO_3]$

$$\text{soit : } [C_1] = \frac{k''_1 [BH][SO_3]}{k''_{-1} + k''_2 [SO_3]}$$

De même :

$$\frac{d[C_2]}{dt} = 0 = +k''_2 [C_1][SO_3] - k''_3 [C_2][BH],$$

$$\text{soit : } [C_2] = \frac{k''_1 k''_2 [SO_3]^2}{k''_3 (k''_{-1} + k''_2 [SO_3])}$$

On en déduit la vitesse globale :

$$v = \frac{2k''_1 k''_2 [BH][SO_3]^2}{k''_3 (k''_{-1} + k''_2 [SO_3])}$$

Ici encore, la réaction n'admet pas d'ordre au cours du temps dans le cas général.

3.a) Le mécanisme 1 ne peut convenir car il donne bien un ordre 1 par rapport au benzène, mais également un ordre 1 par rapport à SO_3 dans toutes les conditions.

Le mécanisme 2 ne peut convenir car pour trouver un ordre 1 par rapport au benzène, il faut supposer $k'_{-1} \ll k'_2 [BH]$, soit :

$$v = 2k'_1 [BH][SO_3]^2$$

et qu'on obtient toujours un ordre 2 par rapport à SO_3 .

3.b) L'influence du solvant se traduit par des variations des ordres de grandeur des constantes de vitesse. Le mécanisme 3 traduit alors les divers résultats expérimentaux :

$$v = 2k''_1 [BH] \frac{[SO_3]}{1 + \frac{k''_2 [SO_3]}{k''_{-1}}}$$

ordre partiel trois hypothèses
1/BH

• Soit $k''_{-1} \ll k''_2 [SO_3]$, alors $v \simeq 2k''_1 [BH][SO_3]$.

On observe un ordre partiel $1/SO_3$.

• Soit $k''_{-1} \gg k'_2 [\text{SO}_3]$, alors $v \approx 2 \frac{k_1'' k_2''}{k_{-1}} [\text{BH}] [\text{SO}_3]^2$.

On observe un ordre partiel 2/ SO_3 .

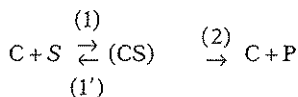
• Soit k''_{-1} et $k'_2 [\text{SO}_3]$ du même ordre de grandeur. Il y a alors absence d'ordre.

V. Mécanisme de chimie supramoléculaire — CENTRALE

L'idée de reproduire le mécanisme d'action enzymatique a permis de développer le concept de « supermolécule » (système unique dans lequel les molécules individuelles sont en interaction non-covalente). La formation de ces ensembles de molécules constitue un nouvel objet de la chimie, qualifiée de « supramoléculaire » depuis les travaux de J.M. Lehn, prix Nobel de chimie en 1987. On se propose d'étudier un modèle de la catalyse supramoléculaire.

1) Formes réduites de l'équation cinétique :

Le mécanisme d'action du catalyseur moléculaire C, transformant le substrat S en produit P, peut être le suivant :



On suppose que la réaction supramoléculaire (2), caractérisée par la constante de vitesse k_2 , fait suite à la formation très rapide d'une supermolécule (CS) caractérisée par une constante de dissociation thermodynamique, K_d :

telle que : $\frac{1}{K_d} = \frac{[(\text{CS})]}{[\text{C}][\text{S}]}$ ou [] désigne la concentration de l'espèce entre crochets.

On suppose que la concentration en catalyseur moléculaire C est grande devant celle du substrat.

a) Montrer que $\frac{d[\text{P}]}{dt} = \lambda ([\text{S}]_0 - [\text{P}])$ où λ est une « constante », qui ne dépend que de C_0 , k_2 et K_d , que l'on déterminera et où les indices []₀ correspondent aux concentrations initiales des espèces concernées.

b) En déduire que λ est une constante de vitesse de pseudo premier ordre et que le graphe $\log_{10} \frac{[\text{S}]_0}{[\text{S}]_0 - [\text{P}]} = f(t)$ permet d'accéder à λ .

2) Représentations graphiques :

a) Montrer graphiquement que l'étude de la variation de la constante λ en fonction de $[\text{C}]_0$ peut conduire à la détermination de k_2 et K_d . Justifier le fait que la vitesse de formation de P est caractéristique d'une cinétique à « saturation ».

b) Montrer que le diagramme : $\frac{1}{\lambda} = f\left(\frac{1}{[\text{C}]_0}\right)$ permet d'accéder à k_2 et K_d .

c) Montrer que le diagramme $\lambda = f\left(\frac{\lambda}{[C]_0}\right)_{K_d}$ permet aussi de déterminer k_2 et

Parmi ces trois méthodes, laquelle vous semble être la plus précise.

3) Résultats expérimentaux :

La catalyse supramoléculaire par les cyclodextrines a été mise en évidence avec la formation du nitrophénolate à partir d'acétate de phényle ; les cyclodextrines » [notées C.D.] sont des molécules macrocycliques obtenues par traitement de l'amidon. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau suivant :

$10^3 \lambda$ en s^{-1}	6	16,5	22,5	30	37,5	42	45
10^3 [C.D.] en mol L^{-1}	0	1,2	2,3	3,8	5,9	7,6	9,7

a) Que représentent les valeurs $\lambda = 6 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ et $[C.D.] = 0 \text{ mol L}^{-1}$?

b) Montrer que ces données permettent, effectivement, de mettre en évidence le modèle précédent de la catalyse supramoléculaire.

◆ 1.a) L'équilibre $1, 1'$ s'établit rapidement (donnée) :

$$K_f = \frac{1}{K_d} = \frac{[CS]}{[C][S]} \text{ vérifiée à chaque instant.}$$

La vitesse est imposée par l'étape limitante.

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [CS] = \frac{k_2}{K_d} [C][S].$$

D'après les bilans de matière :

$$[C]_0 = [C] + [CS] \approx [C] \text{ en raison du large excès en catalyseur,}$$

$$[S]_0 = [S] + [CS] + [P] = [S] \left(1 + \frac{[C]}{K_d}\right) + [P],$$

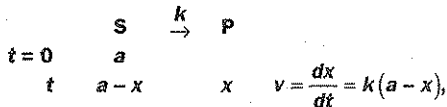
on obtient comme loi de vitesse :

$$v = \frac{k_2}{K_d} [C]_0 \left[\frac{[S]_0 - [P]}{1 + \frac{[C]_0}{K_d}} \right],$$

soit :

$$v = \frac{k_2}{1 + \frac{[C]_0}{K_d}} \left([S]_0 - [P] \right) = \lambda \left([S]_0 - [P] \right).$$

1.b) Si la réaction $S \rightarrow P$ était du premier ordre, avec les notations suivantes :



$$\text{soit } v = \frac{d[P]}{dt} = k \left([S]_0 - [P] \right),$$

on aurait par analogie :

- λ équivalent à k : constante de vitesse (dite de pseudo premier ordre).
- Pour déterminer k , l'intégration donnerait :

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = k \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{a}{a-x} = kt,$$

$$\text{soit } \ln \frac{[S]_0}{[S]_0 - [P]} = kt.$$

Le tracé de $\ln \frac{[S]_0}{[S]_0 - [P]}$ en fonction de t donnerait une droite de pente λ .

2.a) Repartons de l'expression de $\lambda = \frac{k_2}{1 + \frac{K_d}{[C]_0}}$.

La représentation graphique se déduit aisément des deux faits suivants :

- si $[C]_0 \rightarrow 0$, $\frac{K_d}{[C]_0} \gg 1$ et $\lambda \simeq \frac{k_2}{K_d} [C]_0$ (droite).
- Si $[C]_0 \rightarrow \infty$, $\lambda \simeq k_2$ (asymptote horizontale) : cinétique à saturation.

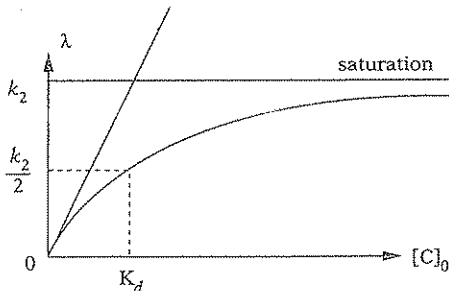


Fig. 4

D'où le graphe : Fig. 4.

On peut déterminer :

- k_2 par la valeur limite de λ
- K_d par la valeur de $[C]_0$, lorsque

$$\lambda = \frac{k_2}{1 + \frac{K_d}{[C]_0}} = \frac{k_2}{2} \Rightarrow K_d = [C]_0$$

(méthode dite de Michaelis en catalyse enzymatique).

2.b) L'expression à étudier devient : $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{k_2} + \left(\frac{K_d}{k_2}\right) \frac{1}{[C]_0}$.

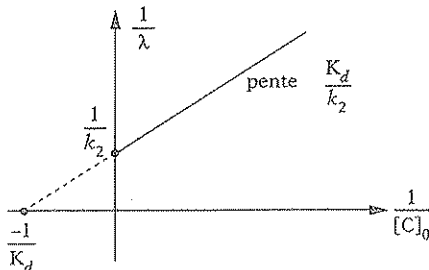


Fig. 5

Le tracé de $\frac{1}{\lambda}$ en fonction de $\frac{1}{[C]_0}$ correspond désormais à une droite (Fig. 5) :

- d'ordonnée à l'origine : $\frac{1}{k_2}$
 - d'abscisse à l'origine :
- $$\frac{1}{\lambda} = 0 \Rightarrow 1 + \frac{K_d}{[C]_0} = 0 \Rightarrow \frac{1}{[C]_0} = -\frac{1}{K_d}$$

(méthode dite de Lineweaver-Burk en catalyse enzymatique).

2.c) Exprimons $\lambda = f\left(\frac{\lambda}{[C]_0}\right)$ à partir de $\lambda = \frac{k_2}{1 + \frac{K_d}{[C]_0}}$:

$$\lambda + K_d \frac{\lambda}{[C]_0} = k_2, \text{ soit : } \lambda = k_2 - K_d \left(\frac{\lambda}{[C]_0} \right).$$

Le tracé de λ en fonction de $\frac{\lambda}{[C]_0}$ donne également une droite (Fig. 6) :

- d'ordonnée à l'origine : k_2
- d'abscisse à l'origine : $\frac{k_2}{K_d}$.

Parmi les trois méthodes, les méthodes b) et c) qui consistent à *linéariser les données* sont plus précises que la méthode a).

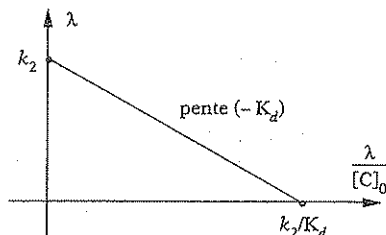


Fig. 6

En outre, la méthode c) donne directement par lecture k_2 tandis que la méthode b) donne $\frac{1}{k_2}$. Or une petite incertitude sur $\frac{1}{k_2}$ deviendra une grande incertitude sur k_2 . La méthode c) est donc la plus précise.

3. Dorénavant, le catalyseur C est noté C.D. comme cyclodextrine.

3.a) Lorsque $[C.D.] = 0 \text{ mol L}^{-1}$, la valeur $\lambda = 6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ correspond à la constante de vitesse de la réaction $S \rightarrow P$ non catalysée.

Remarquons que le modèle précédent (qui supposait $[C] \gg [S]$) n'est plus applicable si $[C] \rightarrow 0$.

Remarquons également que le premier point $[C.D.] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ est le moins fiable (puisqu'il faut $[C.D.]_0$ grand)...

3.b) En choisissant la méthode du 2.c, nous obtenons :

$10^3 \lambda \text{ (s}^{-1}\text{)}$	16,5	22,5	30	37,5	42	45
$\frac{\lambda}{[C.D.]_0} \text{ (s}^{-1} \text{ mol L}^{-1}\text{)}$	13,75	9,78	7,89	6,36	5,53	4,64
Points	A	B	C	D	E	F

Le tracé (à l'exception du point A) confirme bien une droite (Fig. 7), ce qui valide le modèle de la catalyse supramoléculaire ; on obtient :

$$k_2 \simeq 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ et}$$

$$K_d \simeq 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Remarque : La droite de régression linéaire (sans A) donne :

$$\lambda = 0,0661 - 4,49 \cdot 10^{-3} \frac{\lambda}{C_0}.$$

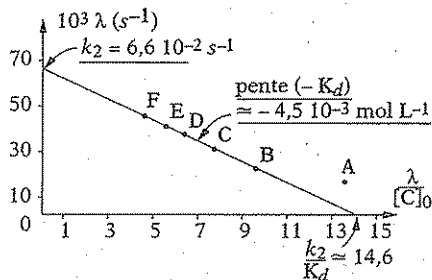


Fig. 7

Small vertical text or barcode on the left edge of the page.

Thermodynamique chimique*

* Limitée au premier principe, l'essentiel de la thermodynamique chimique étant vu en 2^{de} année.

Le premier principe : gran- deurs du système

a

Les systèmes
Grandeurs d'état
Description d'un système
L'énergie interne
État standard

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Les systèmes

• Définition :

- ensemble de corps délimités dans l'espace par une *surface* → *milieu extérieur*,
- *système physicochimique* : système à composition variable (transformations chimiques, physiques).

• Échanges avec le milieu extérieur :

- *matière* → système ouvert, sinon fermé.
- *énergie* (mécanique, électrique,... et chaleur) → *système isolé* si pas d'échanges.

2. Grandeurs d'état

• Deux types :

- *extensives* : dépendent de la quantité de matière ; *additivité*,
- *intensives* : indépendantes de la quantité de matière ; *locales*.

• Phase :

- *région* où les grandeurs intensives, $i(M)$, varient de manière *continue*,
- *phase uniforme* : $i(M)$ constant, $\forall M$,

- grandeurs molaires :

$$X_m = \frac{dX}{dn}$$

X et n : extensifs,
 X_m : intensif.

Si phase uniforme, $X_m = \frac{X}{n}$.

3. Description d'un système

• Grandeurs intensives :

- T, P

- composition :

- titre molaire : $x_i = \frac{n_i}{n}$,

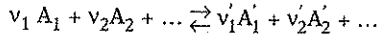
- titre massique : $w_i = \frac{m_i}{m}$,

- concentration : $c_i = \frac{n_i}{V}$,

• Grandeurs extensives :

n_i : quantités de matière.

• Avancement de réaction :



- élémentaire, $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$, ν_i coefficient stœchiométrique algébrique.

- par intégration : $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$.

- existence d'un réactif limitant si proportions non stœchiométriques.

4. L'énergie interne

• Premier principe :

$$U_2 - U_1 = W + Q \rightarrow U \text{ fonction d'état extensive (énergie interne).}$$

$$dU = \delta W + \delta Q \text{ sous forme élémentaire.}$$

$$W = - \int_1^2 P_e dV, P = P_e \text{ si équilibre mécanique, sans autre forme d'énergie}$$

échangée.

- Évolution à $V = \text{constant}$ →

$$Q_V = U_2 - U_1.$$

• **Fonction enthalpie**

- définition : $H = U + PV$

- évolution *isobare* :

$$Q_P = H_2 - H_1$$

• **Système isolé :**

$U = \text{constante}$ → grandeur *conservative*.

5. État standard

• **Définitions :**

- gaz : état *parfait*, à la même T , sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$ → activité $a = \frac{P}{P^\circ}$,

- *phase condensée* : état du solide ou liquide pur sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$. En fait, P a peu d'influence et $a \approx 1$ quel que soit P .

• **Grandeur molaire standard :**

- grandeur molaire sous $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$,

- cas du gaz parfait → $V_m^\circ = \frac{RT}{P^\circ}$ (volume molaire standard),

- ne dépend que de T ,

- enthalpie molaire standard : $H_m^\circ = U_m^\circ + RT$ pour gaz parfait.

b

BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou
réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• Les systèmes

1. Une automobile, moteur en marche, est un système fermé.

.....

• Grandeurs d'état

2. La densité d'un solide est supérieure à celle du gaz, donc il s'agit d'une grandeur extensive.

.....

3. La fumée ne constitue pas une phase.

.....

4. Un tas de sable constitue une phase solide.

.....

• Description d'un système

5. Comme $n_i = \frac{m_i}{M_i}$, M_i masse molaire, titres molaire et massique sont proportionnels.

.....

6. L'oxydation de 13,5 g d'aluminium ($\text{Al} = 27 \text{ g mol}^{-1}$) par un excès d'air, $2\text{Al} + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$, est totale pour un avancement $\xi = 0,25 \text{ mol}$.

◦ Énergie interne

7. À température constante, le volume d'un gaz parfait est doublé ; donc $H_2 - H_1 \neq U_2 - U_1$ car P a varié.
8. Une mole de gaz parfait est comprimée rapidement de $P_1 = 1 \text{ bar}$ et $T_1 = 298 \text{ K}$ à $P_2 = 2 \text{ bar}$ et $T_2 = T_1$, donc le travail mis en jeu est $1,72 \text{ kJ}$.

◦ État standard

9. Pour un gaz parfait, c'est l'état de celui-ci sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$ à 298 K .
10. Le volume molaire standard du gaz parfait, à 0°C , est égal à $22,4 \text{ L mol}^{-1}$ (volume molaire normal).

► Réponses

1. *Non*, car le véhicule émet constamment des gaz d'échappement (les produits de la combustion du carburant).
2. *Non*, car la densité d'un corps (quel que soit son état physique) ne dépend pas de la quantité de matière servant à la définir.
3. *Oui*, car celle-ci est constituée par des particules solides en suspension dans un gaz (système diphasé).
4. *Oui*, si l'on admet que tous les grains de sable sont identiques (en composition) : le passage de l'air, qui entoure le sable, au grain de sable est bien discontinu ($\rho(M)$ discontinu), mais cette discontinuité reste la même pour tous les grains de sable.
5. *Non*, car $x_i = \frac{n_i}{n}$ et $w_i = \frac{m_i}{m}$, avec $n_i = \frac{m_i}{M_i}$ entraînent $w_i = \frac{x_i M_i}{\sum x_j M_j}$.
6. *Oui*, car on part de $n_o = \frac{13,5}{27} = 0,5 \text{ mol} \rightarrow n(\text{Al}) = n_o - 2\xi$, d'où $\xi = \frac{n_o}{2} = 0,25 \text{ mol}$.
7. *Non*, car $H_2 - H_1 = U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1 = U_2 - U_1$ car le gaz parfait suit la loi de Mariotte, $PV = \text{constante}$, à T fixée.
8. *Non*, car la transformation n'est pas isotherme et W dépend du chemin suivi pour relier ces deux états. Pour une transformation isotherme réversible, $W = RT \ln 2 = 1,72 \text{ kJ mol}^{-1}$.
9. *Non*, la définition de l'état standard n'implique que $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$. Si on fixe $T = 298 \text{ K}$ en plus, on a un état standard particulier.
10. *Non*, car $v_m^\circ = \frac{RT_o}{P^\circ} = 22,7 \text{ L mol}^{-1}$ est différent du volume molaire normal $22,4 \text{ L mol}^{-1}$ ($T_o = 273 \text{ K}$ mais $P = 1,013 \text{ bar}$).



EXERCICES ET PROBLÈMES

AVANCEMENT DE RÉACTION

1. Dissociation du calcaire

Dans un récipient de $V = 10 \text{ L}$, initialement vide et maintenu à $820 \text{ }^\circ\text{C}$, on introduit 20 g de CaCO_3 . Il se produit la réaction : $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$.
On mesure $P = 0,2 \text{ bar}$.

a) Calculer l'avancement de la réaction.

b) Quelle quantité minimale de calcaire (CaCO_3) faut-il introduire pour mesurer $P = 0,2 \text{ bar}$. $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ et $\text{CaCO}_3 = 100 \text{ g mol}^{-1}$.

◆ a) On part de $n = \frac{20}{100} = 0,2 \text{ mol}$ de calcaire.

Écrivons le bilan de la réaction :

CaCO_3	\rightleftharpoons	CaO	+	CO_2
n		0		0
$n - \xi$		ξ		ξ

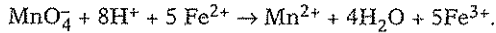
Seul CO_2 est gazeux, de sorte que $PV = \xi RT \Rightarrow \xi = \frac{PV}{RT}$.

On trouve $\xi = 0,022 \text{ mol}$, valeur bien inférieure à n , d'où $\xi = 0,022 \text{ mol}$.

b) Il est nécessaire d'avoir 0,022 mol de CO_2 pour mesurer $P = 0,2$ bar. Il faut donc partir d'au moins 0,022 mol de CaCO_3 , soit 2,2 g.

2. Étude d'une réaction rédox

On considère la réaction totale :



On mélange 10 mL de solution de MnO_4^- à 0,02 mol L^{-1} et en milieu acide et 30 mL de solution Fe^{2+} à 0,1 mol L^{-1} .

Calculer l'avancement de la réaction et en déduire les différentes quantités de matière (sauf pour H^+). Quelle quantité minimale de H^+ faut-il ajouter ?

◆ Calculons les quantités initiales de matière : d'après l'expression de la concentra-

tion $c = \frac{n}{V} \Rightarrow n = cV$, avec n en mmol si c en mol L^{-1} et V en mL.

$$n(\text{MnO}_4^-) = 10 \times 0,02 = 0,2 \text{ mmol} \text{ et } n(\text{Fe}^{2+}) = 30 \times 0,1 = 3 \text{ mmol}.$$

Traduisons le bilan de matière avec ξ en mmol :

MnO_4^-	+	5Fe^{2+}	+	8H^+	\rightarrow	Mn^{2+}	+	5Fe^{3+}	+	$4\text{H}_2\text{O}$
0,2		3		n_0		0		0		
$0,2 - \xi$		$3 - 5\xi$		$n_0 - 8\xi$		ξ		5ξ		

Cherchons le réactif limitant :

- si MnO_4^- , $\xi_{\text{max}} = 0,2$ mmol ;

- si Fe^{2+} , $\xi_{\text{max}} = \frac{3}{5} = 0,6$ mmol.

Le réactif limitant est donc MnO_4^- et $\xi = 0,2$ mmol.

On en déduit :

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0 ; n(\text{Fe}^{2+}) = 2 \text{ mmol} ; n(\text{Mn}^{2+}) = 0,2 \text{ mmol} \text{ et } n(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mmol}.$$

Il faut donc $n_0 = 8 \xi = 1,6$ mmol de H^+ .

3. Formation du trioxyde de soufre

Soit la réaction $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ (système gazeux). À $T = 700$ K, sous $P = 1$ bar, la composition du système est : 0,21 % de SO_2 ; 10,3 % de SO_3 ; 5,37 % de O_2 et 84,12 % de N_2 (il s'agit des titres molaires ou % volumiques).

En raisonnant sur 100 moles, calculer :

a) l'avancement de la réaction sachant qu'au départ le système ne contient que SO_2 , O_2 et N_2 ,

b) la composition initiale du système.

◆ a) Faisons un bilan molaire

2SO_2	+	O_2	\rightleftharpoons	2SO_3
a		b		0
$a - 2\xi$		$b - \xi$		2ξ

ξ étant l'avancement de la réaction, a et b les quantités initiales de SO_2 et O_2 (c est la quantité initiale de N_2).

La quantité totale n de gaz est : $n = a + b + c - \xi$.

Si on raisonne sur $n = 100$ mol, le titre molaire de SO_3 permet d'écrire :

$$x = 0,103 = \frac{2\xi}{n} \rightarrow \xi = \underline{5,15 \text{ mol}}$$

b) Utilisons les titres molaires de SO_2 et O_2 :

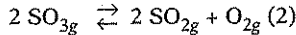
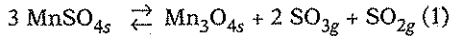
$$-\text{SO}_2 : 0,0021 = \frac{a - 2\xi}{n} \rightarrow a = \underline{10,51 \text{ mol}}$$

$$-\text{O}_2 : 0,0537 = \frac{b - \xi}{n} \rightarrow b = \underline{10,52 \text{ mol}}$$

On calcule $c = \underline{84,12 \text{ mol}}$ de N_2 $\left(0,8412 = \frac{c}{n} \right)$.

4. Cas de deux réactions couplées

À $T = 1300 \text{ K}$, dans un récipient vide, on place un excès de sulfate de manganèse solide. Il se produit les deux équilibres :



En appelant ξ_1 et ξ_2 les avancements des réactions (1) et (2), établir les différents bilans de matière en fonction de ces deux avancements.

◆ Pour la 1^{re} réaction :

3MnSO_4	\rightleftharpoons	Mn_3O_4	$+$	2SO_3	$+$	SO_2
n		0		0		0
$n - 3\xi_1$		ξ_1		$2\xi_1$		ξ_1

Pour la 2^e réaction :

2SO_3	\rightleftharpoons	2SO_2	$+$	O_2
$2\xi_1$		ξ_1		0
$2\xi_1 - 2\xi_2$		$\xi_1 + 2\xi_2$		ξ_2

Soit finalement (seul cet état final correspond à un état défini du système).

Produit	MnSO_4	Mn_3O_4	SO_3	SO_2	O_2
n	$n - 3\xi_1$	ξ_1	$2(\xi_1 - \xi_2)$	$\xi_1 + 2\xi_2$	ξ_2

ACTIVITÉ D'UN GAZ

5. Activité des constituants de l'air

On considère l'air ($\text{O}_2 + 4\text{N}_2$) sous $P = 1 \text{ bar}$. Ces deux constituants de l'air sont-ils dans leur état standard ? Calculer leur activité.

- ◆ Non car il faudrait que pour chaque gaz la pression partielle soit de 1 bar :

$$P_{H_2} = P_{O_2} = P^{\circ} = 1 \text{ bar}$$

Dans le cas indiqué ($P = 1 \text{ bar}$), calculons les deux pressions partielles : $p_i = x_i P$.

$$P_{O_2} = \frac{1}{5} P = 0,2 \text{ bar et } P_{N_2} = \frac{4}{5} P = 0,8 \text{ bar.}$$

On déduit les activités : $a_i = \frac{p_i}{P^{\circ}}$.

$$\underline{a(O_2) = 0,2} \text{ et } \underline{a(N_2) = 0,8.}$$

6. L'air et ses constituants dans l'état standard

Quelle doit être la pression de l'air ($O_2 + 4N_2$) pour que O_2 et N_2 soient dans leur état standard ?

- ◆ On doit donc avoir $P_{O_2} = P_{N_2} = P^{\circ} = 1 \text{ bar}$. Or cette double condition ne peut être réalisée.

En effet, $P_i = x_i P$, P_i étant la pression partielle d'un gaz de titre molaire x_i et P la pression totale.

On ne peut donc avoir $P_{O_2} = P_{N_2}$ car $x(O_2) = \frac{x(N_2)}{5}$.

7. Cas d'un gaz réel

On donne, pour l'activité d'un gaz :

$$\ln a = \ln \frac{P}{P^{\circ}} + \frac{bP}{RT}, \quad b \text{ étant une constante.}$$

Ce gaz est-il parfait ? Calculer son coefficient d'activité.

Que se passe-t-il si $P \rightarrow 0$? Ce résultat était-il prévisible ?

- ◆ Ce gaz n'est pas parfait car son activité a n'est pas égale à $\frac{P}{P^{\circ}}$. Cette activité

s'écrit : $a = \gamma \frac{P}{P^{\circ}}$, γ étant le coefficient d'activité.

On a : $\ln a = \ln \gamma + \ln \frac{P}{P^{\circ}}$, d'où par identification :

$$\ln \gamma = \frac{bP}{RT}$$

Si $P \rightarrow 0$, $\ln \gamma \rightarrow 0$ et $\gamma \rightarrow 1$: ce gaz tend vers l'état parfait lorsque sa pression tend vers 0 (définition du gaz parfait).

GRANDEURS MOLAIRES

8. Volume molaire du mercure

Le mercure Hg a pour volume massique $u = 73,6 \text{ cm}^3 \text{ kg}^{-1}$. Calculer son volume molaire. Hg = 200,6 g mol⁻¹.

- ◆ Le volume massique est par définition égal à $u = \frac{v}{m}$.

Si $m = M$, masse molaire, on calcule le volume molaire $V_m = uM$, d'où :

$$\underline{V_m = 14,76 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}.$$

9. Énergie interne molaire d'un solide

- ◆ Pour la silice, SiO_2 ($M = 60,1 \text{ g mol}^{-1}$ et $\rho = 2,6 \text{ g cm}^{-3}$), on donne $H_m^0 = -911 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 298 K. Calculer U_m^0 . Quelle erreur commet-on en assimilant H_m^0 et U_m^0 ?

- ◆ Les deux grandeurs enthalpie et énergie interne sont reliées par : $H_m = U_m + PV_m$.

Dans l'état standard, on déduit $U_m^0 = H_m^0 - P^0 V_m^0$, avec $P^0 = 1 \text{ bar}$.

Il faut calculer le volume molaire standard de la silice :

$$\rho = \frac{m}{v} \text{ étant la masse volumique, on déduit le volume } v \text{ d'une masse } m \text{ par } v = \frac{m}{\rho},$$

soit $V_m = \frac{M}{\rho}$ en raisonnant sur une mole.

$$V_m = 23,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ ou } 23,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Calculons $P^0 V_m^0 = 10^5 \times 23,1 \cdot 10^{-6} = 2,3 \text{ J mol}^{-1}$.

Cette valeur est donc tout à fait négligeable devant 911 kJ mol^{-1} et

$U_m^0 = -911 \text{ kJ mol}^{-1}$, l'erreur faite étant de $\frac{2,3}{911 \cdot 10^3} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ soit une erreur de

$$\underline{2,5 \cdot 10^{-4} \%}.$$

10. Énergie interne molaire d'un gaz

- ◆ Pour le dioxyde de soufre gazeux, SO_2 , on donne à 298 K, $H_m^0 = -297 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calculer U_m^0 à 298 K. Quelle erreur commet-on en assimilant ces deux grandeurs molaires standard ?

- ◆ On a toujours $U_m^0 = H_m^0 - P^0 V_m^0$, SO_2 étant supposé parfait, $P^0 V_m^0 = RT$.

À 298 K, $RT = 2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, soit $\underline{U_m^0 = -299,5 \text{ kJ mol}^{-1}}$.

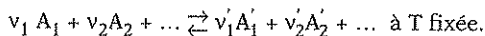
Si on assimile ces deux grandeurs, on commet une erreur de $\frac{2,5}{297} = 8,4 \cdot 10^{-3}$ soit 0,8 %.

Transformations chimiques : gran- deurs de réaction

*Évolutions d'un système chimique
Grandeurs standard de réaction
Enthalpie standard de formation
Énergie d'une liaison chimique*

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Évolutions d'un système chimique



- À volume constant :

$$Q_V = U_2 - U_1 \text{ ne dépend que des états } \Sigma_1 \text{ et } \Sigma_2.$$

- À pression constante :

$$Q_P = H_2 - H_1 \text{ ne dépend que des états } \Sigma_1 \text{ et } \Sigma_2.$$

- Relation entre chaleurs de réaction :

$$Q_P = Q_V + \Delta n RT \text{ : } \Delta n, \text{ gaz.}$$

2. Grandeurs standard de réaction

- **Définition** : $X = X(T, P, \dots n_i, \dots) \rightarrow X^\circ = X^\circ(T, \dots n_i, \dots)$ si état standard pour tout constituant.

- Grandeur molaire standard :

$$X_i^o = \left(\frac{\partial X^o}{\partial n_i} \right)_{T, n_j \neq n_i}$$

- Grandeur standard de réaction :

$$\Delta_r X^o = \sum_i \nu_i X_i^o = \left(\frac{\partial X^o}{\partial \xi} \right)_T$$

• Diverses grandeurs standard de réaction :

- Énergie interne : $\Delta_r U^o = \sum_i \nu_i U_i^o = \left(\frac{\partial U^o}{\partial \xi} \right)_T$,

- Enthalpie : $\Delta_r H^o = \sum_i \nu_i H_i^o = \left(\frac{\partial H^o}{\partial \xi} \right)_T$

avec la relation :

$$\Delta_r H^o = \Delta_r U^o + \Delta_r \nu_g RT$$

• Variation avec T :

$$\frac{d(\Delta_r H^o)}{dT} = \Delta_r C_p^o \quad \text{: relation de Kirchhoff.}$$

• Retour sur les deux évolutions : chaleurs de réaction

- à V constant : $Q_V = \xi \Delta_r U^o$,

- à P constant : $Q_P = \xi \Delta_r H^o$.

3. Enthalpie standard de formation

• État standard de référence du corps pur → état du corps pur sous la phase stable, sous $P^o = 1$ bar.

• Convention :

$\Delta_f H^o$ (corps simple, état standard de référence) = 0, à toute température.

• Calcul de $\Delta_r H^o$:

$$\Delta_r H^o = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^o \quad \text{: loi de Hess.}$$

4. Énergie d'une liaison chimique

- Définition : $AB_{(g)} \rightarrow A_{(g)} + B_{(g)}$

$$D_{(A-B)} = \Delta_r H^\circ$$
 de la réaction ci-dessus.

- Utilisation : $A_2 + B_2 \rightarrow 2A - B$

$$\Delta_r H^\circ = D_{(A_2)} + D_{(B_2)} - 2D_{(A-B)} \dots$$



BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• **Évolution d'un système chimique**

1. Au cours d'une évolution isotherme à V constant ou à P constant, l'énergie interne est la même dans l'état final.

.....

2. $Q_P = Q_V$ pour la réaction $FeO_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow Fe_{(s)} + H_2O_{(g)}$.

.....

• **Grandeurs standard de réaction**

3. Une grandeur standard d'un système ne dépend que de la température.

.....

4. Une grandeur standard de réaction ne dépend que de la température.

.....

5. Pour une réaction endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$), l'enthalpie standard de réaction augmente avec T d'après la loi de Kirchhoff.

.....

• **Enthalpie standard de formation**

6. L'état standard de référence du corps pur peut changer de nature selon la température.

.....

7. Par convention et pour tout corps simple, dans son état standard de référence, $\Delta_f H^\circ = 0$ qu'à $T = 298 \text{ K}$.

8. La connaissance des enthalpies de formation des produits formés permet le calcul de l'enthalpie standard de réaction.

9. À 100°C , l'enthalpie standard de formation de l'eau gazeuse est supérieure à celle de l'eau liquide (ces réactions sont exothermiques).

◦ **Énergie d'une liaison**

10. La réaction $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ est exothermique car $2D(\text{HCl}) > D(\text{H}_2) + D(\text{Cl}_2)$.

► **Réponses**

1. *Non*, car selon que l'évolution se produit à V ou à P constants, l'état final n'est pas le même (seule la température est la même, par hypothèse).

2. *Oui*, car la quantité de gaz (1 mol) est la même dans les deux états initial et final.

3. *Non*, car c'est une grandeur du système, donc extensive, de la forme $X^\circ(T, \dots, n_i, \dots)$.

4. *Oui*, car c'est une grandeur de réaction, donc intensive, qui ne dépend plus que de T .

5. *Non*, car le sens de variation, $\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT}$, dépend du signe de $\Delta_r C_p^\circ$ (dont le signe n'est pas lié à celui de $\Delta_r H^\circ$).

6. *Oui*, car on choisit selon T la variété thermodynamiquement la plus stable (donc la plus abondante).

7. *Non*, car la convention est valable pour toute température.

8. *Non*, car il est nécessaire de connaître également les $\Delta_f H^\circ$ pour les produits réagissants.

9. *Oui*, car le passage du liquide à la vapeur nécessite une fourniture d'énergie : la réaction sera donc moins exothermique pour la formation du gaz et par conséquent supérieure.

10. *Oui*, car l'enthalpie standard de réaction se calcule à partir des énergies de liaison selon $\Delta_r H^\circ = D(\text{H}_2) + D(\text{Cl}_2) - 2D(\text{HCl}) < 0$.



EXERCICES ET PROBLÈMES

CHALEURS DE RÉACTION

1. Réaction de Deacon

Soit la réaction : $4 \text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$.

a) Calculer l'enthalpie de cette réaction, l'eau étant gazeuse.

Données : $\Delta_f H^\circ (\text{HCl}) = -92,3$; $\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ à $t = 25^\circ\text{C}$.

b) Calculer l'enthalpie de cette même réaction, l'eau formée étant liquide. L'enthalpie de vaporisation de l'eau est de 44 kJ mol^{-1} .

c) Calculer à 25°C , la chaleur de réaction à volume constant.

◆ a) L'utilisation de la loi de Hess, $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$ permet de calculer :

$$\Delta_r H^\circ = 2(-241,8) - 4(-92,3) = -114,4.$$

$$\underline{\Delta_r H^\circ = -114,4 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Pour les deux corps simples, O_2 et Cl_2 , $\Delta_f H^\circ = 0$ par convention.

b) Dans la réaction précédente, l'eau est gazeuse.

Envisageons la réaction de condensation de ce gaz en liquide : $2 \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$: $\Delta_r H^\circ = -44 \times 2 = -88 \text{ kJ mol}^{-1}$ car cette transformation physique est exothermique.

Pour la réaction de Deacon avec formation d'eau liquide, il suffit de faire la somme de deux bilans, la réaction étant elle-même la somme des deux réactions.

$$\Delta_r H^\circ = -202,4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

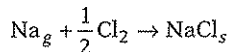
- c) À 25 °C, l'eau formée est liquide et :

$$Q_v = \Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta_r \nu_g RT \quad \text{avec} \quad \Delta_r \nu_g = 1 - 4 - 1 = -4.$$

Soit $\Delta_r \nu_g RT = -9,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $Q_v = -192,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2. Calcul de Q_p

On donne les enthalpies molaires : $\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}_s) = -411,2$; $\Delta_f H^\circ(\text{Na}_g) = 108,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calculer la chaleur de réaction à pression constante de :



- ◆ On calcule facilement :

$$Q_p = \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -411,2 - 108,7 - 0 \rightarrow Q_p = -519,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ENTHALPIE DE COMBUSTION

3. Cas du butane

Étude de la combustion du butane, C_4H_{10} .

- a) Écrire cette réaction.
b) Calculer l'enthalpie de combustion.

Données : $\Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -124,8$; $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393,5$ et $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (l'eau étant gazeuse).

- ◆ a) $\text{C}_4\text{H}_{10} + 6,5 \text{ O}_2 \rightarrow 4 \text{ CO}_2 + 5 \text{ H}_2\text{O}$.

b) L'utilisation de la loi de Hess, $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$ permet de calculer :

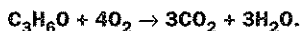
$$\Delta_r H^\circ = (-393,5)4 - 241,8 \times 5 + 124,8 \rightarrow \Delta_r H^\circ = -2658,2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

4. Cas de l'acétone

La chaleur de combustion de l'acétone, CH_3COCH_3 , étant de $-1790 \text{ kJ mol}^{-1}$, calculer la chaleur de formation de l'acétone.

Données : $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393,5$ et $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (l'eau étant liquide).

- ◆ La réaction de combustion s'écrit :



$$\text{On exprime : } \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = 3\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}).$$

$$\text{On déduit : } \Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 3\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_r H^\circ.$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = -247,9 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

5. Calcul d'une température de flamme

Pour la réaction $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_g$, l'enthalpie standard de combustion, à 298 K, vaut $\Delta_r H^\circ = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. On réalise la combustion du dihydrogène dans l'air (air = $\text{O}_2 + 4\text{N}_2$), le dioxygène de l'air étant en quantité stoechiométrique, à 25 °C. Calculer la température finale, la transformation étant adiabatique.

On donne : $C_p(\text{N}_2) = 29,1$ et $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 33,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

- ♦ La réaction a lieu à 298 K et libère $-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; cette énergie sert à chauffer les produits après combustion (H_2O et 2N_2) de $T_0 = 298$ à T_f telle que :

$$\Delta_r H^\circ + \int_{T_0}^{T_f} [C_p(\text{H}_2\text{O}) + 2C_p(\text{N}_2)] dT = 0 \rightarrow -241800 + (91,8)(T_f - T_0) = 0$$

$$\rightarrow T_f = T_0 + 2634 = 2932\text{K} \rightarrow \underline{T_f = 2932\text{K}}$$

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

6. Formation du chlorure d'hydrogène

On donne à 25 °C l'enthalpie molaire de HCl, $\Delta_f H^\circ = -92,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Calculer, à 125 °C, l'enthalpie de la réaction $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ sachant que les capacités thermiques, à pression constante, de H_2 , Cl_2 et HCl valent respectivement 28,8 ; 33,9 et 29,1 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

- ♦ On calcule, à 25 °C, $\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) = -184,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

L'utilisation de la relation de Kirchhoff permet d'écrire :

$$\frac{d(\Delta_r H^\circ)}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = -4,5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Comme cette valeur est constante, on calcule à $T = 398 \text{ K}$:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \Delta_r C_p^\circ(T - T_0) \text{ d'où : } \underline{\Delta_r H^\circ(398) = -185,1 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

7. Synthèse du méthanol

Pour la réaction de synthèse du méthanol gazeux, $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$, on donne à 298 K :

	CO	H ₂	CH ₃ OH
$\Delta_f H^\circ, \text{kJ mol}^{-1}$	-110,5	0	-201,2
$C_p^\circ, \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	28,6	27,8	8,4 + 0,125T

- a) Calculer l'enthalpie standard, $\Delta_r H^\circ$, à 298 K.
 b) Dédire la relation entre $\Delta_r H^\circ$ et la température T.

Calculer la valeur de $\Delta_r H^\circ$ à $T = 523 \text{ K}$. Quelle erreur commet-on si on suppose que $\Delta_r H^\circ$ ne dépend pas de la température ?

◆ a) Pour cette réaction, on calcule à $T_0 = 298 \text{ K}$:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -201,2 - (-110,5) = -90,7 \rightarrow \underline{\Delta_r H^\circ = -90,7 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

b) La relation de Kirchhoff s'écrit :

$$\frac{d(\Delta_r H^\circ)}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{pi}^\circ = -75,8 + 0,125 T.$$

En intégrant cette relation entre T_0 et T , on a :

$$\Delta_r H^\circ(T) - \Delta_r H^\circ(T_0) = -75,8(T - T_0) + \frac{0,125}{2}(T^2 - T_0^2),$$

soit $\underline{\Delta_r H^\circ(T) = -73662 - 75,8T + 0,0625T^2}$.

On calcule $\underline{\Delta_r H^\circ(523) = -96,2 \text{ kJ mol}^{-1}}$ contre $-90,7$ soit une erreur de $\frac{5,5}{96,2} =$

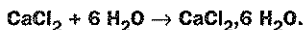
5,7 % : la correction n'est donc pas négligeable.

AUTRES GRANDEURS DE RÉACTION

8. Enthalpie d'hydratation

On donne, pour les chaleurs de formation de CaCl_2 et $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, les valeurs : $-796,1$ et $-2608,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calculer l'enthalpie d'hydratation de CaCl_2 ($\Delta_f H^\circ = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour l'eau liquide).

◆ Écrivons la réaction d'hydratation :



On peut écrire :

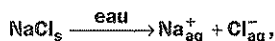
$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = (-2608,9) - (-796,1) - (-285,8) \times 6 \rightarrow \underline{\Delta_r H^\circ = -98 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

9. Enthalpie de dissolution

On donne, pour les enthalpies de formation de NaCl_s , Na_{aq}^+ et Cl_{aq}^- soit : $-411,2$; $-240,3$ et $-167,1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Calculer l'enthalpie de dissolution de NaCl_s .

◆ La réaction de dissolution s'écrit :



l'eau n'apparaissant pas comme un réactif.

On calcule :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -240,3 - 167,1 - (-411,2) \rightarrow \underline{\Delta_r H^\circ = 3,8 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

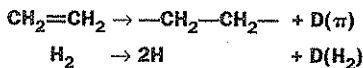
Cette réaction est légèrement endothermique.

10 Enthalpie d'hydrogénation

Calculer l'enthalpie d'hydrogénation de l'éthylène, C_2H_4 , en éthane, C_2H_6 , sachant que les énergies de liaison valent :

$$D(\text{liaison } \pi) = 260 \quad D(\text{H—H}) = 432 \quad D(\text{C—H}) = 411 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

♦ La réaction s'écrit $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$. Envisageons le chemin :



puis $2H + -CH_2-CH_2- \rightarrow CH_3-CH_3 - 2D(C-H)$ car on crée deux liaisons.

Le bilan enthalpique se traduit par :

$$\Delta_r H^\circ = D(\pi) + D(H_2) - 2D(C-H) = -130 \rightarrow \underline{\Delta_r H^\circ = -130 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

PROBLÈMES DE SYNTHÈSE

• Comparaison méthanal et propanone ————— INA

1. À partir des données suivantes à 25 °C :

• Enthalpie standard de combustion en H_2O liquide et CO_2 gaz de :

$$\Delta_{\text{com}} H^\circ = \begin{cases} \text{Propanone} : -1784 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \text{Méthanal} : -560,5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{cases}$$

• Enthalpie standard de formation de :

$$\Delta_f H^\circ = \begin{cases} H_2O (\text{liquide}) : -285,8 \text{ kJ mol}^{-1} \\ CO_2 (\text{gaz}) : -394,5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{cases}$$

• Énergie d'une liaison :

$$D_{A-B} = \begin{cases} C-H \text{ dans la propanone} & : + 384,5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ C-H \text{ dans le méthanal} & : + 363,6 \text{ kJ mol}^{-1} \\ H-H \text{ dans la molécule de dihydrogène} & : + 435,5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ C-C \text{ dans la propanone} & : + 334,4 \text{ kJ mol}^{-1} \\ O=O \text{ dans la molécule de dioxygène} & : + 497,9 \text{ kJ mol}^{-1} \end{cases}$$

• Enthalpie standard de sublimation du carbone graphite :

$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ = + 714,3 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

a) Calculer les enthalpies standard de formation de la propanone et du méthanal.

b) Calculer l'énergie de la liaison $C=O$ dans la propanone et dans le méthanal.

2. Les moments dipolaires des molécules de propanone et de méthanal sont respectivement :

$$\mu_{\text{propanone}} = 2,88 \text{ debye} \text{ et } \mu_{\text{méthanal}} = 2,33 \text{ debye}.$$

Les angles des liaisons R_1-C-R_1 (où R_1 est CH_3 ou H) dans ces deux molécules sont sensiblement identiques ($117^\circ \pm 1^\circ$).

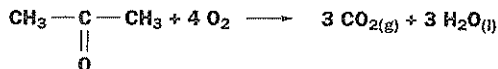
a) En déduire le sens du moment dipolaire d'une liaison CH_3-C . Comment appelle-t-on cet effet ?

b) Les conclusions du a) permettent-elles d'interpréter les résultats obtenus au 1.b) ?

◆ 1. Énergie de la liaison $C=O$.

a) Nous utilisons la loi de Hess, relative aux enthalpies standard de formation :

• Propanone : écrivons sa réaction de combustion :



$$\Delta_{\text{com}} H^\circ = 3\Delta_f H^\circ (CO_2) + 3\Delta_f H^\circ (H_2O_l) - \Delta_f H^\circ (\text{one})$$

On rappelle que $\Delta_f H^\circ (O_2) = 0$ pour toute température.

On déduit : $\Delta_f H^\circ (\text{propanone}) = -256,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

• Méthanal :

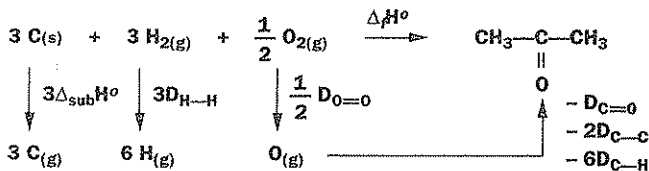


$$\Delta_{\text{com}} H^\circ = \Delta_f H^\circ (CO_2) + \Delta_f H^\circ (H_2O_l) - \Delta_f H^\circ (\text{al})$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{méthanal}) = -119,8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

b) Nous utilisons désormais la loi de Hess relative aux énergies de liaison.

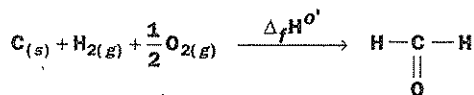
• Propanone : illustrons le chemin suivi par un cycle :



$$\Delta_f H^\circ (\text{one}) = 3\Delta_{\text{sub}} H^\circ + 3D_{H-H} + \frac{1}{2} D_{O=O} - D_{C=O} - 2D_{C-C} - 6D_{C-H}.$$

On déduit : $D_{C=O} = +979,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

• Méthanal : même méthode :



Nous avons cette fois :

$$\Delta_f H^\circ (\text{al}) = \Delta_{\text{sub}} H^\circ + D_{H-H} + \frac{1}{2} D_{O=O} - D_{C=O} - 2D_{C-H}.$$

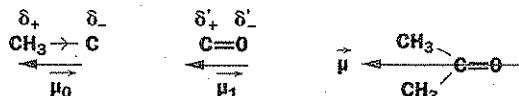
On déduit : $D_{C=O} = +791,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La liaison $C=O$ est nettement plus forte dans la propanone que dans le méthanal.

2.a) En théorie de la mésomérie, nous pouvons décrire un dérivé carbonyle par les deux mésomères :



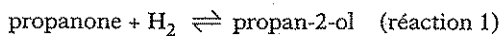
Les groupements R_1 \rightarrow manifestent vis-à-vis du carbone trigonal un effet électro-donneur (effet inductif + I), le moment dipolaire mesuré de la molécule correspondant aux contributions de toutes les liaisons :



b) La comparaison de $\mu_{\text{propanone}}$ et de $\mu_{\text{méthanal}}$ prouve la contribution des deux méthyles à la polarité de la molécule. Le nuage électronique est donc renforcé au niveau de $C=O$ dans la propanone ce qui justifie l'énergie de liaison plus grande.

• Étude d'un réacteur de conversion adiabatique — ENSI

La synthèse du propan-2-ol à partir de propanone (acétone) et de dihydrogène est réalisée en phase gazeuse, au sein d'un réacteur de conversion, selon l'équation :



La spécificité du catalyseur mis en œuvre fait que seule cette réaction peut avoir lieu.

Les hypothèses suivantes sont admises :

- à l'entrée du réacteur de conversion, les gaz ne contiennent que de la propanone et du dihydrogène en proportions stœchiométriques,
- le réacteur de conversion est considéré comme adiabatique et fonctionnant sous une pression totale constante de $1,2 \cdot 10^5$ Pa,
- les gaz suivent la loi des gaz parfaits.

De plus, devront être adoptées les notations ci-après, relatives aux composés chimiques :

- propanone : indice inférieur D
- dihydrogène : indice inférieur H
- propan-2-ol : indice inférieur P.

Données thermodynamiques :

- capacités calorifiques molaires des gaz à pression constante, exprimées en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ et considérées comme indépendantes de la température.

$$- C_{pD}^{\circ} = 74,82$$

$$- C_{pH}^{\circ} = 27,70$$

$$- C_{pP}^{\circ} = 88,65$$

- température de référence $T_0 = 298$ K.

- enthalpies standard de formation, à l'état gazeux, en kJ mol^{-1} à la température de référence T_0 :

$$\Delta_f H_D^0 = -216,4 \quad \Delta_f H_P^0 = -272,2 \quad \Delta_f H_H^0 = 0.$$

- 1) Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à la température de référence $T_0 = 298 \text{ K}$.
- 2) Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 450 K.
- 3) À la sortie du réacteur de conversion, la transformation n'est pas totale. Elle est évaluée par l'intermédiaire de la grandeur α (taux de conversion) définie par :

$$\alpha = \frac{\text{quantité de D transformée}}{\text{quantité de D à l'entrée du réacteur}}$$

3.1 Établir la relation littérale liant la variation de température subie par le gaz, ΔT ($\Delta T = T_{\text{sortie}} - T_{\text{entrée}} = T_s - T_e$) à α et à l'enthalpie standard de la réaction 1 à T_e .

3.2 Calculer les valeurs ΔT et T_s pour α égal à 0,2 et $T_e = 450 \text{ K}$.

◆ Avec les notations de l'énoncé, la réaction étudiée devient :



1) Nous appliquons la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0, \text{ soit ici à } 298 \text{ K} :$$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H_P^0 - \Delta_f H_D^0 - \Delta_f H_H^0.$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = -55,8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La réaction (1) est exothermique.

2) Les réactifs et produits étant gazeux à 298 K comme à 450 K, l'intégration de la loi de Kirchhoff conduit à :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0 \Rightarrow \Delta_r H^0(T) - \Delta_r H^0(T_0) = \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0 dT.$$

On calcule $\Delta_r C_p^0 = C_{pP}^0 - C_{pD}^0 - C_{pH}^0 = -13,87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ce qui donne :

$$\Delta_r H_{450}^0 = -55\,800 + (-13,87)(450 - 298)$$

$$\Delta_r H_{450}^0 = -57,9 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

On constate que l'enthalpie standard de la réaction (1) varie peu avec la température.

3) Dressons un bilan de matière traduisant l'avancement de la réaction (1) dans le réacteur de conversion.

	D	+	H	\rightleftharpoons	P
Entrée	n		n		0
Sortie	$n - \xi$		$n - \xi$		ξ

Par définition du taux de conversion : $\alpha = \frac{\xi}{n}$.

$$\text{Sortie} \quad n(1 - \alpha) \quad n(1 - \alpha) \quad n\alpha$$

3.1 Le réacteur de conversion est adiabatique, donc il n'y a aucun transfert de chaleur vers le milieu extérieur. La chaleur libérée par la réaction exothermique sert à échauffer les produits sortant du réacteur.

Comme il s'agit d'une transformation isobare.

$$Q_p = \Delta H_{\text{sys}} = 0 = \xi \Delta_r H_{T_e}^0 + \int_{T_e}^{T_s} \left[(n - \xi)(C_{pD}^0 + C_{pH}^0) + \xi C_{pP}^0 \right] dT.$$

L'emploi du taux de conversion $\alpha = \frac{\xi}{n}$ permet de faire disparaître n .

$$0 = \alpha \Delta_r H_{T_e}^0 + \left[(1 - \alpha)(C_{pD}^0 + C_{pH}^0) + \alpha C_{pP}^0 \right] (T_s - T_e).$$

On en déduit :

$$\Delta T = T_s - T_e = \frac{-\alpha \Delta_r H_{T_e}^0}{(1 - \alpha)(C_{pD}^0 + C_{pH}^0) + \alpha C_{pP}^0}.$$

3.2 Si l'on se donne $\alpha = 0,2$ et $T_e = 450 \text{ K}$, soit $\Delta_r H_{T_e}^0 = -57,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, il vient :

$$\Delta T = 116 \text{ K} \quad \text{et} \quad T_s = 566 \text{ K}.$$

Transformations physico- chimiques

a

Transformations physiques
Enthalpies standard de changement d'état
Autres transformations

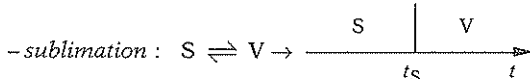
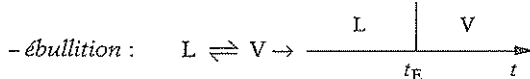
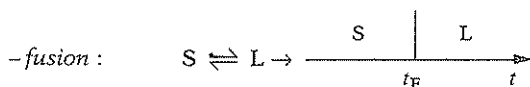
ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Transformations physiques

• Les différentes phases du corps pur :

- solide,
- liquide,
- gaz.

• Les changements d'état du corps pur :



• Diagramme d'état du corps pur (Fig. 1)

3 courbes de changement d'état : fusion (F), ébullition (E) et sublimation (S) ; T : point triple.

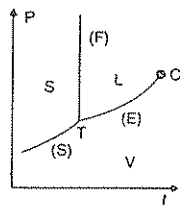


Fig. 1

2. Enthalpies standard de changement d'état

- Cas général, $\varphi_1 \rightleftharpoons \varphi_2$ (φ_2 plus désordonnée que φ_1)

- bilan thermique : $L = Q_P = H_2 - H_1$,

- état standard : $L^\circ = H_2^\circ - H_1^\circ$.

- Les différents cas :

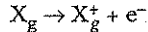
- enthalpie standard de fusion : $L_F = \Delta H_{\text{fus}}^\circ = H_L^\circ - H_S^\circ$,

- enthalpie standard d'ébullition : $L_E = \Delta H_{\text{ébu}}^\circ = H_V^\circ - H_L^\circ$,

- enthalpie standard de sublimation : $L_S = \Delta H_{\text{sub}}^\circ = H_V^\circ - H_S^\circ$.

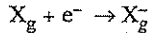
3. Autres transformations

- Réaction d'ionisation :



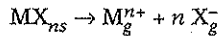
$$\Delta H_{\text{ion}}^\circ = \Delta_f H^\circ(X_g^+) - \Delta_f H^\circ(X_g) = I \text{ (voir Architecture moléculaire).}$$

- Réaction d'attachement électronique :



$$\Delta H_{\text{éle}}^\circ = \Delta_f H^\circ(X_g^-) - \Delta_f H^\circ(X_g) = -A \text{ (voir Architecture moléculaire).}$$

- Ionisation d'un solide :



- enthalpie standard réticulaire : $\Delta H_{\text{rét}}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$.

- utilisation d'un cycle de Born-Haber (voir exercice 11).



BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

⊙ Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

◦ Transformations physiques

1. Tout corps pur présente trois phases différentes.

.....

2. La solidification est la transformation inverse de la sublimation.

.....

3. Les états liquide et gazeux ne peuvent pas toujours être différenciés.

.....

4. L'état solide existe toujours aux très basses températures.

.....

◦ Enthalpies standard de changement d'état

5. Tout changement d'état est une transformation isobare.

.....

6. Les trois enthalpies standard de changement d'état (L_F , L_E , L_S) sont des grandeurs positives.

.....

7. La transformation d'un gaz en phase condensée est une transformation exothermique.

8. Les trois enthalpies standard de changement d'état (L_F , L_E , L_S) ne sont pas indépendantes.

9. L'enthalpie standard d'ionisation des métaux alcalins (1^{re} colonne) augmente avec la taille des atomes.

10. L'enthalpie de la réaction $\text{NaCl}_s \rightarrow \text{Na}_s + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2g}$ correspond à l'enthalpie réticulaire du solide NaCl.

► Réponses

1. *Non*, car l'existence de variétés allotropiques, pour certains corps purs, augmente le nombre de phases solides.

2. *Non*, la solidification est la transformation inverse de la fusion.

3. *Oui*, car au-delà du point critique existe un seul état fluide appelé hypercritique.

4. *Non*, car le solide est situé au-dessus de la courbe de sublimation et donc la pression ne doit pas être trop faible.

5. *Oui*, car la coexistence de deux phases entraîne $t = t(P)$; t étant constant, P l'est également.

6. *Oui*, le passage d'une phase φ_1 à une phase φ_2 plus désordonnée est une opération endothermique.

7. *Oui*, car il s'agit d'une opération inverse de la précédente, c'est-à-dire le passage d'une phase désordonnée à une phase plus ordonnée (solide ou liquide).

8. *Oui*, elles sont liées par la relation $L_S = L_F + L_E$ (loi de Hess) au point triple seulement.

9. *Non*, cette grandeur diminue car la taille de l'atome augmentant, l'électron externe devient moins lié au noyau et donc plus facile à arracher.

10. *Non*, il faudrait $\text{NaCl}_s \rightarrow \text{Na}_g^+ + \text{Cl}_g^-$. On a donné ici $-\Delta H^\circ(\text{NaCl}_s)$.



CHANGEMENTS D'ÉTAT

1. Énergie interne standard d'ébullition de l'eau

Pour l'eau, à 100 °C, $\Delta H_{\text{ébu}}^{\circ} = 40,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calculer, à cette même température, l'énergie interne standard d'ébullition.

◆ Rappelons la relation entre une enthalpie standard et une énergie interne standard :

$$\Delta_r H^{\circ} = \Delta_r U^{\circ} + \Delta_r \nu_g RT.$$

Pour $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(v)}$, $\Delta_r \nu_g = +1$ et $\Delta_r H^{\circ} = \Delta_r U^{\circ} + RT$ avec $\Delta_r H^{\circ} = \Delta H_{\text{ébu}}^{\circ}$.

On déduit : $\Delta U_{\text{ébu}}^{\circ} = \Delta H_{\text{ébu}}^{\circ} - RT$, avec $RT = 3,1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$\underline{\Delta U_{\text{ébu}}^{\circ} = 37,5 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

2. Étude d'une réaction de sublimation

Soit l'équilibre de sublimation : $\text{CO}_{2s} \rightleftharpoons \text{CO}_{2g}$. À $t = -78 \text{ }^{\circ}\text{C}$, on donne $\Delta H_{\text{sub}}^{\circ} = 26,65 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Dans un récipient de volume $V = 1 \text{ L}$, initialement vide et maintenu à $-78 \text{ }^{\circ}\text{C}$, on introduit 5 g de CO_{2s} ($\text{CO}_2 = 44 \text{ g mol}^{-1}$). À l'équilibre, $P = 1 \text{ bar}$.

a) Calculer l'avancement de la réaction de sublimation.

b) Le système (CO_{2s}) est-il dans son état standard, à l'état initial ? Interpréter cette transformation.

c) Calculer la chaleur échangée lors de cette transformation.

◆ a) Initialement, on met $n = \frac{5}{44} = 0,1136$ mol.

Si ξ est l'avancement de la réaction : $n(s) = n - \xi$ et $n(g) = \xi$ pour le solide (s) et le gaz (g).

L'équation du gaz parfait permet de calculer ξ :

$$\xi = \frac{PV}{RT}$$

On obtient : $\xi = 0,062$ mol.

On constate que tout le solide n'est pas sublimé.

b) Non, car la pression initiale est nulle. Mais comme il s'agit d'un solide, l'état varie peu avec la pression. Il s'agit d'une sublimation, mais celle-ci est *isochore* et non isobare.

c) Par définition : $Q_V = \xi \Delta_r U^\circ = \xi \Delta U_{\text{sub}}^\circ$.

$\Delta U_{\text{sub}}^\circ$ se calcule d'après : $\Delta U_{\text{sub}}^\circ = \Delta H_{\text{sub}}^\circ - \Delta_r V_g RT$, soit :

$$Q_V = 0,062[26,65 - 8,314 \times 195 \cdot 10^{-3}] = \underline{1,55 \text{ kJ}}$$

3. Ébullition du mercure

Pour l'équilibre $\text{Hg}_l \rightleftharpoons \text{Hg}_g$ on a pu établir expérimentalement que :

$$\log P = -4,80 - \frac{2010}{T} + 3,88 \log T, \quad P \text{ en mm de Hg (1 bar = 750 mm de Hg)}$$

a) Calculer la température d'ébullition normale du mercure, c'est-à-dire la valeur de T pour laquelle $P = 760$ mm Hg.

b) Calculer, pour cette température, $\Delta H_{\text{ebu}}^\circ$.

On rappelle la loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$.

◆ a) Pour calculer la température d'ébullition normale, il faut donc résoudre :

$$\log 760 = -4,80 - \frac{2010}{T} + 3,88 \log T \text{ ou } f(T) = 7,681 + \frac{2010}{T} - 3,88 \log T = 0.$$

On résout par itération en donnant à T différentes valeurs, ou par programmation machine ; on trouve : $T = 631 \text{ K}$.

b) En utilisant la relation de Van't Hoff, avec ici : $a_{\text{Hg}_g} = \frac{P}{P^\circ} = \frac{P(\text{mmHg})}{750}$, $a_{\text{Hg}_l} = 1$,

soit $K = \frac{P}{750}$, il vient :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ebu}}^\circ}{RT^2} \Rightarrow \Delta H_{\text{ebu}}^\circ = RT^2 \frac{d}{dT} \left[-\frac{2010 \times 2,3}{T} + 3,88 \ln T \right]$$

$$\Delta H_{\text{ebu}}^\circ = 38\,400 + 32,26 T.$$

On déduit, à $T = 631 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{ebu}}^\circ = \underline{58,8 \text{ kJ mol}^{-1}}$.

4. Ébullition du dibrome

Soit l'équilibre $\text{Br}_{2l} \rightleftharpoons \text{Br}_{2g}$. On donne, à $T = 298 \text{ K}$, $\Delta_f H^\circ (\text{Br}_{2g}) = 30,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Montrer que l'on peut calculer, à cette température, $\Delta H_{\text{ébu}}^\circ$.

◆ Pour ce changement d'état d'ébullition, on peut écrire :

$$\Delta H_{\text{ébu}}^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{Br}_{2g}) - \Delta_f H^\circ (\text{Br}_{2l}).$$

Mais le liquide étant l'état de référence du dibrome, à 25°C , on a : $\Delta_f H^\circ (\text{Br}_{2l}) = 0$ soit :

$$\Delta H_{\text{ébu}}^\circ = 30,9 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

5. Influence de T sur $\Delta H_{\text{ébu}}^\circ$

• Pour l'équilibre, $\text{H}_2\text{O}_l \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_g$, on donne à $T = 373 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{ébu}}^\circ = 40,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $C_p^\circ (\text{H}_2\text{O}_l) = 75,3$ et $C_p^\circ (\text{H}_2\text{O}_g) = 33,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Calculer l'enthalpie standard d'ébullition de l'eau à $T = 400 \text{ K}$.

◆ Considérons la transformation physique (ébullition) comme une transformation chimique et appliquons lui la relation de Kirchhoff : $\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ$, ce qui donne ici :

$$\frac{d(\Delta H_{\text{ébu}}^\circ)}{dT} = C_p^\circ (\text{vapeur}) - C_p^\circ (\text{liquide}) = -41,7 = \alpha.$$

L'intégration entre $T_1 = 373 \text{ K}$ et T permet d'écrire :

$$\Delta H_{\text{ébu}}^\circ (T) = \Delta H_{\text{ébu}}^\circ (T_1) + \alpha(T - T_1).$$

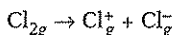
L'application numérique à $T = 400 \text{ K}$ conduit à :

$$\Delta H_{\text{ébu}}^\circ = 39,5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

ÉCHANGE D'ÉLECTRONS ENTRE MOLÉCULES

6. Ionisation du dichlore

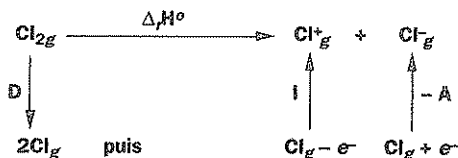
Calculer l'enthalpie standard de la réaction :



Comparer avec celle de $\text{Cl}_{2g} \rightarrow 2 \text{Cl}_g$.

◆ Données : $D_{\text{Cl}_2} = 240 \text{ kJ mol}^{-1}$; $I = 1251 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $A = 349 \text{ kJ mol}^{-1}$.

◆ Pour $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{Cl}^-$, on peut réaliser le cycle de Born-Haber :



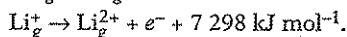
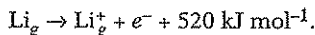
D'où le bilan enthalpique :

$$\Delta_r H^\circ = D + I - A = 1142 \rightarrow \underline{\Delta_r H^\circ = 1142 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

L'hétérolyse de la molécule de dichlore est beaucoup plus difficile que l'homolyse.

7. Réaction de polyionisation

Pour le lithium, on mesure :

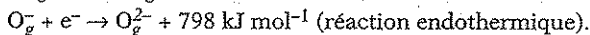
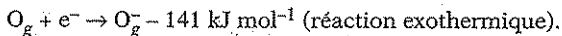


Expliquer la différence entre ces deux valeurs.

- ◆ Le lithium possède un seul électron sur sa couche externe (c'est un métal alcalin → 1^{re} colonne de la classification périodique). $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$, Li^+ ayant la configuration électronique très stable d'un gaz noble (He), ce qui explique l'ionisation très difficile de Li^+ en Li^{2+} .

8. Attachement biélectronique

Pour l'oxygène, on mesure :



Expliquer la différence de signe entre ces deux grandeurs.

Calculer $\Delta_r H^\circ$ pour $\text{O}_g + 2e^- \rightarrow \text{O}_g^{2-}$.

- ◆ La 1^{re} réaction est exothermique : la structure de l'oxygène se rapproche de celle du gaz noble qui suit (le néon).

La 2^{de} réaction est fortement endothermique car la fixation du 2^e e^- subit la répulsion de l'ion O^- .

La réaction $\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ étant la somme des deux réactions de l'énoncé, le bilan enthalpique se traduit par :

$$\Delta_r H^\circ = (-141) + (+798) = 657 \text{ (endothermique)} \rightarrow \underline{\Delta_r H^\circ = 657 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

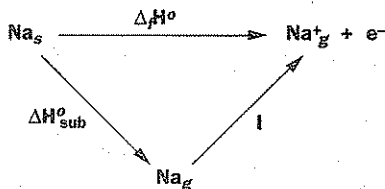
ÉCHANGE D'ÉLECTRON AVEC UN SOLIDE

9. Sublimation du sodium

Soit la réaction $\text{Na}_s \rightarrow \text{Na}_g^+ + e^-$.

On donne $\Delta_r H^\circ (\text{Na}_g^+) = 609 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calculer l'enthalpie standard de sublimation du sodium, sachant que l'enthalpie standard d'ionisation vaut 496 kJ mol^{-1} .

- ◆ Réalisons le cycle thermodynamique :



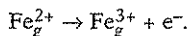
Le bilan enthalpique conduit à $\Delta_f H^\circ = \Delta H_{\text{sub}}^\circ + I$, d'où $\Delta H_{\text{sub}}^\circ = \Delta_f H^\circ - I = 113$,

$$\Delta H_{\text{sub}}^\circ = \underline{113 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

10. Ionisations du fer

On donne $\Delta_f H^\circ (\text{Fe}_g^{2+}) = 2752$ et $\Delta_f H^\circ (\text{Fe}_g^{3+}) = 5715 \text{ kJ mol}^{-1}$.

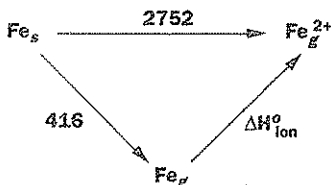
a) Calculer l'enthalpie standard d'ionisation :



b) Calculer l'enthalpie de $\text{Fe}_g \rightarrow \text{Fe}_g^{2+} + 2e^-$, sachant que l'enthalpie standard de sublimation du fer vaut 416 kJ mol^{-1} .

◆ a) Pour cette réaction, $\Delta H_{\text{ion}}^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{Fe}_g^{3+}) - \Delta_f H^\circ (\text{Fe}_g^{2+}) = \underline{2963 \text{ kJ mol}^{-1}}$.

b) Soit le cycle :



On déduit le bilan enthalpique :

$$\Delta H_{\text{ion}}^\circ = 2752 - 416 = 2336 \rightarrow \Delta H_{\text{ion}}^\circ = \underline{2336 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

11. Enthalpie réticulaire

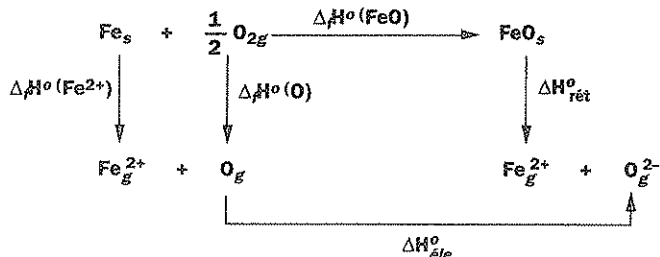
Calculer l'enthalpie réticulaire de FeO.

On donne, à 25°C , et en kJ mol^{-1} :

$$\Delta_f H^\circ (\text{FeO}) = -272, \quad \Delta_f H^\circ (\text{Fe}_g^{2+}) = 2752, \quad \Delta_f H^\circ (\text{O}_g) = 249,$$

$$\Delta_f H_{\text{éle}}^\circ = 657 \text{ pour } \text{O}_g + 2e^- \rightarrow \text{O}_g^{2-}.$$

◆ Réalisons le cycle de Born-Haber :



On déduit le bilan :

$$\Delta_f H^\circ (\text{FeO}) + \Delta H_{\text{rét}}^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{Fe}_g^{2+}) + \Delta_f H^\circ (\text{O}_g) + \Delta H_{\text{éle}}^\circ \rightarrow \Delta H_{\text{rét}}^\circ = \underline{3930 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

PROBLÈME DE SYNTHÈSE

• À propos de l'ammoniac ————— ENS Lyon

Données numériques et indications générales :

a. Structure :

	N	H
Numéro atomique	7	1
Masse atomique molaire (g mol ⁻¹)	14	1

Angle de valence dans NH₃ : $\widehat{\text{H}\text{N}\text{H}} = 107^\circ$;

Longueur de liaison N – H = 0,101 nm ;

Moment dipolaire $\mu = 1,47$ D.

b. Changements d'état :

	NH ₃		H ₂ O (à titre comparatif)	
	fusion	ébullition	fusion	ébullition
t (°C)	-77,7	-33,4	0	100
ΔH° (kJ mol ⁻¹) (à la t de changement d'état)	5,6	23,4	6	40,7

c. Capacité calorifique molaire : NH₃ (liquide) = 78 J mol⁻¹ K⁻¹ ;
H₂O (liquide) = 75 J mol⁻¹ K⁻¹.

d. Masse volumique de l'eau : 1 000 kg m⁻³.

e. Seuil de détection par l'odorat du gaz NH₃ dans l'air : 50 ppm ; ppm ou partie par million veut dire 1 volume de NH₃ pour 10⁶ volumes d'air.

f. Solubilité du gaz NH₃ dans l'eau, à 25 °C sous 1 atm de NH₃ : 680 L/L d'eau.

g. Enthalpie de dissolution du gaz NH₃ dans l'eau, à 25 °C :

$$\Delta H_d^\circ = -36,4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Solution aqueuse d'ammoniac : la pression partielle d'un gaz i , en équilibre avec une solution où il est à la concentration C_i , est telle que P_i/C_i est une constante k qui ne dépend que de la température (« loi de Henry »).

À 25 °C, $k = 20$ mm Hg mol⁻¹.

h. Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Pression atmosphérique normale $P = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

A. Étude structurale de NH₃

I. Donner la structure électronique et la structure géométrique de la molécule d'ammoniac.

Indiquer la direction et le sens du moment dipolaire. À quoi est-il dû ?

II. À quelles propriétés sont dues les constantes physicochimiques élevées relatives aux changements d'état (voisines de celles de l'eau) ?

Quelles constantes physicochimiques de l'ammoniac permettent l'emploi de ce composé dans les pompes à chaleur et les installations frigorifiques ?

III. Donner la structure géométrique de l'ion NH_4^+ . Possède-t-il un moment dipolaire permanent ? Justifier la réponse.

Retrouver par le calcul la valeur de l'angle HNH dans NH_4^+ .

B. Obtention industrielle de l'ammoniac

I. L'ammoniac est obtenu industriellement par synthèse directe entre le diazote et le dihydrogène suivant l'équation : $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$.

Dans le cas d'un mélange initial quelconque en N_2 et H_2 , préciser la composition du système à l'équilibre en fonction de $n_o(\text{N}_2) = a$, $n_o(\text{H}_2) = b$ et ξ_g avancé à l'équilibre.

II. Quelle est la fraction molaire en NH_3 à l'équilibre, à 450 °C sous 300 bar, lorsqu'on part d'un mélange stœchiométrique en N_2 et H_2 ? On mesure un taux de conversion de 0,61.

Que pensez-vous de la valeur trouvée ? Ces conditions sont celles employées dans l'industrie. Que fait-on des gaz à la sortie ?

C. Dissolution de l'ammoniac

I. Une bouteille de 2 litres en polyester, complètement déformable, est pleine de gaz ammoniac à 25 °C, sous 1 atm. On y injecte de l'eau à 25 °C, à l'aide d'une seringue piquée à travers le bouchon.

a. Dès que l'aiguille a traversé le bouchon, on constate que le piston de la seringue s'enfonce spontanément. Interpréter cette observation.

b. Quelle masse d'eau faut-il laisser pénétrer pour obtenir, si tout le gaz se dissout, une solution molaire ? Quel est alors le volume de la bouteille ? On considérera que la dissolution se fait sans variation de volume de la solution. L'hypothèse de la dissolution totale est-elle plausible ?

c. Quel a été le travail des forces extérieures au cours de la dissolution ?

d. La dissolution étant quasiment instantanée, on considère que les échanges thermiques de chaleur avec l'extérieur n'ont pas le temps de se réaliser.

En admettant que la capacité calorifique de la solution est égale à celle de l'eau pure, et en négligeant celle de la bouteille, calculer la température de la solution, juste après la dissolution.

II. On enlève le bouchon et on laisse rentrer de l'air. La bouteille reprend son volume initial en raison du fait que le polyester a une légère élasticité dont les effets sont négligeables sur les phénomènes étudiés ; la température est à nouveau de 25 °C.

a. Quelle est la pression partielle de l'ammoniac, dans la phase gaz retenue dans la bouteille, lorsqu'on referme celle-ci ? On admet que la concentration reste constante dans la solution (à justifier).

b. Perçoit-on l'odeur d'ammoniac, lorsqu'on ouvre la bouteille à proximité du nez ?

◆ A. Étude structurale de NH_3

i. La molécule NH_3 est bâtie à partir de :

N ($Z = 7$) : $1s^2 2s^2 2p^3$, $\cdot \bar{\text{N}} \cdot$, et H ($Z = 1$) : $1s$, $\text{H} \cdot$.

• La formule de Lewis est : $\text{H} - \bar{\text{N}} - \text{H}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{H}$

• En méthode VSEPR (Théorie de Gillespie), on reconnaît un type AX_3E correspondant à une géométrie globale AX_4 tétraédrique. La molécule est donc pyramidale (fig. 2).

• Le moment dipolaire est dû à la fois à la polarité des liaisons ($\chi_N > \chi_{(H)}$) et au doublet libre.

Il est dirigé du (-) vers le (+), c'est-à-dire de l'azote vers le barycentre des hydrogènes (Fig. 2).

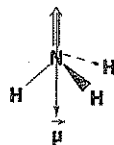


Fig. 2

II. L'ammoniac, comme l'eau, est un corps pur dont les molécules, à l'état solide ou liquide, sont associées par liaisons hydrogène intermoléculaires.



• Ces associations augmentent les constantes physicochimiques.

• Les valeurs élevées de la capacité thermique C_{pm}^0 et des chaleurs latentes de changement d'état font de l'ammoniac un agent thermique très utile dans les pompes à chaleur ou installations frigorifiques.

III. L'ion NH_4^+ (type AX_4) a la forme d'un tétraèdre régulier et ne possède plus par symétrie de moment dipolaire permanent ($\sum \vec{\mu}_{\text{N-H}} = \vec{0}$).

• Retrouvons géométriquement la valeur de l'angle HNH dans NH_4^+ : Fig. 3.

Un tétraèdre régulier est inscrit dans un cube, ce que nous avons schématisé Fig. 3.

En raisonnant sur le plan de coupe ci-dessous, on observe que :

$$\frac{a}{2} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \cos \frac{\alpha}{2}, \text{ soit } \cos \frac{\alpha}{2} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\alpha = 2 \text{Arc cos } \frac{1}{\sqrt{3}} = 109,47^\circ = \underline{109^\circ 28'}$$

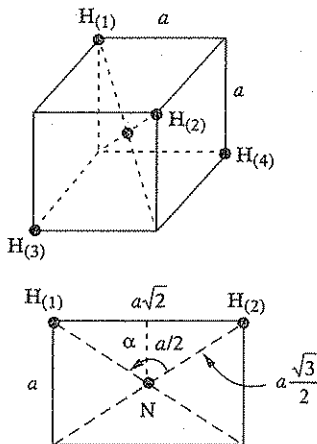
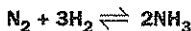


Fig. 3

B. Obtention industrielle de l'ammoniac



I. Dans le cas d'un mélange initial quelconque, on utilise pour caractériser l'état d'équilibre l'avancement de réaction.

	N_2	+	3H_2	\rightleftharpoons	2NH_3	total gaz
E.I.	a		b		0	$a + b$
E.F.	$a - \xi_e$		$b - 3\xi_e$		$2\xi_e$	$a + b - 2\xi_e$

II. Dans le cas d'un mélange stœchiométrique, il est plus commode d'utiliser le taux de conversion identique pour tous les réactifs :

$$\tau = \frac{\text{quantité de } A_i \text{ ayant réagi}}{\text{quantité initiale de } A_i} = \frac{\xi_e}{a} = \frac{3\xi_e}{b} \quad (\text{car } b = 3a).$$

	N_2	+	3H_2	\rightleftharpoons	2NH_3	total gaz
E.I.	$a(1 - \tau)$		$3a(1 - \tau)$		$2a\tau$	$2a(2 - \tau)$

On nous donne $\tau_e = 0,61$. La fraction molaire en ammoniac est donc :

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{\tau}{2 - \tau} = \underline{0,44}.$$

La valeur trouvée est faible et nécessite un *recyclage* des gaz obtenus (N_2 et H_2 n'ayant pas réagi), l'ammoniac étant séparé par condensation.

C. Dissolution de l'ammoniac

I. $\text{NH}_3(\text{g})$ est assimilé à un gaz parfait. On dispose de la quantité n_o :

$$PV_o = n_o RT_o \Rightarrow n_o = \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 2 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 298,15} \Rightarrow \underline{n_o \approx 0,082 \text{ mol.}}$$

a) L'ammoniac est très soluble dans l'eau (l'énoncé donne à 25 °C, 1 atm, 680 L/L d'eau).

Dès que l'aiguille traverse le bouchon, il se crée une *dépression* due à la dissolution de $\text{NH}_3(\text{g})$, dans l'eau, ce qui aspire spontanément le contenu de la seringue.

b) Une solution molaire correspond à :

$$c^o = 1 \text{ mol L}^{-1} = \frac{n_o}{V_{\text{eau}}} = \frac{0,082}{V_{\text{eau}}},$$

donc à un volume d'eau de 82 mL.

On a laissé pénétrer une masse d'eau :

$$m_{\text{eau}} = \rho_{\text{eau}} V_{\text{eau}} = \underline{82 \text{ g.}}$$

$\text{NH}_3(\text{g})$ étant désormais totalement dissous, le volume de la bouteille (complètement déformable) est alors celui du solvant :

$$\underline{V_f = 82 \text{ mL.}}$$

Remarque : la solubilité limite de $\text{NH}_3(\text{g})$ étant de 680 L par L d'eau, la dissolution

totale correspond ici à 2 L de gaz dans 82 mL d'eau, soit $\frac{2}{0,082} = 24,4 \text{ L/L}$ d'eau, ce qui est tout à fait possible.

c) La dissolution s'est faite à pression extérieure constante (P_{atm}). Le travail des forces extérieures est donc :

$$W = - \int_{V_o}^{V_f} P_e dV = -P_e (V_f - V_o) = \underline{+194,3 \text{ J.}}$$

Il s'agit d'un *travail de poussée* de l'atmosphère.

d) On considère la dissolution adiabatique. La chaleur libérée au sein de la bouteille par cette opération exothermique a servi à échauffer la solution.

$$\Delta H_{\text{sys}t} = 0 = n_o \Delta H_d^o + \int_{T_o}^{T_f} \left(\frac{m}{M} \right)_{\text{eau}} C_{p(\text{eau})}^o dT$$

$$T_f = T_o - \frac{n_o \Delta H_d^o}{(m/M) C_p^o} = \underline{307 \text{ K.}}$$

II. L'entrée d'air ramène la bouteille à $V_o = 2 \text{ L}$ et $t_o = 25 \text{ °C}$.

a) D'après l'équilibre : $\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$, on peut écrire : $P_{\text{NH}_3} = k [\text{NH}_3]$.

À 25 °C : $P_{\text{NH}_3} = 20 \text{ mmHg}$.

Remarque : Cela correspond à une quantité de $\text{NH}_3(\text{g})$ notée n_g telle que :

$$n_g = \frac{P_{\text{NH}_3} V_o}{RT_o} = \underline{0,0022 \text{ mol}}$$

ce qui reste négligeable par rapport à $n_0 = 0,082$ mol. Il est juste d'admettre que la concentration $[\text{NH}_3]$ est restée fixée à 1 mol L^{-1} .

b) Le seuil de détection de NH_3 dans l'air par l'odorat est de 50 ppm, soit 50 volumes de NH_3 pour 10^6 volumes d'air.

Or dans la bouteille :

$$\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{air}}} \sim \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{atm}}} = \frac{20}{760} = 2,63 \cdot 10^{-2} \text{ soit } 26\,300 \text{ ppm.}$$

Nous sommes très largement au-dessus du seuil, et le nez placé à proximité de la bouteille percevra l'odeur d'ammoniac, malgré sa diffusion rapide dans tout l'espace.



Solutions aqueuses

MP, PC, PT, PSI
Bio, Vétô

CHAPITRE 19

L'eau, solvant

La molécule

La liaison hydrogène

Rôle de solvant

Conductivité des solutions aqueuses

a

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. La molécule

• **Données expérimentales :**

- molécule *coudée*, $\alpha = 104,5^\circ$.
- molécule *polaire*, $\mu = 1,86$ D.

• **Structure électronique :**

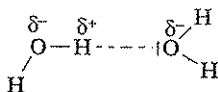
- *formule de Lewis* : $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$
- *théorie de Gillespie* : de type $\text{AX}_2\text{E}_2 \rightarrow$ molécule coudée.

2. Liaison hydrogène

• **Données expérimentales :** températures de changement d'état anormalement élevées par rapport à AH_2 , A élément de la colonne de l'oxygène (A = S, Se, Te).

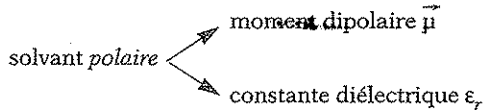
• **Liaisons intermoléculaires :**

- *de Van der Waals* : attraction des e^- d'une molécule par les noyaux des molécules voisines ; augmente avec Z.
- *hydrogène* : de nature électrostatique, entre H d'une molécule et doublet libre d'une molécule voisine :



3. Rôle de solvant

- **Caractéristiques du solvant :**



- **Effets du solvant eau :**

- ionisant $\rightarrow \vec{\mu}$,
- dissociant $\rightarrow \epsilon_r$,
- solvantant $\rightarrow \vec{\mu}$.

- **Les ions en solution aqueuse :**

- effets des ions
 - cations polarisants (\nearrow avec charge et si $r \searrow$).
 - anions polarisables (\nearrow avec charge et rayon r).
- solvation
 - interaction électrostatique : orientation et attraction du dipôle eau dans le champ de l'ion,
 - formation de complexes,
 - interaction par liaison hydrogène.

- **Cas des oxydes :**

- basiques si solubles dans les acides,
- acides si solubles dans les bases,
- amphotères si solubles dans les acides et les bases.

4. Conductivité des solutions aqueuses

- **Les électrolytes :**

- conductivité ionique,
- expression de la conductivité : $\gamma = \sum_i |z_i| c_i \Lambda_i$ \rightarrow additivité de celle-ci

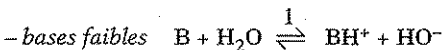
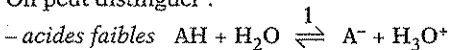
(z_i , nombre de charge de l'ion et Λ_i , conductivité molaire).

- **Électrolytes forts**

Ne contient, en dehors des molécules de solvant, que des ions.

- **Électrolytes faibles :**

On peut distinguer :



On a présence de AH (ou B) simultanément à celle des ions.

La loi d'action de masse définit les constantes :

$$\text{d'acidité } K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \text{ et de basicité } K_B = \frac{[BH^+][HO^-]}{[B]}.$$

⊙ **Loi de dilution d'Ostwald**

La dilution (excès d'eau) déplace les équilibres dans le sens \rightarrow .

Il existe une valeur limite α_{\max} du *taux de dissociation* lorsque la concentration de l'électrolyte tend vers zéro.

Pour AH: $\lim_{c \rightarrow 0} \alpha = 1$, si $K_A \gg 10^{-7}$.

Idem pour B, si $K_B \gg 10^{-7}$.

b

BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou
réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• La molécule

1. La molécule d'eau est tétraédrique car l'oxygène est entouré par quatre doublets.

.....

• La liaison hydrogène

2. La liaison hydrogène est plus énergétique que la liaison de Van der Waals.

.....

• Rôle du solvant

3. Le tétrachlorure de carbone CCl_4 est un solvant polaire.

.....

4. L'eau, solvant polaire, ne dissout que les composés ioniques.

.....

5. Afin de se rapprocher au maximum des ions Na^+ , les atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont dirigés vers les cations.

.....

6. L'ion H_3O^+ est lié à 3 molécules d'eau par liaison hydrogène.

.....

7. Na_2O est un oxyde basique.

° Conductivité des solutions aqueuses

8. La conductivité d'une solution aqueuse résulte de la contribution de tous les ions.

9. CaCl_2 , de concentration c , est un électrolyte fort, donc la conductivité vaut $\gamma = c[\Lambda(\text{Ca}^{2+}) + \Lambda(\text{Cl}^-)]$.

10. La conductivité d'une solution étant très faible, il s'agit d'un électrolyte faible.

► Réponses

1. *Non*, car la théorie de Gillespie indique la répartition des 4 doublets (dont deux seulement sont liants). En se limitant à $\text{HOM} \rightarrow$ molécule coudée.

2. *Oui*, c'est ce qui explique les changements d'état anormalement élevés.

3. *Non*, car dans $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ les 4 liaisons polaires C—Cl ont une répartition

tétraédrique ($\vec{\mu} = \vec{0}$) et cette molécule n'est pas polaire.

4. *Non*, les solutés pouvant donner des liaisons H sont solubles dans l'eau (éthanol, glucose,...).

5. *Non*, pour des raisons électrostatiques, ce sont les atomes d'oxygène qui se rapprochent des cations.

6. *Oui*, chacun des H de H_3O^+ échange une liaison hydrogène avec une molécule H_2O .

7. *Oui*, car par action de l'eau (jouant le rôle d'un acide) il se produit : $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^-$. On obtient de la soude.

8. *Oui*, la conductivité est une propriété additive tenant compte de la contribution de tous les ions (γ compris ceux provenant de H_2O : H_3O^+ et OH^-).

9. *Non*, car $\gamma = \sum_i |z_i| \Lambda_i c_i$ avec $[\text{Ca}^{2+}] = c$, $z_+ = 2$ et $[\text{Cl}^-] = 2c$, $|z_-| = 1$ ce qui

donne :

$$\gamma = 2c \Lambda(\text{Ca}^{2+}) + 2c \Lambda(\text{Cl}^-) = 2c [\Lambda(\text{Ca}^{2+}) + \Lambda(\text{Cl}^-)]$$

10. *Non*, car même un électrolyte fort peut avoir une faible conductivité s'il est très dilué.



EXERCICES ET PROBLÈMES

LE CORPS PUR – LE SOLVANT

• À propos de l'eau ————— VÉTO

- Donner la structure de la molécule d'eau.
- L'eau à l'état solide : décrire simplement le réseau cristallin de la glace.
- Changements d'état : définir les changements d'état de l'eau et préciser les modifications de structure qui les accompagnent. Donner les températures normales de changements d'état de l'eau.
- Sous la pression atmosphérique, on donne les températures d'ébullition des corps suivants :

H_2S	H_2Se	H_2Te
$-60\text{ }^\circ\text{C}$	$-40\text{ }^\circ\text{C}$	$-5\text{ }^\circ\text{C}$

Commenter les différences avec l'eau.

- ◆ a) L'eau de formule de Lewis $\text{H} \text{---} \overline{\text{O}} \text{---} \text{H}$ a une *structure coudée* (type AX_2E_2 , tétraédrique d'après Gillespie).

$$\alpha(\text{HOH}) \approx 104,5^\circ \text{ (répulsion des doublets non liants).}$$

b) L'eau est un *solide moléculaire associé par liaisons hydrogène* (Fig. 1). Chaque O est au centre d'un *tétraèdre*

- *régulier* de quatre O,
- *irrégulier* de quatre H (2 liaisons covalentes σ , 2 liaisons H).

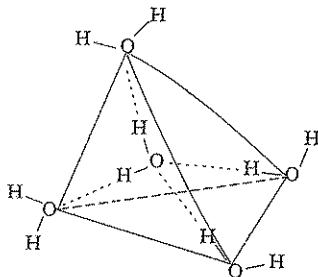


Fig. 1

décrites. L'absence de liaisons H permet de retrouver ensuite une croissance régulière de H_2S à H_2Te liée à la polarisabilité croissante des molécules (les interactions de Van der Waals augmentent avec le nombre d'électrons, donc la taille des molécules).

c) Le passage de l'état solide à l'état liquide s'accompagne de la rupture d'un certain nombre de liaisons hydrogène. Donc le système obtenu est plus désordonné.

Néanmoins le liquide est encore associé par liaisons H (mais de façon irrégulière). Le passage à l'état vapeur rompt toutes ces liaisons H.

Sous 1 atm : $t_f^0 = 0^\circ C$ et $t_{eb}^0 = 100^\circ C$.

d) Si l'on compare H_2O à sa série homologue H_2S , H_2Se , H_2Te , on constate que sa température d'ébullition est anormalement élevée. Cela est dû aux liaisons hydrogène précédemment

° Propriétés de divers solvants

a) Pourquoi des solvants polaires tels H_2O ($\epsilon_r \approx 80$), NH_3 ($\epsilon_r = 15$) ou CH_3COOH ($\epsilon_r \approx 6$) aux températures usuelles ont des comportements différents vis-à-vis des électrolytes forts ?

b) Un solvant protique est un solvant de type $H-\bar{\Sigma}$ où Σ est électronégatif et possède un doublet libre. Préciser les deux propriétés fondamentales d'un tel solvant.

c) Un solvant hydrophile (hydrophobe) peut (ne peut pas) solubiliser l'eau. Un solvant lipophile (lipophobe) peut (ne peut pas) solubiliser les corps gras. Dans quelles catégories mettriez-vous l'éthanol, l'ammoniac, le trichlorobenzène et l'eau ?

◆ a) Il s'agit de l'effet dissociant ou dispersant qui est d'autant plus important que ϵ_r est grand.



Les forces entre ions, étant de type $\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{qq'}{r^2}$, sont divisées par ϵ_r , par rapport au vide et sont d'autant plus faibles que ϵ_r est grand.

Dans l'eau : dissociation totale des électrolytes forts.

Dans CH_3COOH : existence de paires d'ions.

Dans NH_3 : solvant dissociant mais avec traces de paires d'ions.

b) Grâce à la polarité de $\delta^+H \rightarrow \Sigma^{\delta-}$, et au doublet de $\bar{\Sigma}$, nous pourrions observer :

- des liaisons hydrogène intermoléculaires

- une autoprotolyse : $2H_2\Sigma \rightleftharpoons H_3\Sigma^+ + H\Sigma^-$.

c) Le caractère hydrophile est lié aux liaisons hydrogène, le caractère lipophile aux liaisons de Van der Waals. Nous pouvons donc conclure :

NH_3 et H_2O : hydrophile, lipophobe

$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---OH}$: *hydrophile* (côté ---OH) et *lipophile* (côté Et---)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3$: *hydrophobe* et *lipophile*.

CONDUCTIVITÉ DES ÉLECTROLYTES

• Expression de la conductivité

On plonge la cellule d'un conductimètre ($s = 1 \text{ cm}^2$, $l = 1 \text{ cm}$) dans une solution $\text{HCl } 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et $\text{ZnCl}_2 \text{ } 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Les tables donnent à 25°C :

Ion i	H_3O^+	OH^-	Cl^-	Zn^{2+}	
Λ_i	$350 \cdot 10^{-4}$	$199 \cdot 10^{-4}$	$76,3 \cdot 10^{-4}$	$52,8 \cdot 10^{-4}$	(unités SI)

Quelle est la valeur de la conductance lue sur le conductimètre ?

◆ D'après $R = \rho \frac{l}{s}$, on lit une conductance :

$$G = \frac{s}{l} \gamma = k_{\text{cellule}} \gamma$$

avec :

$$\gamma = \sum_i \Lambda_i c_i |z_i|$$

On peut négliger la contribution des ions OH^- , le milieu étant acide. Il vient, les électrolytes étant forts :

$$\gamma = \Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Lambda_{\text{Cl}^-} c_{\text{Cl}^-} + 2\Lambda_{\text{Zn}^{2+}} c_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad \Rightarrow c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1 \text{ mol m}^{-3},$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \quad \Rightarrow c_{\text{Cl}^-} = 21 \text{ mol m}^{-3},$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \quad \Rightarrow c_{\text{Zn}^{2+}} = 10 \text{ mol m}^{-3}.$$

D'où :

$$\underline{\gamma \approx 30,08 \cdot 10^{-2} \text{ S m}^{-1}} \Rightarrow \underline{G \approx 3 \text{ mS}}$$

• Détermination d'un pK_A (T.P.)

On mesure au conductimètre la conductivité d'une solution d'acide fluorhydrique à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$:

$$\gamma = 92 \text{ mS m}^{-1}.$$

En déduire le coefficient de dissociation α de HF, puis sa constante d'acidité K_A .

Données à 25°C :

ion i	H^+	OH^-	F^-
$10^4 \Lambda_i \text{ (S m}^2 \text{ mol}^{-1}\text{)}$	349,9	198,5	55,4

◆ On considère la réaction :



• On obtient $K_A = c \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$, avec $c = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

• On déduit α de la conductivité de la solution

$$\gamma = \Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Lambda_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-} + \Lambda_{\text{F}^-} c_{\text{F}^-}$$

avec $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{F}^-} = c\alpha$ où $c = 10 \text{ mol m}^{-3}$ (en SI).

$$\alpha = \frac{\gamma}{10(\Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Lambda_{\text{F}^-})} = \underline{0,227} \text{ et } K_A = 6,7 \cdot 10^{-4} \rightarrow \underline{pK_A = 3,18 \approx 3,2}$$

• Détermination d'un pK_B (T.P.)

On mesure au conductimètre la conductivité d'une solution d'ammoniac à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$: $\gamma = 34 \text{ mS m}^{-1}$. En déduire le taux de conversion α de NH_3 en NH_4^+ , la constante de basicité de NH_3 puis le pK_A du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Données à 25°C .

ion i	H^+	OH^-	NH_4^+
$10^4 \Lambda_i \text{ (S m}^2 \text{ mol}^{-1}\text{)}$	349,9	198,5	73,5

◆ Soit la réaction :



• On obtient $K_B = \frac{c \alpha^2}{1-\alpha}$, avec $c = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

• On déduit α de $\gamma = (\Lambda_{\text{NH}_4^+} + \Lambda_{\text{OH}^-}) c\alpha$ avec $c = 10^2 \text{ mol m}^{-3}$.

On trouve : $\alpha = \underline{0,0125}$ soit $K_B = \underline{1,58 \cdot 10^{-5}}$.

$$pK_B = 4,8 \Rightarrow \underline{pK_A = 9,2}$$

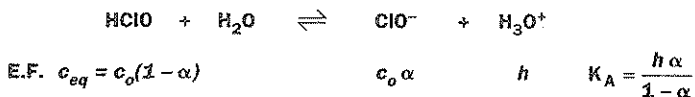
• La loi de dilution d'Ostwald

On considère l'acide hypochloreux HOCl à $c_0 \text{ mol L}^{-1}$ de $pK_A = 7,5$.

a) Exprimer sans approximation la concentration c_{eq} à l'équilibre de l'acide en fonction du degré de dissociation α et des constantes K_A et K_e .

b) Quelle est la limite de α à dilution infinie de cet acide dans l'eau pure ?

◆ a) D'après la conservation de la matière, dans le cas général :



Le bilan de charges conduit à :

$$[\text{ClO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$c_o \alpha = h - \frac{K_e}{h}$$

On cherche : $c_{eq} = c_o(1 - \alpha) = c_o \frac{h}{K_A} \alpha = \frac{1}{K_A}(h^2 - K_e)$.

D'où l'équation générale en α :

$$c_{eq} = c_o(1 - \alpha) = \frac{1}{K_A} \left[\left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} K_A \right)^2 - K_e \right]$$

b) Si $c_o \rightarrow 0$, alors : $\frac{1 - \alpha}{\alpha} K_A - \sqrt{K_e} \rightarrow 0$, soit :

$$\alpha \rightarrow \frac{K_A}{K_A + 10^{-7}} = \underline{0,24}$$

Remarque : ce résultat pouvait être trouvé *directement* en se plaçant à dilution infinie pour laquelle le pH était celui de l'eau pure : 10^{-7} .

Dès le 1^{er} équilibre (cf. a), nous avons $K_A = 10^{-7} \frac{\alpha}{1 - \alpha}$.

Bilans de transfert de particules

*Les différentes réactions en solution aqueuse
Traitement unitaire du transfert particulaire*

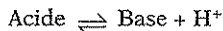
a

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Les différentes réactions en solution aqueuse

• Réaction acidobasique

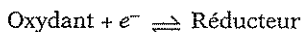
- couple acidobasique :



- particule échangée \rightarrow H^+

• Réaction d'oxydoréduction

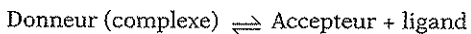
- couple rédox :



- particule échangée \rightarrow e^-

• Réaction de complexation

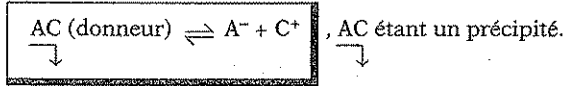
- couple donneur/accepteur :



- particule échangée \rightarrow (L), ligand dont la nature n'est pas unique (contrairement aux deux échanges précédents).

● Réaction de précipitation

- couple donneur/accepteur :



- particule échangée

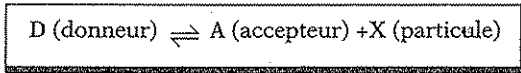
- soit (A⁻) et couple AC/C⁺,

- soit (C⁺) et couple AC/A⁻.

2. Traitement unitaire du transfert particulaire

● Échange d'une seule particule

- couple D/A :



- les 4 cas :

D : donneur	A : accepteur	X : particule
acide	base	H ⁺
réducteur	oxydant	e ⁻
complexe	cation métallique	ligand, L
précipité	cation métallique	anion

● Échange de plusieurs particules

- Si D = AX_n \rightarrow n couples AX_n/AX_{n-1}, ..., AX/A.

- possibilité d'échange direct de plusieurs particules (Al³⁺ + 3e⁻ \rightarrow Al soit Al³⁺/Al).



BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

° Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

° Les différentes réactions en solution aqueuse

1. L'ion NH_4^+ est un acide.
.....
2. Une solution de FeCl_3 est acide donc Fe^{3+} est un acide.
.....
3. Il y a autant d'acides que de bases.
.....
4. Dans la réaction, $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}$, Fe^{2+} est réducteur.
.....
5. Dans la réaction $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, l'ion MnO_4^- est l'oxydant.
.....
6. La réaction $\text{H}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{H}_2$ peut s'interpréter en termes de réactions acido-basique et rédox.
.....

7. Dans $\text{FeSCN}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^-$, l'ion Fe^{3+} est le ligand.

8. Dans $\text{CuCl} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_2$, CuCl est un accepteur de ligand alors que

dans $\text{CuCl} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$, CuCl est un donneur de ligand.

° Traitement unitaire du transfert particulaire

9. Dans les deux réactions $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ et $\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$,

AgCl est un donneur de ligand Cl^- .

10. L'ion fluorure F^- joue un rôle différent (donneur, accepteur) dans les deux couples HF/F^- et $1/2 \text{F}_2/\text{F}^-$.

► Réponses

1. *Oui*, car il cède un H^+ dans $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ soit le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

2. *Non*, Fe^{3+} étant un composé non hydrogéné ne peut céder un H^+ ($\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ est l'acide).

3. *Oui*, car à tout acide est associée une base conjuguée et réciproquement.

4. *Non*, car Fe^{2+} est le réducteur du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et l'oxydant du couple Fe^{2+}/Fe .

5. *Non*, car $\text{ox} + e^- \rightleftharpoons \text{red}$, et l'oxydant est l'ion MnO_4^- en milieu acide ($\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+$).

6. *Oui*, car en terme de réactions acidobasiques on a les deux couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et H_2/H^- : H_3O^+ , acide du 1^{er} couple réagit sur H^- , base du 2^o couple. Également en terme rédox car : $\text{H}^+ + e^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2$ (H^+ oxydant) et $1/2 \text{H}_2 + e^- \rightarrow \text{H}^-$ (H^- réducteur).

7. *Non*, le ligand est l'anion SCN^- (anion thiocyanate).

8. *Oui*, CuCl accepte le ligand Cl^- pour donner le complexe CuCl_2 et CuCl (du précipité) donne le ligand Cl^- et l'accepteur Cu^+ .

9. *Non*, car dans la réaction $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, AgCl est bien un donneur de ligand Cl^- ; par contre dans la réaction $\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$, AgCl est un accepteur d' e^- donc un oxydant.

10. *Oui*, car dans HF/F^- , F^- est un accepteur de H^+ (donc une base) et dans $1/2 \text{F}_2/\text{F}^-$, F^- est un donneur d' e^- (donc un réducteur).

Les couples acidobasiques

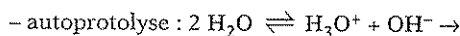
*Autoprotolyse de l'eau et pH
Acides et bases
Étude quantitative*

a

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Autoprotolyse de l'eau et pH

• Le produit ionique de l'eau



$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$pK_e = 14$ à 25 °C.

- loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln K_e}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

• Définition du pH

- le pH : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en mol L⁻¹.

- cas de l'eau pure $\rightarrow \text{pH} = 7$ $\begin{cases} \text{pH} < 7 \rightarrow \text{solution acide,} \\ \text{pH} > 7 \rightarrow \text{solution basique.} \end{cases}$

- le pOH = $-\log [\text{OH}^-] \rightarrow$

$$\text{pH} + \text{pOH} = pK_e$$

2. Acides et bases

• **Définition** (Brönsted) : $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$, particule échangée. Pour deux couples A_1/B_1 et A_2/B_2 : $\text{A}_1 + \text{B}_2 \rightleftharpoons \text{A}_2 + \text{B}_1$.

● L'eau, solvant ampholyte

Les deux couples de l'eau : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

3. Étude quantitative

● Loi d'action de masse

- définition du pK_A : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

K_A : constante d'acidité,

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

avec $K_A = K_A(\text{T})$.

- définition du pK_B : $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$.

K_B : constante de basicité,

$$K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

avec $pK_A + pK_B = pK_e = 14$.

- cas de l'eau

- $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O} \rightarrow pK_A = 0$.

- $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- \rightarrow pK_A = 14$.

- nivellement par le solvant : H_3O^+ et OH^- sont l'acide et la base les plus forts pouvant exister dans l'eau.

● Domaines de prédominance (D.P.)

- acide ou base : $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$, K_A

$$\text{pH} = pK_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$$

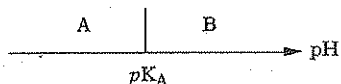


Fig. 1

→ { si $\text{pH} < pK_A \rightarrow [\text{A}] > [\text{B}]$: D.P. de l'acide,
 si $\text{pH} > pK_A \rightarrow [\text{B}] > [\text{A}]$: D.P. de la base (Fig. 1).

- cas de polyacides : exemple de H_2A (Fig. 2).

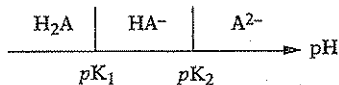


Fig. 2

● Espèces majoritaires, minoritaires, ultraminoritaires

- espèce majoritaire si :

$$[\text{majoritaire}] \geq 10 [\text{minoritaire}]$$

- espèce minoritaire si :

$$[\text{minoritaire}] \geq 10 [\text{ultraminoritaire}]$$



BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

⊙ Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

⊙ Autoprotolyse de l'eau et pH

1. La réaction d'autoprotolyse de l'eau est endothermique, donc le pH de l'eau pure augmente avec la température.

2. Pour une eau pure, à une certaine température, on mesure $\text{pH} = 6,5$ et $\text{pOH} = 7,0$ d'où $\text{p}K_e = 13,5$.

⊙ Acides et bases

3. Une solution aqueuse de dioxyde de carbone a un $\text{pH} = 4$, donc CO_2 est un acide.

4. Dans l'ammoniac NH_3 liquide, NH_3 est ampholyte à cause des deux couples $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$.

⊙ Étude quantitative

5. Un acide est d'autant plus fort que son $\text{p}K_A$ est élevé.

6. Une solution d'acide chlorhydrique HCl ($pK_A = -7$) contient 10 % de molécules HCl.

7. L'ampholyte HA^- (couples H_2A/HA^- , pK_1 et HA^-/A^{2-} , pK_2) ne peut exister que si $pK_2 > pK_1$.

8. Une solution aqueuse de $(NH_4)_2S$ ne peut exister contrairement à une solution de NH_4HS ($pK = 13$ pour HS^-/S^{2-} et $pK = 9,2$ pour NH_4^+/NH_3).

9. Dans une solution de NaF à $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($pK_B = 10,8$ pour F^-) et de $pH = 8,1$, l'ion OH^- est majoritaire.

10. Dans une solution d'eau salée, $Na^+ + Cl^-$ sont majoritaires (le pH est égal à 7).

► Réponses

1. Non, car si $T \nearrow$, $K_e \nearrow$ (loi de Van't Hoff) et $pK_e \searrow$: donc $pH = 1/2 pK_e$ diminue.

2. Non, car pour l'eau pure, quelle que soit la température, on a toujours $pH = pOH = 1/2 pK_e$.

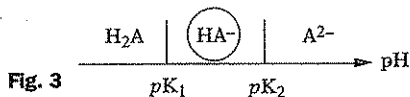
3. Non, CO_2 ne peut être un acide car il ne peut céder de H^+ (l'acide est $CO_2 + H_2O$ ou H_2CO_3).

4. Non, si le 1^{er} couple est correct (NH_4^+/NH_3 , NH_3 jouant le rôle de base), le 2^e est incorrect : il s'agit de NH_3/NH_2^- , NH_3 jouant le rôle d'un acide ($\rightarrow NH_3$, ampholyte).

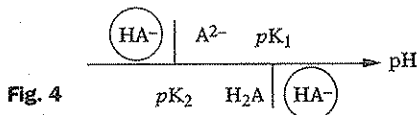
5. Non, si un acide est de plus en plus fort, $K_A \nearrow$ et $pK_A \searrow$.

6. Non, il s'agit d'un acide fort totalement dissocié dans l'eau (nivellement de la force de l'acide par le solvant).

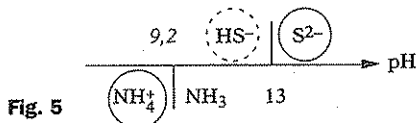
7. Oui, comme le montrent les D.P. de la Fig. 3.



Dans le cas contraire, on aurait la figure 4, et HA^- ne pourrait être prédominant dans deux D.P. différents.



8. Oui, et il suffit de tracer les D.P. pour s'en convaincre : Fig. 5. S^{2-} et NH_4^+ ayant des D.P. disjoints ne peuvent coexister contrairement à NH_4^+ et HS^- .



9. Non, car les espèces majoritaires sont $[F^-] = [Na^+] = 0,1 \text{ mol}^{-1}$ ($pH > pK_A + 1$). OH^- est minoritaire avec $[OH^-] = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

10. Non, car le pH étant égal à 7, $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Les ions Na^+ et Cl^- ne seront majoritaires que si $[Na^+] = [Cl^-] \geq 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.



EXERCICES ET PROBLÈMES

DÉFINITION DU PH

1. Le pH de l'eau pure et la température

Le produit ionique de l'eau vaut $pK_{e1} = 14,534$ à $t_1 = 10\text{ °C}$ et $pK_{e2} = 13,833$ à $t_2 = 30\text{ °C}$.

Sachant que le pH de l'eau varie avec la température T selon une relation du type $\text{pH} = \frac{A}{T} + B$, A et B étant des constantes, calculer le pH de l'eau pure à 50 °C .

◆ Pour chaque température ($T_1 = 283\text{ K}$ et $T_2 = 303\text{ K}$), $\text{pH} = \frac{1}{2} pK_e$.

Connaissant le pH pour ces deux températures, on établit sans peine (droite de corrélation) :

$$\text{pH} = 1,956 + \frac{1\,503}{T}$$

Pour $t = 50\text{ °C}$ soit $T = 323\text{ K}$, on calcule : pH = 6,609.

2. L'acidité de Fe^{3+}

a) Fe^{3+} est-il un acide ?

b) Le pH d'une solution de FeCl_3 est acide (l'ion Cl^- est indifférent). Expliquer. Quel est l'acide ?

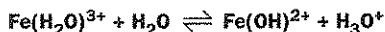
a) Non car ne peut pas libérer de H^+ .

b) C'est l'ion Fe_{aq}^{3+} qui est acide : il s'agit d'un complexe entre Fe^{3+} et $6H_2O$: $Fe(H_2O)_6^{3+}$.

La réaction acidobasique s'écrit :



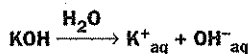
ou en simplifiant :



• Diverses définitions de la basicité

Utiliser les corps suivants pour définir la basicité au sens d'Arrhénius, au sens de Brønsted, ou au sens de Lewis : potasse KOH, ammoniac NH_3 , éther $(C_2H_5)_2O$.

♦ Arrhénius avait défini une base comme une espèce susceptible de libérer OH^- . Seule la potasse vérifiait cette définition :



Brønsted (théorie que nous adoptons) définit une base comme une espèce susceptible de capter un proton.

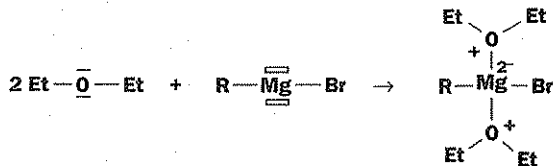
L'ammoniac qui n'était pas une base d'Arrhénius est bien une base de Brønsted :



Lewis a généralisé la théorie acide/base en ne se limitant plus à l'échange de protons.

Une base de Lewis est une espèce susceptible de céder un doublet d'électrons (un acide... de le capter).

Ainsi l'éther est une base de Lewis qui solvate par exemple les organomagnésiens acides de Lewis :



• Ordre de grandeur de pH

Voici un certain nombre de solutions courantes : a) eau de mer, b) eau distillée, c) sang humain, d) jus de citron, e) vin, f) urine, g) suc gastrique (estomac). Réattribuer à chacun le bon pH : 2 ; 2,2 ; 3,5 ; 6 ; 6,5 ; 7,3 ; 8.

♦ Il s'agit d'un exercice de culture générale.

- Le suc gastrique (substance sécrétée par l'estomac) contient de l'acide chlorhydrique et joue un rôle important dans la digestion, $pH \approx 2$.

- Le jus de citron est lui aussi très acide ; il contient de l'acide citrique, $pH \approx 2,2$.

- Vient ensuite le vin : $pH \approx 3,5$ (variable selon type et âge du vin). Il est obtenu par fermentation du jus de raisin. Il est riche en alcool et contient un peu d'acide acétique.

- Suit l'urine $\text{pH} \simeq 6$. L'urine est composée essentiellement d'eau, de sels minéraux et de matières organiques conduisant à un léger caractère acide.

- L'eau distillée est très légèrement acide ($\text{pH} \simeq 6,5$). La distillation a permis de récupérer l'eau vapeur débarrassée de la plupart des sels minéraux peu volatils mais contenant toujours le dioxyde de carbone CO_2 (acide) qui s'y était dissous (en provenance de l'air).

- Le sang humain est à pH tamponné de 7,3 à 7,4 à 37°C (rôle des hydrogénophosphates et hydrogénocarbonates).

- Reste l'eau de mer : $\text{pH} \simeq 8$. Elle est riche en sels minéraux et substances organiques en suspension. Le CO_2 dissous se retrouve sous la forme HCO_3^- .

COUPLES ACIDE/BASE

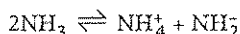
3. Recherche de l'ampholyte

Soit les espèces H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} : préciser leur nature. Y a-t-il un ampholyte ?

◆ Traduisons les deux couples : $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. On constate que : H_2CO_3 est un diacide, CO_3^{2-} une dibase et HCO_3^- un ampholyte (base du 1^{er} couple et acide du 2^e).

4. Cas du solvant ammoniac liquide

La réaction d'autoprotolyse de l'ammoniac liquide, NH_3 , s'écrit :



a) Quels sont les couples mis en jeu ?

b) Comment définir le pH dans le solvant NH_3 ?

◆ a) NH_3 intervient comme base, couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et comme acide, couple $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$.

b) NH_4^+ joue le rôle de H_3O^+ dans l'eau, car c'est le proton H^+ solvaté
 $\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$ d'où :

$$\text{pH} = -\log [\text{NH}_4^+].$$

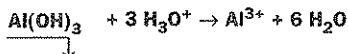
5. L'hydroxyde d'aluminium

On considère les deux réactions : $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3$ (il s'agit d'un

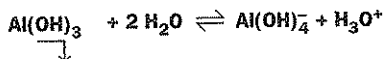
solide, l'hydroxyde d'aluminium) et $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Montrer que $\text{Al}(\text{OH})_3$ est un ampholyte.

◆ $\text{Al}(\text{OH})_3$ est soluble dans les acides et se comporte donc comme une base :



Al(OH)_3 est soluble dans les bases et se comporte donc comme un acide :



C'est donc un *ampholyte*.

RELATION pK_A ET pK_B

6. Cas de l'acide chlorhydrique

Le pK_A de HCl (acide chlorhydrique) est de -7 .

a) Calculer le pK_B de Cl^- .

b) En solution aqueuse ($0 < \text{pH} < 14$), HCl peut-il être prédominant ? majoritaire ?

♦ a) $pK_B = 14 - pK_A = 21$: Cl^- est une base *indifférente* dans l'eau car $pK_B > 14$.

b) HCl ne peut être prédominant que si $\text{pH} < -7$ ce qui est impossible.

A fortiori, HCl ne sera *jamais majoritaire*.

Rappelons que ces propriétés sont communes à tous les acides forts.

7. Étude de l'éthanol

Pour l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, on mesure $pK_A = 15,9$.

a) Quelle est la base conjuguée ? Calculer son pK_B .

b) Que peut-on dire de l'ion éthanolate, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$?

c) Une solution molaire de $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ a un pH de 14. Quelles sont les espèces majoritaires ? minoritaires ?

♦ a) Pour l'éthanol acide, on peut écrire :

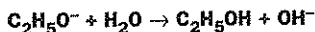


L'ion éthanolate, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, est donc la base conjuguée de l'acide éthanol.

$$pK_B = pK_a - 15,9 = \underline{-1,9}.$$

b) Comme $pK_B < 0$, il s'agit d'une *base forte* dans l'eau.

c) Cette base forte ne peut donc pas exister et il se produit la réaction de *nivelle-ment* :



Les espèces majoritaires sont donc :

$$[\text{Na}^+] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = [\text{OH}^-] = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Grâce à $K_B = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]}$, on calcule l'espèce minoritaire :

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] = \underline{0,013 \text{ mol L}^{-1}}.$$

DIAGRAMMES DE PRÉDOMINANCE

8. Cas d'un triacide, l'acide phosphorique

L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide dont les 3 pK_A valent respectivement 2,2 – 7,2 et 12,3.

- Définir et tracer les D.P.
- Définir les domaines de majorité des 4 espèces phosphorées.
- Une solution de NaH_2PO_4 à $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a un pH de 4,7. Calculer la concentration des différentes espèces et classer celles-ci selon leur importance relative.

◆ Notons H_3A le triacide (A pour le groupement PO_4).

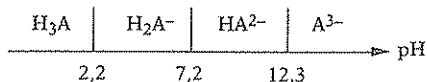


Fig. 6

H_3A : $\text{pH} \leq 2,2 - 1 = 1,2$,

H_2A^- : $2,2 + 1 = 3,2 \leq \text{pH} \leq 7,2 - 1 = 6,2$,

HA^{2-} : $7,2 + 1 = 8,2 \leq \text{pH} \leq 12,3 - 1 = 11,3$,

A^{3-} : $\text{pH} \geq 12,3 + 1 = 13,3$.

c) Nous sommes donc dans le domaine de majorité de H_2A^- soit :

$$[\text{H}_2\text{A}^-] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}.$$

À partir de K_1 on calcule H_3A : $K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]h}{[\text{H}_3\text{A}]} \rightarrow [\text{H}_3\text{A}] = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

À partir de K_2 on calcule HA^{2-} :

$$K_2 = \frac{[\text{HA}^{2-}]h}{[\text{H}_2\text{A}^-]} \rightarrow [\text{HA}^{2-}] = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

$[\text{H}_3\text{A}] = [\text{HA}^{2-}] \rightarrow$ deux espèces minoritaires.

La 3^e espèce, A^{3-} est ultraminoritaire, $[\text{A}^{3-}] = 3,97 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$.

9. Prévision d'une réaction

On introduit dans 100 mL d'eau 1 mmol de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

a) Faire apparaître les différents D.P.

Les ions NH_4^+ et S^{2-} peuvent-ils coexister ?

$pK_1 = 9,2$ pour $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et $pK_2 = 13,0$ pour $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$.

b) Cette solution a un pH de 9,2. Calculer la composition de cette solution.

c) Peut-on justifier la valeur du pH ?

- ◆ a) Les D.P. se définissent rapidement :
Fig. 7.

Les ions S^{2-} et NH_4^+ sont dans des domaines disjoints et ne peuvent donc pas coexister (le pH de la solution étant unique ne peut vérifier les deux conditions : $pH < 9,2$ pour NH_4^+ et $pH > 13$ pour S^{2-}).

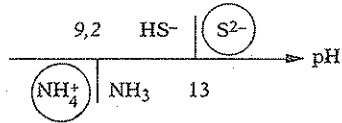


Fig. 7

b) Puisque $pH = 9,2$, on a $[NH_4^+] = [NH_3]$. Par ailleurs, tout le soufre initial se trouve majoritairement sous forme de HS^- .

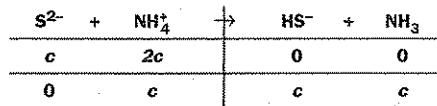
Initialement, on a : $[S^{2-}]_0 = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ et $[NH_4^+]_0 = 0,02 \text{ mol L}^{-1}$.

Il en résulte, qu'à $pH = 9,2$, les 3 concentrations sont égales :

$$\boxed{[NH_4^+] = [NH_3] = [HS^-] = 0,01 \text{ mol L}^{-1} : \text{espèces majoritaires.}}$$

c) Comme $[NH_4^+] = [NH_3]$, on a $pH = 9,2 + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 9,2$.

Il s'est produit la réaction totale :



avec $c = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Le bilan de cette réaction totale est bien en accord avec les données de cet exercice.

• K_A successifs d'un polyacide

L'EDTA (éthylènediaminotétraacétique acide) ou H_4Y a pour pK_A successifs : $pK_1 = 2,0$; $pK_2 = 2,7$; $pK_3 = 6,2$; $pK_4 = 10,3$.

a) Écrire les expressions des quatre constantes d'acidité.

b) En déduire sous quelle(s) espèce(s) majoritaire(s) existe l'EDTA en solution tamponnée :

• $pH = 4,5$? • $pH = 10,3$?

- ◆ a) Les acidités successives correspondent à :

$$K_1 = \frac{[H_3Y^-]h}{[H_4Y]} \quad K_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]h}{[H_3Y^-]} \quad K_3 = \frac{[HY^{3-}]h}{[H_2Y^{2-}]} \quad K_4 = \frac{[Y^{4-}]h}{[HY^{3-}]}$$

b) Si on trace le diagramme de prédominance (Fig. 8) :

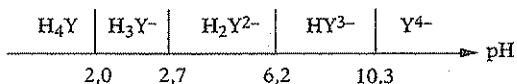


Fig. 8

on constate immédiatement que :

- pour $pH = 4,5$ ($pH > pK_2 + 1$ et $pH < pK_3 - 1$), l'espèce H_2Y^{2-} est majoritaire.
- pour $pH = 10,3$, nous avons $[HY^{3-}] = [Y^{4-}]$, les autres espèces étant négligeables.

◦ Calculs de concentrations

On prendra pour l'acide phosphorique H_3PO_4 à la température de travail $pK_1 = 2,1$; $pK_2 = 7,2$; $pK_3 = 12,4$. Si l'on dispose d'une concentration initiale $c_o = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ dans une solution tamponnée à $pH = 7$, préciser les concentrations des diverses formes phosphatées.

◆ Le bilan de matière donne :

$$c_o = 0,1 = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}].$$

À $pH = 7$, d'après les D.P. les seules espèces à considérer sont $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} .

$$\text{D'après } pH = pK_2 + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 7,2 + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{c_o - [HPO_4^{2-}]}$$
 on obtient :

$$[HPO_4^{2-}] = 0,039 \text{ mol L}^{-1} \text{ et } [H_2PO_4^-] = 0,061 \text{ mol L}^{-1}.$$

On déduit les autres concentrations des K_A :

$$[H_3PO_4] = \frac{[H_2PO_4^-]h}{K_1} = 7,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1},$$

et

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_3 [HPO_4^{2-}]}{h} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

◦ Échelle d'acidité – Prévion de réactions

Placer sur une échelle de pK_A les couples de l'eau et les couples suivants : H_2S/HS^- : 7 ; HS^-/S^{2-} : 13 ; CH_3CO_2H/CH_3COO^- : 4,8 ; HF/F^- : 3,2.

Écrire la réaction acidobasique thermodynamiquement favorisée (ou R.P.) pour les mélanges suivants :

- 10 mL NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) + 10 mL HF ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).
- 10 mL Na_2S ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) + 1,5 mL HCl (1 mol L^{-1}).
- 10 mL H_2S ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) + 10 mL CH_3COONa ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

◆ Traçons l'échelle d'acidité (échelle de pK_A) : Fig. 9.

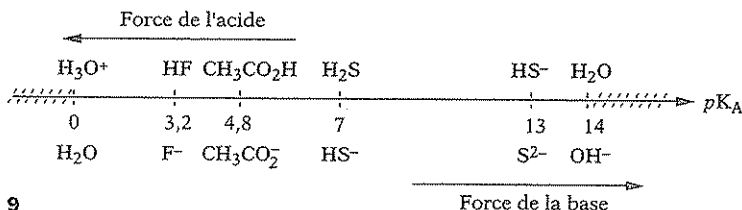
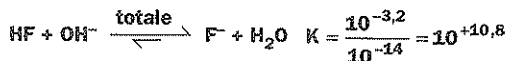


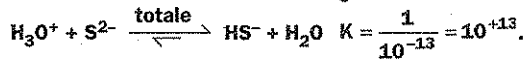
Fig. 9

La R.P. correspondra à l'action de l'acide le plus fort sur la base la plus forte en quantité notable dans le milieu.

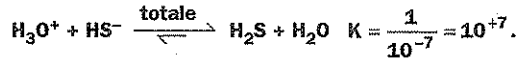
a) On dispose de 1 mmol de OH^- et 1 mmol de HF. La R.P. s'écrit :



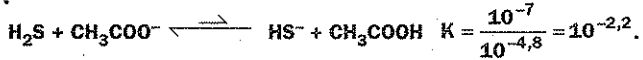
b) On dispose de 1 mmol de S^{2-} et 1,5 mmol de H_3O^+ . La R.P. s'écrit :



Il restera en fin de réaction 1 mmol de HS^- et 0,5 mmol de H_3O^+ . Se produira alors la nouvelle R.P. :



c) On dispose de 1 mmol de H_2S et 1 mmol de CH_3COO^- . Se produit la R.P. peu avancée :



On peut reprendre ces trois questions en utilisant, au lieu de l'échelle d'acidité, les D.P. On constatera que le mélange à l'équilibre doit correspondre à des espèces ayant un domaine de prédominance commun.

PC,
Bio, Vétô

CHAPITRE 22

pH des solutions aqueuses

a

Cas d'un monoacide
Cas d'une monobase
Cas de plusieurs acides
Mélange d'un acide A_1 et d'une base B_2

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Cas d'un monoacide HA

• HA, acide fort : totalement dissocié et $\text{pH} = \text{pc}$ si $\text{pH} \leq 6,5$.

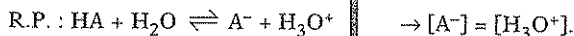
• HA, acide faible : $K_A = \frac{[A^-]h}{[HA]}$

- HA, acide majoritaire $\rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(pK_A + \text{pc})$ si $\text{pH} \leq pK_A - 1$
(HA, faible)

- A^- , majoritaire $\rightarrow \text{pH} = \text{pc}$ si $\text{pH} \geq pK_A + 1$
(HA, fort)

• HA, acide moyen : si $pK_A - 1 < \text{pH} < pK_A + 1 \rightarrow K_A = \frac{h^2}{c-h}$.

Dans tous les cas, si $\text{pH} \leq 6,5$, la R.P. s'écrit :



2. Cas d'une monobase B et bilan général

• Résultat général

- R.P. : $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \rightarrow [BH^+] = [OH^-]$ si $pH \geq 7,5$; B est caractérisée par : pK_B, pc .

- 3 cas :

- B majoritaire, B est faible et $pOH = \frac{1}{2}(pK_B + pc)$.

- BH^+ majoritaire, B est forte et $pOH = pc$.

- si base moyenne : $K_B = \frac{o^2}{c-o}$, avec $o = [OH^-]$.

• Les différents couples A/B

- soit $pK_A < 0$: acides toujours forts \rightarrow nivellement par le solvant en H_3O^+ .

- soit $pK_B < 0$: bases toujours fortes \rightarrow nivellement par le solvant en OH^- .

- soit $0 < pK_A < 14$: couples étudiés et différenciés dans l'eau.

3. Cas de plusieurs acides

• Cas d'un polyacide

Calcul du pH en ne considérant que la 1^{re} acidité sous réserve que

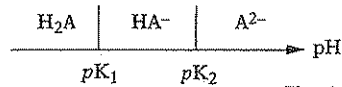


Fig. 1

$pH < pK_2 - 1$ (Fig. 1), sinon il faut tenir compte des deux acidités.

• **Mélange d'acides** : si deux acides, HA_1 et HA_2 , le bilan protonique conduit à :

$$h = [H_3O^+]_{(1)} + [H_3O^+]_{(2)} = [A_1^-] + [A_2^-], \text{ si } pH \leq 6,5.$$

Souvent $pH = \frac{1}{2} p(K_1c_1 + K_2c_2)$: cas de deux acides faibles.

4. Mélange d'un acide A_1 et d'une base B_2 au point équivalent

• **Réactions** : écrire toutes les réactions A/B.

R.P. acide le plus fort sur base la plus forte (Fig. 2).

Par exemple : $A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2$,

$$K = \frac{K_1}{K_2}.$$

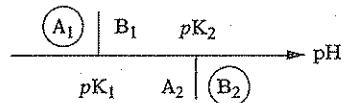


Fig. 2

- A_1 et B_2 sont plus forts que l'eau : $pK_1 < 14$ et $pK_{B2} < 14$.

R.P. : $A_1 + B_2 \rightarrow B_1 + A_2$ et
$$pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$$

Attention : toujours vérifier a posteriori les différentes hypothèses ; si non vérifiées, pas de R.P. (existence de plusieurs réactions donnant des H_3O^+).

- Cas d'un ampholyte : HA^- ($H_2A/HA^- : pK_1$ et $HA^-/A^{2-} : pK_2$).

$$pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$$

Critère de validité de $pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$: H^+ et OH^- doivent être ultraminiorsitaires.



BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• Cas d'un monoacide

1. Un acide est d'autant plus fort qu'il est plus dilué.

.....

2. Pour un acide fort, de concentration c , $\text{pH} = pc$.

.....

3. L'acide borique HBO_2 ($\text{pK}_A = 9,2$) devient fort lorsqu'il est très dilué.

.....

• Cas d'une monobase

4. Le pH de NaF ($\text{pK}_A = 3,2$ pour HF), de concentration $c = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ vaut 7,6.

.....

5. L'ion éthanolate $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ($\text{pK}_B = -1,9$), à la concentration $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ne peut exister dans l'eau et $\text{pH} = 14$.

.....

• Cas de plusieurs acides

6. Un diacide peut se comporter comme fort pour sa 1^{re} acidité et faible pour la 2^e ($\text{pK}_1 = 4$, pK_2 quelconque > 4).

.....

7. Un diacide H_2A (c , $pK_1 < pK_2$) suffisamment dilué est doublement fort et $h = 2c$ soit $pH = p(2c)$.

8. Dans un mélange d'acides fort et faible, le pH est toujours imposé par l'acide fort.

° Mélange d'un acide A_1 et d'une base B_2 au point équivalent

9. Le pH d'une solution de $NH_4^+ + F^-$ ($pK_1 = 9,2$ pour NH_4^+ et $pK_2 = 3,2$ pour HF) ne dépend pas de la concentration car $pH = \frac{1}{2}(9,2 + 3,2) = 6,2$.

10. L'ampholyte HA^- , de concentration c , a le même pH que le mélange $[H_2A] = c$ et $[A^{2-}] = c$ ($pK_1 : H_2A/HA^-$; $pK_2 : HA^-/A^{2-}$).

► Réponses

1. *Oui*, d'après la loi de dilution d'Ostwald : la réaction d'un acide sur l'eau augmente avec la dilution de celui-ci.

2. *Non*, si $pc > 6,5$, car le pH doit rester acide et donc inférieur à 7.

3. *Non*, car HBO_2 est fort si BO_2^- est majoritaire soit $pH > 10,2$ ce qui est incompatible avec le caractère acide ($pH < 7$).

4. *Oui*, car si F^- est une base faible (F^- majoritaire) on a :

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_B + pc) = 6,4 \text{ d'où } pH = 7,6.$$

5. *Non*, car il se produit la R.P. totale : $C_2H_5O^- + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + OH^-$, soit $pOH = pc = 1$ et $pH = 13$.

6. *Oui*, il suffit de consulter les D.P. (Fig. 3).

H_2A fort par sa 1^{re} acidité : $pH > pK_1 + 1$.

2^e acidité faible : $pH < pK_2 - 1$.

Il faut donc : $pK_1 + 1 < pH < pK_2 - 1$.

7. *Non*, car le pH doit rester inférieur à 7 ce qui n'est pas possible si $pK_2 > 7$.

8. *Non*, car si l'acide fort est peu concentré devant l'acide faible, c'est ce dernier qui peut imposer le pH.

9. *Non*, car la formule $pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$ suppose que la R.P. est

$NH_4^+ + F^- \rightleftharpoons NH_3 + HF$, ce qui n'est pas toujours le cas si dilution.

10. *Non*, car d'après les D.P. (Fig. 4), le mélange de H_2A et A^{2-} va donner 2 HA^- , soit $[HA^-] = 2c$.

Donc la proposition est seulement valable si l'on peut appliquer la formule

$pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$, ce qui n'est pas le cas si c est faible.

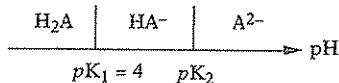


Fig. 3

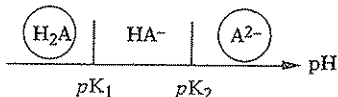


Fig. 4



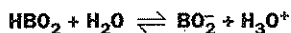
EXERCICES ET PROBLÈMES

pH D'UN MONOACIDE OU D'UNE MONOBASE

1. Acide borique

Calculer le pH de l'acide borique, HBO_2 à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $pK_A = 9,2$.

◆ La R.P. s'écrit (sous réserve que $\text{pH} \leq 6,5$) :



L'acide borique est toujours faible : en effet, cette solution étant acide, $\text{pH} < 7 \rightarrow$ domaine de majorité de HBO_2 (Fig. 5) soit :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_A + pc) = 5,1 \quad \text{pH} = \underline{5,1}.$$

On trouve bien $\text{pH} \leq 6,5$.

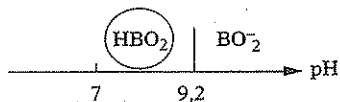


Fig. 5

2. Acide picrique

L'acide picrique, noté HA, a un pK_A égal à $0,4$. Calculer son pH, avec $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

◆ R.P. : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ soit

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = h \text{ (si } \text{pH} \leq 6,5).$$

Cet acide ne peut être considéré comme fort (Fig. 6), car $\text{pH} = pc = 1$ n'est pas

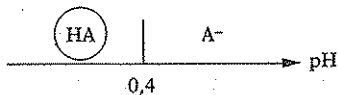


Fig. 6

inférieur à $0,4 - 1$, ni faible, car $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_A + pc) = 0,7$ n'est pas supérieur à $0,4 + 1$.

Il s'agit donc d'un *acide moyen* ($pK_A - 1 < \text{pH} < pK_A + 1$) et d'après le bilan de la R.P., on déduit $[\text{HA}] = c - h$ soit :

$$K_A = \frac{h^2}{c-h} \rightarrow \text{pH} = 1,1$$

c'est bien la valeur du pH d'un acide moyen, de $pK_A = 0,4$.

3. Calcul d'un pK_A

Une solution d'hypochlorite de sodium, NaClO , a un pH égal à 9,7 pour une concentration de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Calculer le pK_A du couple HClO/ClO^- .

◆ R.P. : $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$.

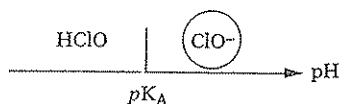


Fig. 7

Faisons l'hypothèse que ClO^- soit une base faible, autrement dit que ClO^- soit *majoritaire* $\rightarrow \text{pH} = 9,7 > pK_A + 1$ soit $pK_A < 8,7$ (Fig. 7).

L'expression du pOH , $\text{pOH} = \frac{1}{2}(pK_B + pc)$, permet de calculer :

$$pK_B = 2\text{pOH} - pc = 6,6 \text{ soit } pK_A = 7,4.$$

L'hypothèse $\text{pH} > pK_A + 1 = 8,4$ est donc bien vérifiée.

4. Acide nitreux

◆ Calculer le pH de l'acide nitreux, HNO_2 ($pK_A = 3,3$), à $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.
 Conclusion.

◆ R.P. : $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ($\text{pH} \leq 6,5$).

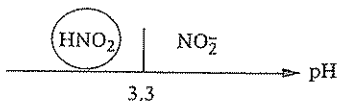


Fig. 8

L'acide est très dilué et peut se comporter comme un acide fort si NO_2^- est majoritaire, ce qui exige $\text{pH} > pK_A + 1 = 4,3$ (Fig. 8).

Dans ce cas, $\text{pH} = pc = 5$ et les 2 hypothèses ($\text{pH} \leq 6,5$ et $\text{pH} > 4,3$) sont vérifiées : l'acide nitreux est donc *fort*.

5. Acide chlorhydrique dilué

◆ On met une goutte (soit $0,05 \text{ mL}$) de HCl à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dans un litre d'eau : calculer le pH.

◆ HCl est toujours un acide fort ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$) et $[\text{Cl}^-] = c = h \rightarrow \text{pH} = pc$ si $\text{pH} \leq 6,5$.

Calculons c : $c = 10^{-3} \frac{0,05}{1\,000} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (le volume passe de $0,05 \text{ mL}$ à

$1\,000 \text{ mL}$ d'où le facteur de dilution de $\frac{0,05}{1\,000}$).

L'application de la formule $\text{pH} = pc$ donnerait $\text{pH} = 7,30$ ce qui d'une part ne vérifie pas $\text{pH} < 6,5$ et d'autre part est impossible car il s'agit d'un acide.

Nous sommes dans le cas où il n'y a pas de R.P. et les ions H_3O^+ proviennent de la compétition entre deux réactions :

(1) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$: réaction toujours totale avec $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = [\text{Cl}^-] = c$.

(2) $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$: réaction d'autoprotolyse de l'eau avec $[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = [\text{OH}^-]$.

Le bilan protonique, tenant compte des deux réactions, se traduit par :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = h = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = c + [\text{OH}^-] = c + \frac{K_e}{h}$$

en tenant compte du produit ionique de l'eau.

Il faut donc résoudre :

$$h = c + \frac{K_e}{h}$$

ce qui conduit à : $h^2 - ch - K_e = 0$ et $\text{pH} = 6,89 \approx 6,9$.

Cette valeur est en parfait accord avec ce qui vient d'être vu.

On calcule $[\text{OH}^-] = 7,76 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Comme $[\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, on constate que les deux réactions (1) et (2) fournissent sensiblement la même quantité de H_3O^+ .

• Base forte ou faible

Calculer le pH de

a) la potasse aqueuse KOH, $c = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$,

b) l'éthylamine EtNH_2 , $c = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $\text{p}K_A(\text{EtNH}_3^+) = 10,8$.

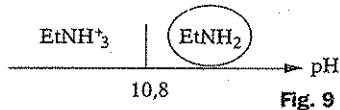
♦ a) La potasse est une base forte, mais pour une telle concentration, nous ne pouvons négliger l'autoprotolyse de l'eau. À l'équilibre :

$$[\text{OH}^-]_{\text{libre}} = \frac{K_e}{h} = [\text{OH}^-]_{\text{ajout potasse}} + [\text{OH}^-]_{\text{autoprotolyse}}$$

$$\text{soit : } \frac{K_e}{h} = c + h,$$

$$h^2 + 10^{-7} h - 10^{-14} = 0 \Rightarrow \text{pH} \approx 7,2.$$

b) L'éthylamine (Fig. 9) a un $\text{p}K_B$ de 3,2.



Vu sa faible concentration, on peut prévoir une *basicité moyenne*. En négligeant l'autoprotolyse :



$$K_B = \frac{o^2}{c - o} \Rightarrow o^2 + 10^{-3,2} o - 10^{-6,2} = 0.$$

On trouve $[\text{OH}^-] = 0,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, soit $\text{pH} = 10,7$. On vérifie $\text{pH} > 7,5$ (autoprotolyse négligeable) : il n'y a pas d'espèce majoritaire et l'éthylamine est bien une base moyenne.

CAS D'UN POLYACIDE

6. Cas de l'acide sulfureux

Calculer le pH de $\text{SO}_{2\text{aq}}$ ($\text{p}K_1 = 1,9$ et $\text{p}K_2 = 7,2$) à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

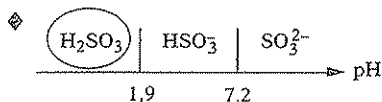
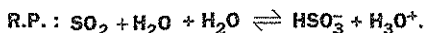


Fig. 10

Considérons seulement la 1^{re} acidité (Fig. 10).



$\text{SO}_{2\text{aq}}$ ou H_2SO_3

À cause des valeurs de $pK_1 = 1,9$ et $pc = 1$, cet acide est *moyen*, ce qui se traduit par le bilan de la R.P. :

$$K_1 = \frac{h^2}{c - h} \rightarrow \text{pH} = 1,5.$$

On vérifie que l'on n'a pas à tenir compte de la 2^e acidité car $\text{pH} \leq pK_2 - 1 = 6,2$ (Fig. 9).

7. Cas d'un tétraacide

L'acide éthylènediaminetétraacétique est un tétraacide, noté H_4A , dont les pK_i valent : 2,0 - 2,7 - 6,2 et 10,3. Calculer le pH d'une solution à 10^{-3} mol L⁻¹.

On peut d'abord remarquer que, cette solution étant acide, $\text{pH} < 7$ donc que le 4^e couple A/B n'intervient pas.

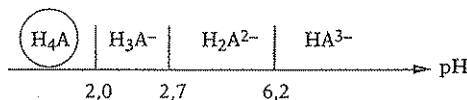
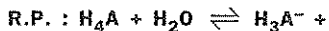


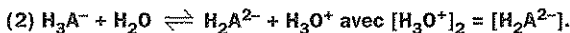
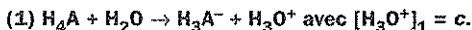
Fig. 11

Considérons seulement la 1^{re} acidité :



on constate que celle-ci est forte, soit $\text{pH} = pc = 3$, valeur qui est bien supérieure ou égale

à $pK_1 + 1$ (Fig. 11). Cette valeur du pH trouvé ($\text{pH} = 3$) étant supérieur à $pK_2 = 2,7$, il est donc nécessaire de tenir compte de la deuxième acidité, soit :



Dans ce cas, il n'y a pas de R.P.

Le bilan protonique conduit à :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = h = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = c + [\text{H}_2\text{A}^{2-}] \rightarrow [\text{H}_2\text{A}^{2-}] = h - c.$$

Le bilan de A se traduit par : $c = [\text{H}_3\text{A}^-] + [\text{H}_2\text{A}^{2-}]$ si la 3^e acidité n'intervient pas ($\text{pH} < 5,2$) $\rightarrow [\text{H}_3\text{A}^-] = c - (h - c) = 2c - h$.

L'utilisation de la constante K_2 se traduit par :

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{A}^{2-}]h}{[\text{H}_3\text{A}^-]} = \frac{(h - c)h}{2c - h} \rightarrow \text{pH} = 2,8.$$

On constate bien que la 3^e acidité n'intervient pas mais par contre la 1^{re} acidité n'est plus forte (car le pH est devenu inférieur à $pK_1 + 1 = 3$) : la 1^{re} acidité étant donc moyenne, on prévoit un pH légèrement supérieur à 2,8.

* On pourrait faire un bilan complet ce qui conduirait à une équation du 3^e degré en h .

Il est plus simple d'envisager la méthode suivante par itération.

De $K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{A}^-]h}{[\text{H}_4\text{A}]}$, on calcule $[\text{H}_3\text{A}^-] = \frac{cK_1}{h + K_1}$.

De $\text{pH} = 2,8$, on calcule $[\text{H}_3\text{A}^-] = 8,66 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ contre $c = 10^{-3}$ si la 1^{re} acidité était forte.

On utilise donc cette nouvelle valeur $c = 8,66 \cdot 10^{-4}$ dans $K_2 = \frac{(h - c)h}{2c - h}$ ce qui donne $\text{pH} = 2,86$.

On peut faire encore « un tour » : de $\text{pH} = 2,86$, on calcule $c = 8,79 \cdot 10^{-4}$ et $\text{pH} = 2,855$. Il y a donc convergence et donc : $\text{pH} = 2,86$.

Tout le calcul par itération, ou la résolution de l'équation du 3^e degré, n'ont pas un grand intérêt pour le résultat qui ne diffère que peu de la valeur 2,8 (en fait 2,81).

8. Acide maléique

L'acide maléique $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$, noté H_2A a pour $\text{p}K_1 : 2,0$ et $6,3$. Déterminer le pH pour une concentration c de H_2A égale à :

a) $c = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

b) $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

◆ a) Envisageons la 1^{re} acidité :



implique $\text{pH} < 6,3 - 1 = 5,3$.

D'après la valeur de c ($\text{pc} = 2$ soit $\text{pc} = \text{p}K_1$), on constate que cette acidité est moyenne soit :

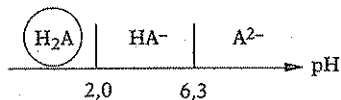


Fig. 12

$$K_1 = \frac{h^2}{c - h} \rightarrow \text{pH} = 2,2.$$

Cette valeur de pH est bien compatible avec nos hypothèses : acide moyen et $\text{pH} << 6,3$: la 2^e acidité n'intervient pas (Fig. 12).

b) La concentration étant beaucoup plus faible, la 1^{re} acidité est forte soit :



Si on néglige la deuxième acidité ($\text{pH} < 5,3$), le pH est celui d'un acide fort, $\text{pH} = \text{pc}$ avec $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

$$\text{pH} = 3,3.$$

Effectivement la deuxième acidité n'intervient pas.

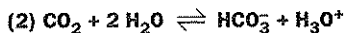
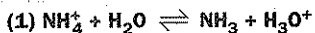
MÉLANGE D'ACIDES

9. Influence de CO_2 sur le pH de NH_4Cl

Le pH de NH_4Cl à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ est inférieur à la valeur calculée ($\text{p}K_A = 9,2$ pour l'acide NH_4^+) à cause de la dissolution du dioxyde de carbone contenu dans l'air qui donne $[\text{CO}_2] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{CO}_{2\text{aq}}$ étant un diacide ($\text{p}K_1 = 6,4$ et $\text{p}K_2 = 10,3$). Calculer le pH de cette solution.

◆ La solution étant acide, seul le 1^{er} $\text{p}K$ de $\text{CO}_{2\text{aq}}$ va intervenir (Fig. 13).

Deux acides contribuent à libérer des H_3O^+ :



Le 1^{er} acide est nécessairement faible car NH_4^+ est l'espèce majoritaire, le pH étant acide et donc $<< 9,2$: le calcul du pH de NH_4^+ seul conduit à :

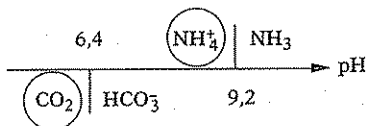


Fig. 13

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (9,2 + 2) = 5,6.$$

La présence du deuxième acide, CO_2 diminue le pH : faisons l'hypothèse que $\text{CO}_{2\text{aq}}$ est également faible, soit $\text{pH} \leq 5,4$.

Le bilan protonique conduit à :

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = [\text{NH}_3] + [\text{HCO}_3^-],$$

avec $c_1 = 0,01$ et $c_2 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (on peut d'ailleurs remarquer que cette valeur de $c_2 = [\text{CO}_2]$ est indépendante du pH que l'on va trouver : autrement dit, même si $\text{CO}_{2\text{aq}}$ est un monoacide moyen, cette valeur reste constante \rightarrow loi de Henry vue en 2^e année),

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{NH}_3]h}{c_1} \rightarrow [\text{NH}_3] = \frac{K_1 c_1}{h} \\ K_2 &= \frac{[\text{HCO}_3^-]h}{c_2} \rightarrow [\text{HCO}_3^-] = \frac{K_2 c_2}{h} \end{aligned} \right\} h^2 = K_1 c_1 + K_2 c_2.$$

On trouve pH = 5,3 : les deux acidités sont donc bien faibles.

MÉLANGE D'ACIDES ET DE BASES AU POINT ÉQUIVALENT

10. Deux dérivés du sulfure d'hydrogène

Pour H_2S , $pK_1 = 7$, $pK_2 = 13$ et pour NH_4^+ , $pK = 9,2$. Calculer le pH des solutions suivantes à $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

a) NH_4HS .

b) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

◆ a) Les deux espèces NH_4^+ et HS^- ont un D.P. commun ($7 < \text{pH} < 9,2$) : on peut donc prévoir que le pH va se situer dans ce domaine (Fig. 14).

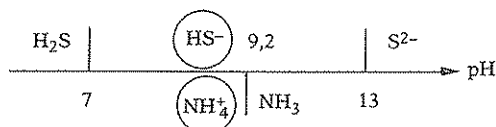


Fig. 14

NH_4^+ ($pK = 9,2$) est plus fort que l'acide HS^- ($pK = 13$), de sorte que la R.P. est l'action de l'acide le plus fort sur la base la plus forte.

R.P. : $\text{NH}_4^+ + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3$, ce qui conduit à :

$$[\text{H}_2\text{S}] = [\text{NH}_3] \text{ et } [\text{NH}_4^+] = [\text{HS}^-] \rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (pK_{\text{NH}_4^+} + pK_{\text{H}_2\text{S}}) \rightarrow \text{pH} = \underline{\underline{8,1}}.$$

Ce résultat est bien conforme à l'étude préliminaire.

Bien entendu, cette formule cesse d'être valable si c est trop faible : cet aspect sera envisagé dans l'exercice 11.

b) Cette fois-ci les espèces NH_4^+ et S^{2-} ne peuvent pas coexister car leurs D.P. sont disjoints (Fig. 15).

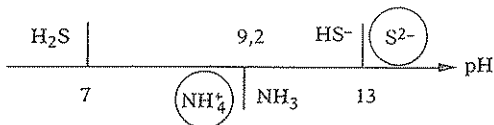
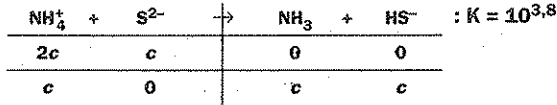


Fig. 15

Dressons la liste des acides et des bases présentes dans la solution : L'acide

Acides	Bases
NH_4^+	HS^-
HS^-	H_2O
H_2O	

On a donc la R.P. totale :



Le bilan de cette R.P. montre :

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] = [\text{HS}^-] = c = 0,01 \text{ mol L}^{-1}.$$

Comme on obtient un mélange équimolaire de NH_4^+ et $\text{NH}_3 \rightarrow \text{pH} = 9,2$.

On pourrait tenir compte de la réaction étudiée en a) :



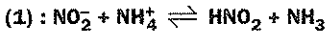
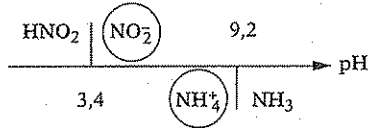
cette réaction, de faible constante est défavorisée à cause de la valeur initiale de $[\text{NH}_3] = c$. Le calcul conduit à : $[\text{H}_2\text{S}] = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

11. Concentration du nitrite d'ammonium et pH

Soit une solution de nitrite d'ammonium, NH_4NO_2 , de molarité c . À quelle condition le pH ne dépend-il pas de c ? Calculer ce pH.

$$pK_1 = 3,4 \text{ pour } \text{HNO}_2/\text{NO}_2^- \text{ et } pK_2 = 9,2 \text{ pour } \text{NH}_4^+/\text{NH}_3.$$

♦ Si le pH ne dépend pas de c , c'est que la R.P. s'écrit :



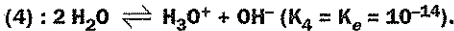
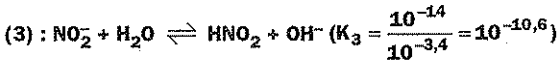
$$(K_1 = 10^{-5,8}),$$

d'où un faible avancement (Fig. 16) :

Fig. 16

$$[\text{HNO}_2] = [\text{NH}_3] \text{ et } [\text{NO}_2^-] = [\text{NH}_4^+] \approx c \rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 6,3.$$

• Dressons la liste des acides et des bases. En plus de la réaction (1), on peut envisager les 3 réactions :



C'est la réaction (2) qui a la plus grande constante parmi les 3 qui viennent d'être écrites.

Il en résulte que NH_3 est produit par les réactions (1) et (2) de sorte que :

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_1 + [\text{NH}_3]_2 = [\text{HNO}_2] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HNO}_2] + h.$$

On ne trouve plus la relation simple $[\text{HNO}_2] = [\text{NH}_3]$.

$$\text{De } K_1 = \frac{[\text{NO}_2^-]h}{[\text{HNO}_2]} \rightarrow [\text{HNO}_2] = \frac{hc}{K_1}, \text{ si } \text{NO}_2^- \text{ est majoritaire (pH} > 4,4).$$

$$\text{De } K_2 = \frac{[\text{NH}_3]h}{[\text{NH}_4^+]} \rightarrow [\text{NH}_3] = \frac{K_2c}{h}, \text{ si } \text{NH}_4^+ \text{ est majoritaire (pH} < 8,2).$$

$$\text{Soit, de } [\text{NH}_3] = [\text{HNO}_2] + h \rightarrow \frac{K_2c}{h} = \frac{hc}{K_1} + h.$$

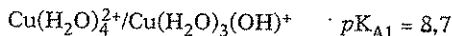
On pourra écrire $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = 6,3$ si HNO_2 est *majoritaire* devant H_3O^+ ,

soit $[\text{HNO}_2] \geq 10h$ avec $[\text{HNO}_2] = \frac{hc}{K_1}$

$$\frac{hc}{K_1} \geq 10h \rightarrow \underline{c \geq 10 K_1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}$$

• pH d'un « sel mixte »

On dissout du sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4(\text{s})$ dans l'eau. L'ion $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$ équivalent à $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ a un caractère acide :

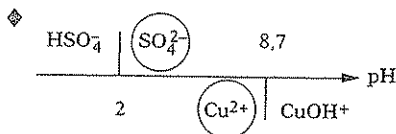


L'ion sulfate SO_4^{2-} dérive de H_2SO_4 : 1^{re} acidité forte, $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$ $\text{p}K_{A2} = 2$.

Calculer le pH de la solution si :

a) $c = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

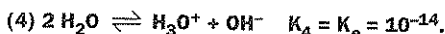
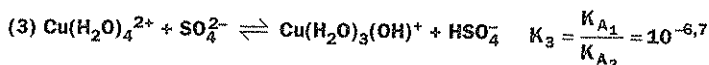
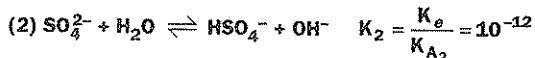
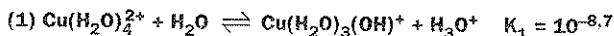
b) $c' = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.



Nous disposons à l'E.I. d'un *mélange équimolaire* de l'acide $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$ et de la base SO_4^{2-} (Fig. 17).

Fig. 17

Les diverses réactions possibles sont :



a) Cu^{2+} et SO_4^{2-} ont un large D.P. commun, donc la réaction (3), action de l'acide le plus fort sur la base la plus forte, bien que R.P., est peu avancée.

Nous avons à l'équilibre, SO_4^{2-} et Cu^{2+} étant majoritaires :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Cu}^{2+}] \approx c \text{ et } [\text{HSO}_4^-] = [\text{CuOH}^+] = \varepsilon.$$

On déduit de K_1 et K_2 que :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = 5,35.$$

On vérifie que $h = 10^{-5,35}$ (a fortiori, $\varepsilon = \frac{K_e}{h} = 10^{-8,65}$) sont bien *minoritaires* par rapport à HSO_4^- et CuOH^+ car :

$$K_3 = \frac{\varepsilon^2}{c^2} \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{K_3 c} = 10^{-4,35}.$$

b) Si l'on dilue la solution, outre la réaction (3), il faudra tenir compte de la réaction (1), déplacée dans le sens $\xrightarrow{1}$ sous l'effet de la dilution.

Si l'on considère (3) et (1), on peut poser :

$$[\text{CuOH}^+] = [\text{CuOH}^+]_{(3)} + [\text{CuOH}^+]_{(1)} = [\text{HSO}_4^-] + h.$$

Comme l'on va rester dans un domaine de pH où SO_4^{2-} et Cu^{2+} sont majoritaires, il vient :

$$[\text{CuOH}^+] = \frac{K_1 c}{h} \quad \text{et} \quad [\text{HSO}_4^-] = \frac{h}{K_2} c,$$

d'où :

$$\frac{K_1 c}{h} = \frac{hc}{K_2} + h \Rightarrow h^2 = K_1 K_2 \frac{1}{1 + \frac{K_2}{c}}$$

Conclusion :

(3) est R.P. et $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$ si $\frac{K_2}{c} \leq 0,1$, soit $c \geq 10K_2 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (cas du a).

(1) est R.P. et $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_1 + pc)$ si $\frac{K_2}{c} \geq 10$, soit $c \leq \frac{K_2}{10} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

En choisissant $c = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, on est contraint de considérer (1) et (3) :

$$\text{pH} = 5,5.$$

CAS DES AMPHOLYTES

12. Dérivés de l'acide phosphorique

On donne pour l'acide phosphorique, H_3PO_4 , les trois pK_A : 2,2 - 7,2 et 12,3. Calculer le pH des solutions suivantes (concentration choisie $c = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$).

a) Na_3PO_4 .

b) Na_2HPO_4 .

c) NaH_2PO_4 .

◆ Notons H_3A l'acide phosphorique, dont nous proposons les D.P. ci-contre (Fig. 18).

H_3A	H_2A^-	HA^{2-}	A^{3-}	→ pH
2,2	7,2	12,3		

Nous allons étudier le pH de ses trois formes A^{3-} , HA^{2-} et H_2A^- .

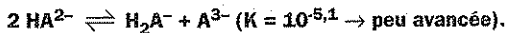
Fig. 18

a) A^{3-} ($pc = 2$, $pK_B = 1,7$) est manifestement une base moyenne.

$$\text{R.P. } \text{A}^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA}^{2-} + \text{OH}^-, \text{ soit } K_{B3} = \frac{o^2}{c-o} \rightarrow \text{pH} = 11,9.$$

On vérifie que seule la 1^{re} basicité intervient ($\text{pH} > pK_2 + 1$).

b) HA^{2-} est un ampholyte. Si l'on suppose l'existence de la R.P. :

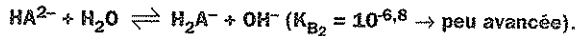


On a $[\text{HA}^{2-}] \simeq c = 10^{-2}$ et $[\text{H}_2\text{A}^-] = [\text{A}^{3-}] = \sqrt{Kc} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Le produit $K_2 K_3$ conduit à : $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) = 9,8.$

On vérifie bien que $h = 10^{-9,8}$ est négligeable devant $2,8 \cdot 10^{-5}$ mais pas

$o = \frac{K_e}{h} = 6,3 \cdot 10^{-5}$. Il faut donc tenir compte de la 2^{nde} réaction :

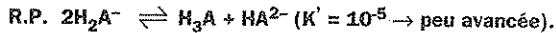


On a toujours $[\text{HA}^{2-}] \approx c$, mais $[\text{H}_2\text{A}^-] = [\text{A}^{3-}] + [\text{OH}^-]$.

$$\begin{aligned} \text{De } K_3, \text{ on déduit } [\text{A}^{3-}] &= \frac{cK_3}{h} \\ \text{De } K_2, \text{ on déduit } [\text{H}_2\text{A}^-] &= \frac{hc}{K_2} \end{aligned} \quad \left\{ \begin{aligned} hc &= \frac{cK_3}{h} + \frac{K_e}{h} \end{aligned} \right.$$

Soit $h^2 = K_2K_3 + \frac{K_2K_e}{c} \rightarrow \text{pH} = 9,5$, , soit HA^{2-} majoritaire.

c) H_2A^- est aussi un ampholyte. Par le même raisonnement :

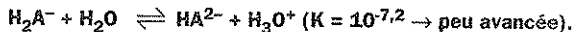


$$[\text{H}_2\text{A}^-] \approx c = 10^{-2} \text{ et } [\text{H}_3\text{A}] = [\text{HA}^{2-}] = \sqrt{K'c} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

On obtient alors $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 4,7$.

C'est désormais $h = 10^{-4,7} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ qui n'est plus négligeable devant $3,2 \cdot 10^{-5}$ alors que o l'est.

Il faut tenir compte de la 2^{nde} réaction :



On a encore $[\text{H}_2\text{A}^-] \approx c$, mais $[\text{HA}^{2-}] = [\text{H}_3\text{A}] + h$,

$$\text{soit } \frac{K_2c}{h} = \frac{ch}{K_1} + h \Rightarrow h^2 = \frac{K_1K_2}{1 + \frac{K_1}{c}}, \text{ d'où : } \text{pH} = 4,8, \text{ soit } \text{H}_2\text{A}^- \text{ majoritaire.}$$

• Ampholytes ou non ? ENSIETA

L'EDTA est un tétraacide H_4Y : $pK_1 = 2,0$; $pK_2 = 2,7$; $pK_3 = 6,2$; $pK_4 = 10,3$. Calculer le pH de chacun des quatre sels de sodium de H_4Y en solution à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

- | | |
|-----------------------------|--------------------------------------|
| a) NaH_3Y . | b) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. |
| c) Na_3HY . | d) Na_4Y . |

◆ Les trois premiers cas correspondent à des ampholytes. Pour pouvoir appliquer la formule $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_I + pK_{I+1})$ il faut vérifier, comme nous l'avons vu dans l'exercice précédent que h et o sont minoritaires.

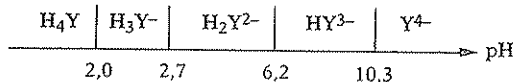
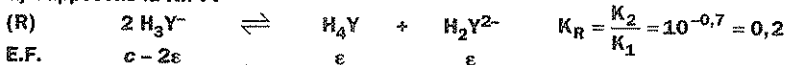


Fig. 19

a) Supposons la R.P. :



On calcule ε d'après : $K = \frac{\varepsilon^2}{(c - 2\varepsilon)^2}$, soit : $\sqrt{K} = \frac{\varepsilon}{c - 2\varepsilon}$,

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{K} c}{1 + 2\sqrt{K}} = 0,236 c = 2,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}.$$

Le produit $K_1 K_2 = \frac{[H_3 Y^-] h}{[H_4 Y]} \cdot \frac{[H_2 Y^{2-}] h}{[H_3 Y^-]}$ donne h^2 .

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) = 2,35 \approx 2,4.$$

On ne vérifie pas $h = 10^{-2,35} = 0,45 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ négligeable devant ε au seuil des 10 %, c'est-à-dire on ne vérifie pas h minoritaire.

* Le pH exact sera voisin cependant de la valeur précédente. Pour le calculer, il faut considérer :



À l'équilibre : $[H_2 Y^{2-}] = [H_4 Y] + h$.

Ici le calcul est plus délicat car nous ne pouvons négliger les avancements des réactions devant c .

$$[H_3 Y^-] = c - 2\varepsilon_R - \varepsilon_2 \quad [H_2 Y^{2-}] = \varepsilon_R + \varepsilon_2$$

$$[H_4 Y] = \varepsilon_R \quad [H_3 O^+] = h = \varepsilon_2.$$

On exprime les constantes d'acidité K_1 et K_2 :

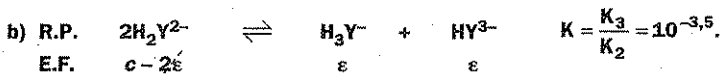
$$K_1(\text{H}_4\text{Y}/\text{H}_3\text{Y}^-) = \frac{(c - 2\varepsilon_R - h)h}{\varepsilon_R} \text{ et } K_2(\text{H}_3\text{Y}^-/\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = \frac{(\varepsilon_R + h)h}{c - 2\varepsilon_R - h}.$$

En exprimant ε_R d'après soit K_1 , soit K_2 et en égalant les deux expressions, on obtient l'équation du 3^e degré :

$$h^3 + h^2(c + K_1) + K_1 K_2 h - K_1 K_2 c = 0.$$

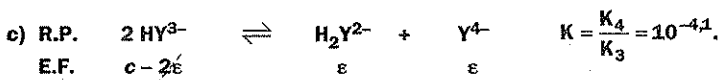
La programmation machine donne $h \approx 0,0041$, soit :

$$\text{pH} \approx 2,4.$$



On obtient : $\varepsilon = \sqrt{K} c = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} (\ll c)$.

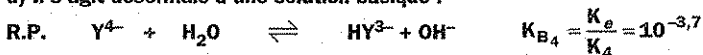
La formule $\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_2 + pK_3) = 4,45 \approx 4,5$ est valable car h et $\varepsilon \ll c$.



On obtient : $\varepsilon = \sqrt{K} c = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} (\ll c)$.

La formule $\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_3 + pK_4) = 8,25 \approx 8,3$ est valable car h et $\varepsilon \ll c$.

d) Il s'agit désormais d'une solution basique :



L'hypothèse base faible peu dissociée convient bien ici :

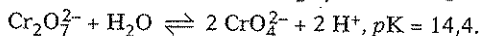
$$pOH = \frac{1}{2}(pK_{B_4} + pc) = 2,35 \text{ soit } \underline{pH = 11,65 \approx 11,7},$$

car l'on vérifie $pH > pK_A + 1$ (domaine Y^4). La basicité suivante et l'autoprotolyse sont bien négligeables.

CAS PARTICULIERS

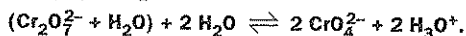
13. Solution de dichromate

Une solution contenant l'ion dichromate, $Cr_2O_7^{2-}$, est le siège de l'équilibre :



Soit une solution de $K_2Cr_2O_7$ à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

- Quel est l'acide ?
 - Définir les domaines de prédominance.
 - Établir l'expression littérale du pH. Calculer celui-ci.
- ◆ a) L'ion $Cr_2O_7^{2-}$ ne peut être acide (composé non hydrogéné) : l'acide est donc l'ion dichromate aqueux : $Cr_2O_7^{2-} + H_2O$. C'est d'ailleurs un *diacide* :



- b) De $K = \frac{[CrO_4^{2-}]^2 h^2}{[Cr_2O_7^{2-}]}$, on déduit $pH = 7,2 + \frac{1}{2} \log \frac{[CrO_4^{2-}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]}$, que l'on note

$$pH = 7,2 + \frac{1}{2} \log \frac{[B]^2}{[A]}.$$

Calculons le pH pour lequel $[A] = [B] \rightarrow pH = 7,2 + \frac{1}{2} \log [B]$.

Faisons le bilan en dichromate : $c = [Cr_2O_7^{2-}] + \frac{1}{2}[CrO_4^{2-}] = [A] + \frac{[B]}{2}$ (si la réaction est totale, $[B] = 2c$).

Comme $[A] = [B] \rightarrow [B] = \frac{2}{3}c = 0,067 \text{ mol L}^{-1} \rightarrow \underline{pH = 6,6}$.

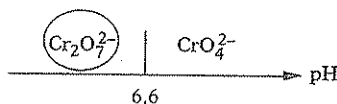


Fig. 20

c) Si le diacide est faible (domaine de majorité de $Cr_2O_7^{2-}$, Fig. 20, soit $pH \ll 6,6$), la réaction montre que $[CrO_4^{2-}] = h$ soit :

$$K = \frac{h^4}{c} \rightarrow$$

$$pH = \frac{1}{4}(pK + pc)$$

$\rightarrow \underline{pH = 3,85 \approx 3,9}$ (domaine de majorité de A).

• Mélanges divers

- On mélange 10 cm^3 de CH_3COOH ($pK_1 = 4,7$) et 6 cm^3 de NaA (HA , $pK_2 = 4$), chacun à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Quel est le pH du mélange ?
- On mélange $0,1 \text{ mol}$ de H_2S ($pK_1 = 7$ et $pK_2 = 13$) et $0,1 \text{ mol}$ de NH_3 (NH_4^+ ; $pK_3 = 9,2$) dans 1 L d'eau. Quel est le pH du mélange ?

- ◆ a) Si nous considérons la Fig. 21, on constate que la réaction de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ sur A^- est peu avancée :



$$K_{eq} = \frac{10^{-4,7}}{10^{-4}} = 0,2.$$

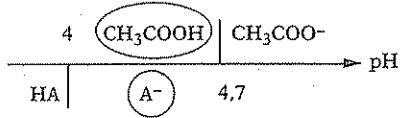


Fig. 21

Néanmoins le fait d'avoir mis un excès de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ par rapport à A^- déplace l'équilibre dans le sens $\xrightarrow{1}$.

À l'E.F. $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_1 - x$, avec $c_1 = \frac{10}{16} 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

$[\text{A}^-] = c_2 - x$, avec $c_2 = \frac{6}{16} 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{HA}] = x$.

On déduit x de $K_{eq} = 0,2 = \frac{x^2}{(c_1 - x)(c_2 - x)}$.

La résolution de l'équation du 2nd degré donne : $x = 1,47 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Le pH est donné par chaque couple acide/base :

$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \log \frac{c_2 - x}{x} \approx 4,2.$$

On est bien dans le domaine de coexistence des diverses espèces à l'équilibre.

- b) La Fig. 22 montre désormais que la R.P. est totale car les D.P. sont disjoints :

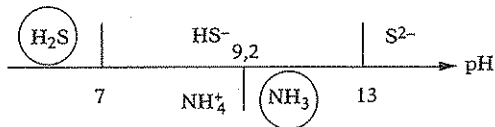
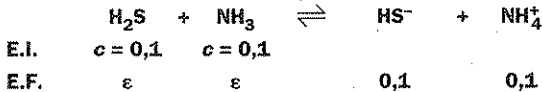


Fig. 22

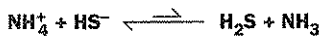
$$K_{eq} = \frac{10^{-7}}{10^{-9,2}} \approx 10^{+2,2}.$$



On peut calculer ε d'après K_{eq} : $\varepsilon = 10^{-2,1} \text{ mol L}^{-1}$. On est dans le domaine de majorité de NH_4^+ et HS^- . L'état final est le même que celui obtenu en partant du « sel mixte » $\text{NH}_4^+ \text{HS}^- 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_3) = 8,1.$$

On vérifie bien $h = 10^{-8,1}$ et $o = 10^{-5,9} \ll \varepsilon = 10^{-2,1} \text{ mol L}^{-1}$, donc la réaction :



est bien la R.P.

PROBLÈME DE SYNTHÈSE

Se reporter chapitre 29, problème I.

Dosages acidobasiques

Acide fort par base forte
Acide faible par base forte
Polyacide par base forte
Effet tampon
Indicateurs colorés

a

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

On pose : $c = c_o \frac{v_o}{v_o + v}$ et $x = \frac{v}{v_e}$.

1. Dosage d'un acide fort par une base forte

• $\text{pH} = f(x)$



$x = 1$ → $\text{pH} = 7$

$x > 1$ → $\text{pH} = 14 - \text{pc} + \log(x - 1)$

$(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-)$

• **Graph** (Fig. 1)

- grande variation de pH à l'équivalence,

- détermination du point équivalent → *Méthode de Gran* (linéarisation).

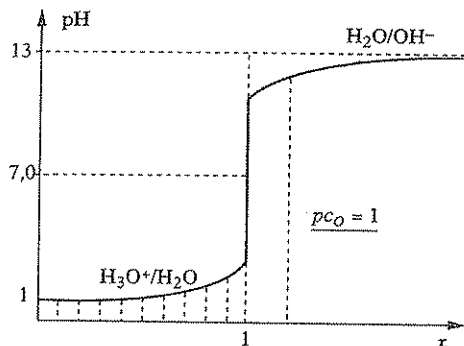
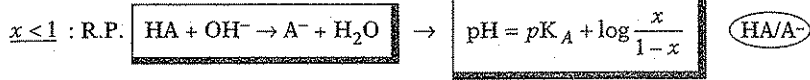


Fig. 1

2. Dosage d'un acide faible par une base forte

• $\text{pH} = f(x)$



avec $\text{pH} = \text{pK}_A$ si $x = 0,5$ (seulement si *acide faible*).

$x = 1$: pH de $\text{A}^- \rightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_B + \text{pc})$.

$x > 1$: $\text{pH} = 14 - \text{pc} + \log(x - 1)$: $\text{H}_2\text{O/OH}^-$

• **Graphe** (Fig. 2) : cas de HF ($\text{pK}_A = 3,2$)

- *Domaine de Henderson* : point d'inflexion à $x = 0,5$ et $\text{pH} = \text{pK}_A$.

- Utilisation de la *méthode de Gran*.

3. Dosage d'un polyacide par une base forte

• **Titrages successifs** des acidités si $\boxed{\Delta \text{pK}_A \geq 4}$

• **Cas de H_3PO_4** (Fig. 3) : $\text{pK}_i = 2,2 - 7,2 - 12,3$

$x < 1$: R.P.₁ : $\text{H}_3\text{A} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

puis $\text{H}_3\text{A} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

1^{re} acidité moyenne et $\text{K}_1 = \frac{h(h+cx)}{c(1-x)-h}$: $\text{H}_3\text{A/H}_2\text{A}^-$

$x = 1$: ampholyte $\text{pH} = 4,7$.

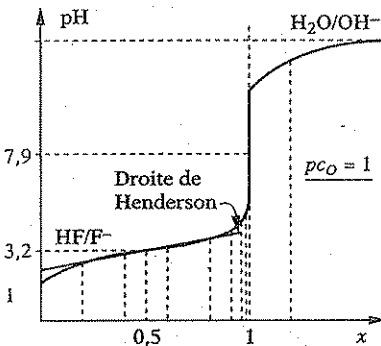


Fig. 2

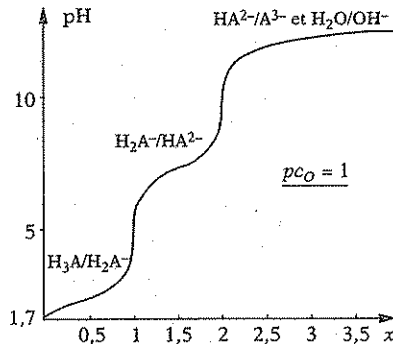
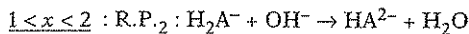


Fig. 3



$$\text{pH} = 7,2 + \log \frac{x-1}{2-x} : \text{(H}_2\text{A}^-/\text{HA}^{2-}\text{)}$$

$x = 2$: ampholyte et $\text{pH} = 9,8$.

$x > 2$: R.P. $\text{HA}^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{A}^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ ($K = 20$, donc non totale) :

$$K_{B_3} = \frac{[c(3-x) + o]o}{c(x-2) - o} \quad \text{(HA}^{2-}/\text{A}^{3-}\text{)}$$

4. Effet tampon

• Définition :

$$t = \frac{dC_B}{d\text{pH}}$$

pH variant peu par $\begin{cases} \nearrow \text{ajout de A ou B} \\ \searrow \text{dilution.} \end{cases}$

• Réalisation : couple HA/A^- au voisinage de $x = 0,5$.

• Valeur du pouvoir tampon : pour HA/A^-

$$t = 2,30 c x (1-x)$$

$t_M = 0,58 c$ (pour $x = 0,5$) \rightarrow solution concentrée ($c \nearrow$, $t_M \nearrow$).

• Pseudo-tampons (une seule condition vérifiée)

- acide fort ou base forte concentrés (sensible à la dilution),

- ampholytes (sensible à l'ajout de A ou B).

5. Les indicateurs colorés

• Définition

- couple I_A/I_B avec espèces colorées : $\text{pH} = \text{p}K_i + \log \frac{[I_B]}{[I_A]}$

- zone de virage $\rightarrow \text{p}K_i - 1 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_i + 1$.

• Utilisation

- détection du point équivalent lors d'un dosage A/B,

- conditions :

$$\text{p}K_i = \text{pH}_e$$

et

$$\left(\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta x} \right)_{x=1} \geq 100.$$

b

BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou
réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• **Dosage d'un acide fort par une base forte**

1. Pour que le dosage soit plus précis, on a intérêt à diluer la solution titrée.

.....

2. Par dosage avec la soude, on ne peut pas différencier les acides forts HCl et HNO₃.

.....

• **Dosage d'un acide faible par une base forte**

3. On a toujours, à la demi-équivalence, $\text{pH} = \text{pK}_A$, quelle que soit la concentration c de l'acide.

.....

4. Après l'équivalence, on obtient les mêmes valeurs du pH que pour un acide fort car c'est le même couple acidobasique qui intervient.

.....

• **Dosage d'un polyacide par une base forte**

5. L'acide ne pourra être dosé que si ses pK_A diffèrent de plus de 4 unités.

.....

6. Dans le cas de H_3PO_4 , seulement deux acidités peuvent être déterminées expérimentalement.

° Effet tampon

7. Le pH diminue par dilution d'un tampon.

8. Le pouvoir tampon maximal du couple $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ($pK_1 = 2,2$) ne correspond pas à $x = 0,5$ avec $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

° Indicateurs colorés

9. La zone de virage d'un indicateur coloré est toujours centrée sur la valeur $\text{pH} = pK_i$.

10. Le choix du bon indicateur coloré (valeur de pK_i) ne suffit pas pour mettre en évidence une équivalence.

► Réponses

1. *Non*, car la dilution de l'acide titré augmente le pH avant l'équivalence et le diminue après, d'où une moindre variation de pH à l'équivalence et une détection moins précise.

2. *Non*, car il s'agit de deux acides forts nivelés par l'eau en H_3O^+ : la R.P. de titrage est toujours $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.

3. *Non*, cette propriété n'est valable que si l'acide est faible, autrement dit l'espèce HA majoritaire avant toute addition de base (la dilution augmente la force d'un acide).

4. *Oui*, car dans les deux cas le pH est imposé par l'excès de $\text{OH}^- \rightarrow$ couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

5. *Non*, cette condition traduit seulement l'intervention successive et séparée des titrages : une acidité trop faible (cas de la 3^e de H_3PO_4) ne peut être mise en évidence.

6. *Oui*, car la 3^e acidité est trop faible et la variation de pH insuffisante pour pouvoir la détecter.

7. *Non*, un tampon est insensible à une dilution modérée (comme à l'addition modérée d'un acide ou d'une base).

8. *Oui*, car il faut avoir affaire à un acide faible ce qui n'est pas le cas pour H_3PO_4 (si celui-ci est faible, $\text{pH} = \frac{1}{2} (pK + pc) \leq pK - 1 \rightarrow pc \leq 0,2$ soit $c \geq 0,63 \text{ mol L}^{-1}$).

9. *Non*, cette propriété n'est valable que pour un indicateur bicolore mais pas pour un unicolore comme la phénolphthaléine.

10. *Oui*, car une deuxième condition doit être vérifiée : variation de pH suffisante à cette équivalence.



EXERCICES ET PROBLÈMES

CAS D'UN ACIDE FAIBLE, D'UNE BASE FAIBLE

1. Dosage de l'acide borique

Étudier et tracer la courbe de dosage de l'acide borique HBO_2 ($\text{p}K_A = 9,2$), à la concentration $c_1 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ par de la soude à 1 mol L^{-1} (on néglige l'effet de dilution). Le dosage est-il précis ?

♦ Soit v_1 le volume initial d'acide.

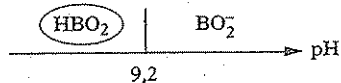
À l'équivalence : $0,1 v_1 = 1 v_e \rightarrow v_e = 0,1 v_1$ (dilution négligeable).

Prenons $x = \frac{v}{v_e}$ comme variable.

• $x = 0$: HBO_2 est un acide faible (Fig. 4) $\rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A + \text{p}c_1) = 5,1$.

• $0 < x < 1$: $\text{R.P. : HBO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{BO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$
 $c_1(1-x) \qquad c_1 x$

$$\text{pH} = 9,2 + \log \frac{x}{1-x} \quad , \quad \text{HBO}_2/\text{BO}_2^-$$

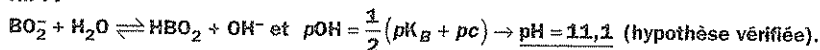


• $x = 1$: solution de BO_2^- à la concentration $c_1 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Fig. 4

Si BO_2^- (ion borate) est une base faible (BO_2^- majoritaire si $\text{pH} > 10,2$) :

R.P. :



• $x > 1$: excès $\text{OH}^- \rightarrow \text{pH} = 13 + \log(x - 1)$, $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

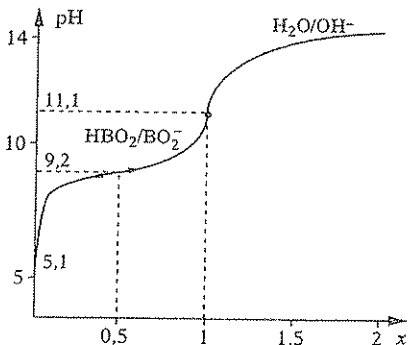


Fig. 5

On déduit, Fig. 5, l'allure de la courbe.

L'indicateur coloré dont le $\text{p}K_I$ se rapproche le plus de $\text{pH} = 11,1$ est le jaune d'alizarine ($\text{p}K_I = 11,0$).

Calculons les valeurs de x pour lesquelles $\text{pH}_1 = \text{p}K_I - 1 = 10,0$ et $\text{pH}_2 = \text{p}K_I + 1 = 12,0$.

On trouve :

$$x_1 = 0,86 \text{ et } x_2 = 1,10.$$

Le dosage n'est pas précis du tout :

$$\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta x} = 8,3.$$

2. Dosage de l'ion borate

Étudier et tracer la courbe de dosage du borate de sodium, NaBO_2 ($\text{p}K_A = 9,2$ pour $\text{HBO}_2/\text{BO}_2^-$) à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ par HCl molaire. Le dosage est-il précis ?

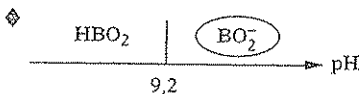


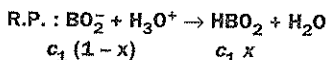
Fig. 4 bis

Cette question ressemble à la précédente.

Utilisons la même variable x .

• $x = 1$: BO_2^- , base faible et $\text{pH} = 11,1$ (dans l'exercice 1, valeur pour $x = 1$).

• $0 < x < 1$:



$$\text{pH} = 9,2 + \log \frac{1-x}{x} \text{ , } \text{HBO}_2/\text{BO}_2^-$$

• $x = 1$: HBO_2 et $\text{pH} = 5,1$ (dans l'exercice 1, valeur pour $x = 0$).

• $x > 1$: excès de H_3O^+ : $h = c(x - 1) \rightarrow$

$$\text{pH} = 1 - \log(x - 1) \text{ , } \text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$$

Le graphe correspondant apparaît sur la Fig. 6. L'indicateur coloré utilisé est le rouge de méthyle ($\text{p}K_I = 5,2$).

Calculons les valeurs de x pour lesquelles $\text{pH}_1 = \text{p}K_I - 1 = 4,2$ et $\text{pH}_2 = \text{p}K_I + 1 = 6,2$.
On trouve : $x_1 = 0,999$ et $x_2 = 1,001$.

Le dosage est ici très précis : $\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta x} = 1\ 000$.

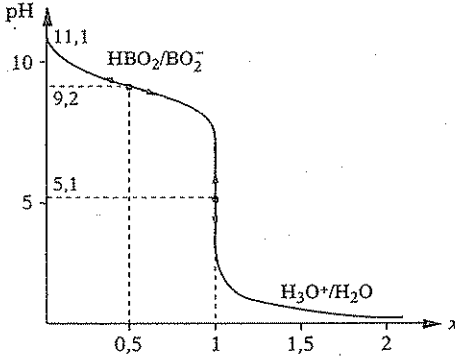


Fig. 6

• Dosage d'une base faible par un acide fort

On dispose dans un becher d'une solution d'ammoniac $c_o = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v_o = 10 \text{ mL}$.

On la titre par une solution d'acide chlorhydrique étalon $c_e = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. On appelle $x = \frac{v}{v_e}$ le taux d'avancement du titrage ; $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

a) Calculer le pH pour $x = 0$; $x = 0,5$; $x = 1$; $x = 2$.

b) Donner les équations $\text{pH} = f(x)$ pour $0 < x < 1$ et $x > 1$, puis tracer la courbe de titrage.

♦ a) • $x = 0$: NH_3 base faible, $\text{pOH} = \frac{1}{2}(pK_B + pc_o) = 2,9$, soit : $\text{pH} = 11,1$.

• $x = 0,5$: *mélange de Henderson*, $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$, soit : $\text{pH} = pK_A = 9,2$.

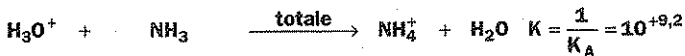
• $x = 1$: NH_4^+ acide faible, à $\frac{c_o v_o}{v_o + v_e} = \frac{c_o}{2} \text{ mol L}^{-1}$,

soit $\text{pH} = \frac{1}{2} \left(pK_A + p \frac{c_o}{2} \right) = 5,25 \approx 5,3$.

• $x = 2$: *mélange des acides* H_3O^+ et NH_4^+ en concentration $c_o \frac{v_o}{v_o + 2v_e} = \frac{c_o}{3}$.

H_3O^+ impose le pH, soit $\text{pH} = p \frac{c_o}{3} = 1,5$.

b) • $0 < x < 1$: la R.P. correspond à :



Bilan molaire $\left\{ \begin{array}{l} c_e v \quad c_o v_o \\ \varepsilon \quad c_o v_o - c_e v \quad c_e v \end{array} \right.$

D'où : $\text{pH} = pK_A + \log \left(\frac{c_o v_o - c_e v}{c_e v} \right)$.

Comme $x = \frac{v}{v_e} = \frac{c_e v}{c_e v_e} = \frac{c_e v}{c_o v_o}$,

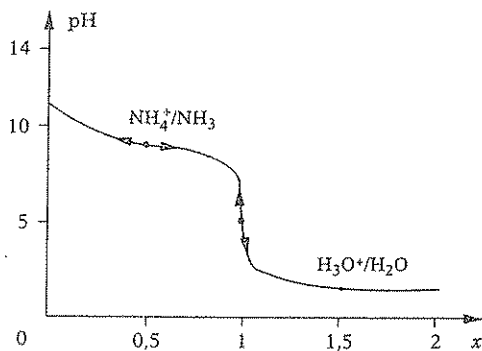
il vient : $\text{pH} = 9,2 + \log \frac{1-x}{x}$, $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

• $x > 1$: l'excès de H_3O^+ impose le pH :

$$[H_3O^+] = \frac{c_e V - c_e V_e}{v_o + v} = \frac{c_o v_o}{v_o + v} (x - 1)$$

$c_d \rightarrow$ influence dilution

$$pH = pc_d - \log(x - 1), \quad \text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$$



D'où la courbe Fig. 7.

On note l'inflexion traditionnelle à la demi-équivalence et la non symétrie de la courbe par rapport au point d'équivalence.

Fig. 7

CAS D'UN POLYACIDE

3. Dosage de l'acide oxalique

Soit l'acide oxalique $C_2O_4H_2$ (noté H_2A) dont les deux pK_A valent 1,2 et 4,3.

- a) Calculer les concentrations c de H_2A pour avoir $pH = 1,2$ puis $pH = 4,3$.
- b) On dose 10 mL d'acide à $0,126 \text{ mol L}^{-1}$ par $NaOH$ à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Étudier sommairement et tracer $pH = f(x)$. Quels indicateurs colorés peut-on choisir pour mettre en évidence les équivalences ?

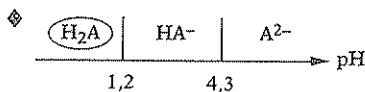
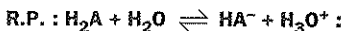


Fig. 8

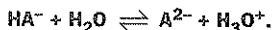
a) • Si $pH = 1,2$ seule la 1^{re} acidité intervient ($pH < pK_2 - 1$) et celle-ci est moyenne (Fig. 8).



$$K_1 = \frac{h^2}{c - h} \text{ avec } [H_2A] = [HA^-] = h = \frac{c}{2}$$

De $h = \frac{c}{2} \rightarrow c = 0,126 \text{ mol L}^{-1}$.

• Si $pH = 4,3$, la 1^{re} acidité est forte ($H_2A \rightarrow HA^- + H^+$) et la 2^e est moyenne :



Le bilan protonique conduit à $h = c + [A^{2-}]$.

Or, $[A^{2-}] = [HA^-] = \frac{c}{2}$, d'où : $h = \frac{3c}{2} \rightarrow c = 3,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

b) Nous sommes dans le premier cas ($pH \text{ initial} = pK_1 = 1,2$). Pour la 1^{re} équivalence, $10 \times 0,126 = 0,1 v_e \rightarrow v_e = 12,6 \text{ ml}$.

Choisissons $x = \frac{v}{v_0}$ avec $v_0 = 12,6$ ml.

• $x = 0$, $\text{pH} = \text{p}K_1 = 1,2$.

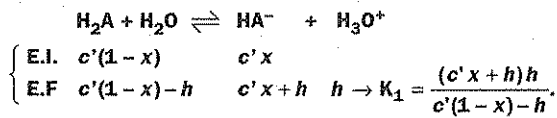
• $0 < x < 1$: notons $c' = c \frac{v_0}{v_0 + v}$ ($v_0 = 10$ ml et $c = 0,126$ mol L⁻¹) la concentration de l'acide après addition d'un volume v de soude.

Pour établir l'expression du pH, envisageons le chemin suivant :

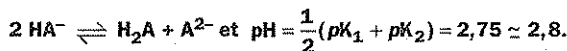
- Initialement, tout l'acide est sous la forme H₂A et celui-ci réagit avec toute la soude ajoutée : $\text{H}_2\text{A} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HA}^- + \text{H}_2\text{O}$ et l'on déduit :

$[\text{H}_2\text{A}] = c'(1-x)$ et $[\text{HA}^-] = c'x$, $c'x$ étant la valeur de $[\text{OH}^-]$ après ajout mais avant toute réaction.

- Réaction acidobasique entre le couple H₂A/HA⁻ et l'eau (H₂A acide moyen).



• $x = 1$: on a l'ampholyte HA⁻ dont la R.P. s'écrit :



Cette formule est-elle valable ?

HA⁻ est bien l'espèce majoritaire, $[\text{HA}^-] = 0,126 \frac{10}{22,6} = 0,056$ mol L⁻¹.

On calcule $[\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ : or cette valeur est égale à h : H⁺ n'étant pas minoritaire devant H₂A et A²⁻, il faut tenir compte de :



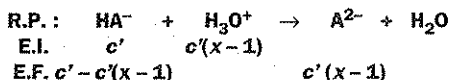
Les A²⁻ sont produits par les deux réactions soit $[\text{A}^{2-}] = [\text{H}_2\text{A}] + h$, HA⁻ étant supposé toujours majoritaire.

$$K_1 = \frac{hc'}{[\text{H}_2\text{A}]} \rightarrow [\text{H}_2\text{A}] = \frac{hc'}{K_1} \text{ et } K_2 = \frac{[\text{A}^{2-}]h}{c'} \rightarrow [\text{A}^{2-}] = \frac{c'K_2}{h}$$

ce qui conduit à

$$h^2 = \frac{K_1 K_2}{1 + \frac{K_1}{c'}} \rightarrow \text{pH} = 2,9.$$

• $1 < x < 2$:



On obtient la formule de Henderson :

$$\text{pH} = 4,3 + \log \frac{x-1}{2-x}, \quad \text{HA}^-/\text{A}^{2-}.$$

soit pour $x = 1,5 \rightarrow \text{pH} = \text{p}K_2 = 4,3$.

• $x = 2$: on obtient A²⁻ à la concentration : $0,126 \times \frac{10}{10 + 2(12,6)}$

soit $[\text{A}^{2-}] = 3,58 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹, $\text{p}c = 1,45$.

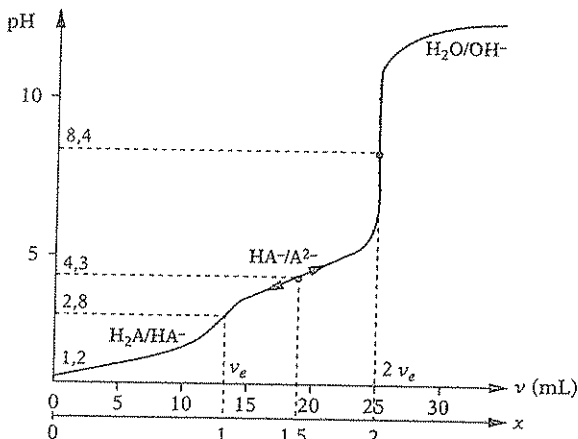


Fig. 9

Cette base est nécessairement faible pour $\text{pH} > 7$, car $\text{p}K_2 = 4,3$: domaine de majorité de A^{2-} .

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{B_2} + \text{p}c) = 5,6 \rightarrow \text{pH} = 8,4.$$

• $x > 2$: excès OH^- et couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,26}{10 + v}(x - 2) = c'(x - 2) \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{p}c' + \log(x - 2)$$

Seule la 2^{ème} équivalence peut être détectée grâce à la phénolphthaléine (dosage précis) : Fig. 9.

4. Dosage d'un tétraacide

On veut doser l'acide diphosphorique $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ qui est un tétraacide (dont les 4 $\text{p}K_i$ valent 1,5-2,6-6,8-9,4) par de la soude. Faire une étude rapide, $\text{pH} = f(x)$, afin de déterminer les points équivalents que l'on peut mettre en évidence à l'aide d'indicateurs colorés que l'on précisera. On prendra $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $c_0 = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $v_0 = 10 \text{ mL}$ et NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

H_4A	H_3A^-	H_2A^{2-}	HA^{3-}	A^{4-}	
	1,5	2,6	6,8	9,4	pH

Fig. 10

L'objectif étant le dosage (équivalences mises en jeu), on va se contenter d'une étude rapide, même si celle-ci est approximative (Fig. 10).

• $x = 0$: R.P. : $\text{H}_4\text{A} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Il s'agit vraisemblablement d'un

acide moyen, $K_1 = \frac{h^2}{c_0 - h} \rightarrow \text{pH} = 1,4$ si $\text{p}c_0 = 1$.

Comme les deux premiers $\text{p}K$ diffèrent de moins de 4 unités, les deux premières acidités seront titrées simultanément. Dans ce domaine, il n'y a pas de traitement simple : on peut dire seulement que le pH varie peu.

• $x = 2$: on obtient H_2A^{2-} qui est un ampholyte :

$$2 \text{H}_2\text{A}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{A}^- + \text{HA}^{3-} \rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_3) = 4,7.$$

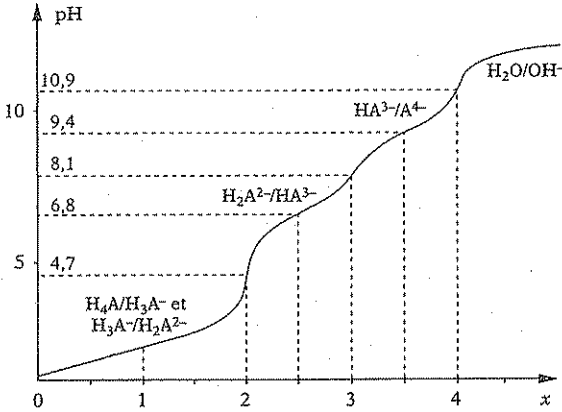


Fig. 11

- $x = 2,5 : \text{pH} = \text{p}K_3 = 6,8.$
 - $x = 3,0 : \text{HA}^{3-}$, ampholyte soit $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_3 + \text{p}K_4) = 8,1.$
 - $x = 3,5 : \text{pH} = \text{p}K_4 = 9,4.$
 - $x = 4,0$: on a la base A^{4-} à la concentration $[A^{4-}] = 0,1 \cdot \frac{10}{50} = \frac{1}{50}$ soit $\text{p}c = 1,70$ (si la soude est à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).
- Si A^{4-} est une monobase faible ($\text{pH} > 10,4$) :
- $$\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{B_4} + \text{p}c) = 3,15 \rightarrow \text{pH} = 10,9 \text{ (hypothèse vérifiée).}$$
- $x > 4$: excès de OH^- .

Le graphe $\text{pH} = f(x)$ est tracé sur la Fig. 11.

Seule la 2^e équivalence peut être détectée grâce au rouge de méthyle. La 3^e équivalence (choix de la phénolphtaléine) sera peu précise.

• Dosage de l'acide sulfurique par simulation informatisée

On titre 20 mL d'acide sulfurique H_2SO_4 ($c_0 \text{ mol L}^{-1}$) par de la soude étalon ($c_e = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

La courbe simulée par ordinateur ainsi que les proportions (courbes en tirets) des espèces sulfurées sont données en Fig. 12.

- a) Sachant que la 1^{re} acidité de H_2SO_4 est forte, que peut-on penser d'après la courbe de l'ordre de grandeur de $\text{p}K_2$?
- b) Déterminer c_0 à l'équivalence.
- c) Identifier les espèces sulfurées I et II et déduire du diagramme de distribution $\text{p}K_2$.
- d) Retrouver le pH de la solution initiale ($v = 0$) soit par le calcul, soit par les courbes de distribution.

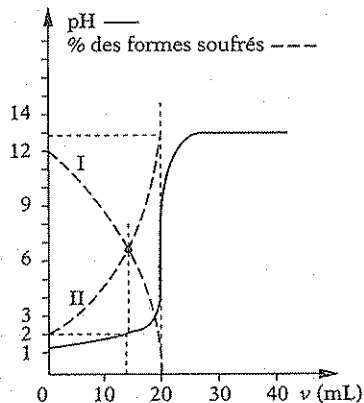


Fig. 12

- ♦ a) Comme on n'observe qu'un seul saut de pH, cela prouve que la 1^{re} acidité forte (soit H₃O⁺) et la 2^{de} acidité (soit HSO₄⁻) sont titrées simultanément.

Cela prouve que le pK₂ est peu éloigné de 0.

b) À l'équivalence : v_e = 20 mL.

De 2 c_o v_o = c_e v_e, on déduit :

$$c_o = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$$

c) Les seules espèces soufrées en solution sont :

I : HSO₄⁻ dont la proportion décroît,

II : SO₄²⁻ dont la proportion croît.

Lorsque les courbes I et II se coupent : [HSO₄⁻] = [SO₄²⁻]. Dans ce cas, le volume d'ajout est parfaitement défini. On lit donc à la verticale du point d'intersection des courbes I et II, sur la courbe de pH :

$$pK_2 = 2$$

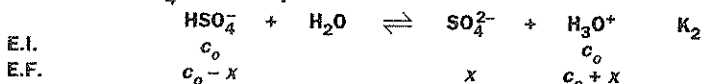
d) Utilisons tout d'abord les courbes de distribution pour v = 0.

En unités arbitraires : [SO₄²⁻] → 2 et [HSO₄⁻] → 12.

$$\text{Il vient : } \text{pH} = pK_2 + \log \frac{2}{12} = 1,2.$$

• On peut retrouver ce résultat à l'aide de la méthode R.P. La dissolution de c_o mol L⁻¹ de H₂SO₄ a créé initialement c_o mol L⁻¹ de H₃O⁺ et HSO₄⁻.

L'acidité de HSO₄⁻ se traduit par :



On retrouve donc le bilan protonique : h = c_o + [SO₄²⁻] = c_o + x,

d'où l'on tire : x = h - c_o, soit :

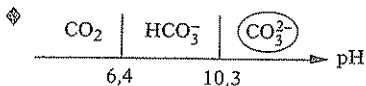
$$K_2 = \frac{(h - c_o)h}{2c_o - h}, \text{ équation du 2}^{\text{nd}} \text{ degré donnant : } \text{pH} = 1,2.$$

CAS D'UNE POLYBASE

5. Dosage d'un carbonate

On dose 10 cm³ de Na₂CO₃ à 0,01 mol L⁻¹ par HCl à 0,1 mol L⁻¹. Pour CO₂ aq : pK₁ = 6,4 et pK₂ = 10,3.

Étudier et tracer pH = f(x). Choix des indicateurs colorés.



On titre un carbonate dont nous présentons les D.P. (Fig. 13).

Le volume v_e d'acide à la 1^{re} équivalence est :

$$10 \times 0,01 = 0,1 v_e \rightarrow v_e = 1 \text{ mL.}$$

Fig. 13

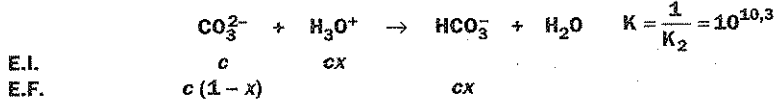
On pose $x = \frac{v}{v_e}$, et on néglige la dilution (v_e << v_o).

• x = 0 : R.P. CO₃²⁻ + H₂O ⇌ HCO₃⁻ + OH⁻ K_{B2} = 10^{-3,7}.

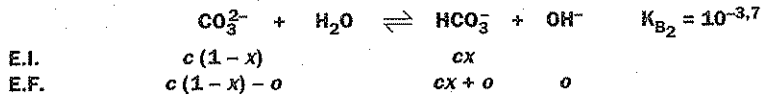
Il s'agit vraisemblablement d'une *base moyenne* : $K_{B_2} = \frac{o^2}{c-o}$.

On trouve $\text{pH} \approx 11,1$ (soit bien entre $\text{p}K_2 - 1$ et $\text{p}K_2 + 1$).

• $0 < x < 1$. Comme la base est *moyenne*, il faut outre le titrage :



tenir compte de la 2^{nde} réaction (seule pour $x = 0$) :

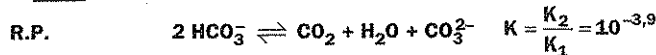


Le pH se déduit de l'équation : $K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]h}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{\left(c(1-x) - \frac{K_e}{h}\right)h}{cx + \frac{K_e}{h}}$.

Par exemple : $\text{pH} = \text{p}K_2$, si $c(1-x) - \frac{K_e}{K_2} = cx + \frac{K_e}{K_2}$, soit :

$$\underline{x} = \frac{c - 2K_e/K_2}{2c} = 0,5 - \frac{K_e}{K_2c} = \underline{0,48}.$$

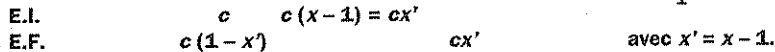
• $x = 1$: nous avons l'*ampholyte* HCO_3^- .



$$\underline{\text{pH}} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = \underline{8,35} \approx 8,4$$

(On a bien h et o négligeables devant $[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_{2\text{aq}}] = \sqrt{K}c \approx 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.)

• $1 < x < 2$: R.P. $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad K = \frac{1}{K_1} = 10^{+6,4}$.



On retrouve la formule de *Henderson* du couple $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$.

$$\boxed{\text{pH} = 6,4 + \log \frac{2-x}{x-1}} \quad , \quad \text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$$

• $x = 2$: R.P. $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_1 = 10^{-6,4}$.

Il s'agit d'un *monoacide faible* :

$$\underline{\text{pH}} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}c) = \underline{4,2} \quad (\text{on vérifie } \text{pH} < \text{p}K_1 - 1).$$

• $x > 2$: il y a un excès de H_3O^+ .

$$h = c(x-2) \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 2 - \log(x-2)} \quad , \quad \text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$$

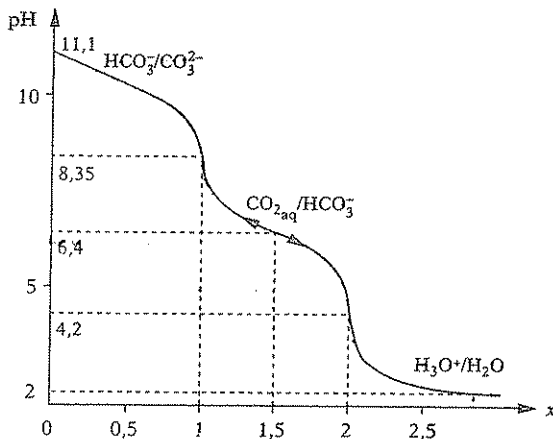


Fig. 14

• Le graphe $\text{pH} = f(x)$ est donné en Fig. 14.

La première équivalence ($x = 1$) est mise en évidence avec la *phénolphaléine* et la seconde équivalence ($x = 2$) avec l'*hélianthine*.

• Titrages conductimétriques (T.P.)

Par la simple écriture des R.P., prévoir sans calcul l'allure des courbes conductance $G = f(v)$, lors des titrages suivants :

a) Na_2CO_3 ($c_0 = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $v_0 = 10 \text{ mL}$) par HCl concentré.

b) NaOH ($c_1 = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$) et NH_3 ($c_2 = 0,02 \text{ mol L}^{-1}$), v_0 (mélange) = 10 mL, par HCl concentré.

Données :

• Conductivités molaires équivalentes Λ_i en unités S.I.

H_3O^+	OH^-	Na^+	Cl^-	HCO_3^-	CO_3^{2-}	NH_4^+
$350 \cdot 10^{-4}$	$199 \cdot 10^{-4}$	$50 \cdot 10^{-4}$	$76 \cdot 10^{-4}$	$44,5 \cdot 10^{-4}$	$69,3 \cdot 10^{-4}$	$73,4 \cdot 10^{-4}$

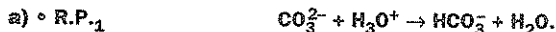
• Constantes d'acidité :

$$\text{CO}_{2(aq)} : pK_1 = 6,4 \text{ et } pK_2 = 10,3 ; \text{NH}_4^+ : pK_A = 9,2.$$

◆ Nous partons des relations fondamentales de conductimétrie :

$$G = k_{\text{cellule}} \gamma \text{ et } \gamma = \sum_i \Lambda_i c_i |z_i|.$$

Suivre un titrage revient à suivre l'évolution des concentrations ioniques c_i dans le milieu.

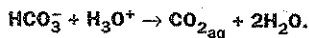


On remplace des ions CO_3^{2-} (consommés par les H_3O^+ ajoutés) par des ions Cl^- (ajoutées simultanément aux H_3O^+), et des ions HCO_3^- en quantité équivalente.

On aura donc γ en : $\Lambda_{\text{HCO}_3^-} + \Lambda_{\text{Cl}^-} - 2\Lambda_{\text{CO}_3^{2-}}$ (car pour CO_3^{2-} , $|z_i| = 2$).

L'application numérique donne une *pen*té légèrement négative.

◦ R.P.₂



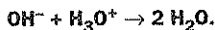
On remplace des ions HCO_3^- par des ions Cl^- .

On observe une pente en : $\Lambda_{\text{Cl}^-} - \Lambda_{\text{HCO}_3^-} > 0$.

◦ Au-delà de la seconde équivalence, l'excès de HCl impose une forte pente en $\Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Lambda_{\text{Cl}^-}$.

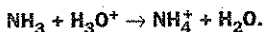
D'où l'allure de la courbe de titrage : Fig. 15.

b) ◦ R.P.₁



On titre la base forte en premier lieu et l'on remplace des OH^- par des Cl^- . La pente en $\Lambda_{\text{Cl}^-} - \Lambda_{\text{OH}^-}$ est négative.

◦ R.P.₂



On titre ensuite la base faible initialement non dissociée et l'on fait apparaître des ions NH_4^+ et Cl^- . La pente en $\Lambda_{\text{NH}_4^+} + \Lambda_{\text{Cl}^-}$ est positive.

Attention, l'ammoniac étant deux fois plus concentré que la soude, le volume nécessaire $v_{e2} - v_{e1}$ est le double de v_{e1} .

◦ Au-delà de la seconde équivalence, l'excès de HCl impose une forte pente en $\Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Lambda_{\text{Cl}^-}$.

D'où l'allure de la courbe de titrage : Fig. 16.

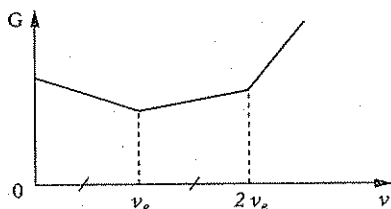


Fig. 15

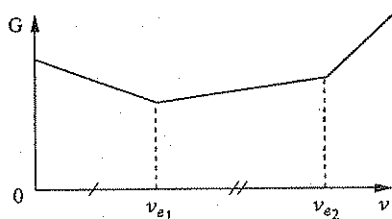


Fig. 16

CAS D'UN MÉLANGE

6. Dosage d'une soude carbonatée

On titre 10 mL d'une soude carbonatée ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) par de l'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Si l'indicateur coloré utilisé est la phénolphthaléine, la décoloration a lieu pour $v_1 = 15 \text{ mL}$ d'acide. Si l'indicateur utilisé est l'hélianthine, le virage a lieu pour $v_2 = 20 \text{ mL}$ d'acide.

Pour $\text{CO}_2 \text{ aq}$: $pK_1 = 6,4$ et $pK_2 = 10,3$.

a) Calculer les concentrations des deux bases.

b) Tracer la courbe de dosage, $\text{pH} = f(v)$, et justifier l'emploi des deux indicateurs colorés indiqués.

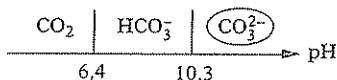
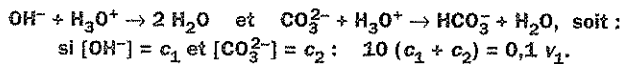


Fig. 17

a) Au virage de la phénolphtaléine (pH ≈ 8,9), toute la soude OH⁻ a été dosée ainsi que la première basicité de CO₃²⁻ (Fig. 17). Il s'est donc produit les deux réactions :



Si le dosage a lieu avec l'hélianthine (virage vers pH ≈ 3,7), les trois bases sont titrées soit :

$$10(c_1 + 2c_2) = 0,1 v_2, \text{ car } \text{CO}_3^{2-} \text{ est une dibase.}$$

On trouve :

$$\begin{cases} c_1 = \frac{0,1(2v_1 - v_2)}{10} = 0,1 \text{ molL}^{-1}. \\ c_2 = \frac{0,1(v_2 - v_1)}{10} = 0,05 \text{ molL}^{-1}. \end{cases}$$

b) La courbe pH : f(v) est ci-dessous (Fig. 18).

◦ 0 < v < 10 : titrage OH⁻.

◦ v = 10 : il reste CO₃²⁻ de concentration [CO₃²⁻] = 0,05 $\frac{10}{20}$ = 0,025 molL⁻¹,

→ pc = 1,60 : si CO₃²⁻ est une base faible, pOH = $\frac{1}{2}(pK_{B_2} + pc)$ → pH = 11,4 (vérifié).

◦ v > 10 : on est ensuite ramené au dosage de CO₃²⁻ (voir exercice 5) mais avec une 1^{re} basicité faible et non moyenne désormais.

Voici quelques valeurs :

v (mL)	0	10	12,5	15	17,5	20
pH	13,0	11,4	10,3	8,4	6,4	4,1

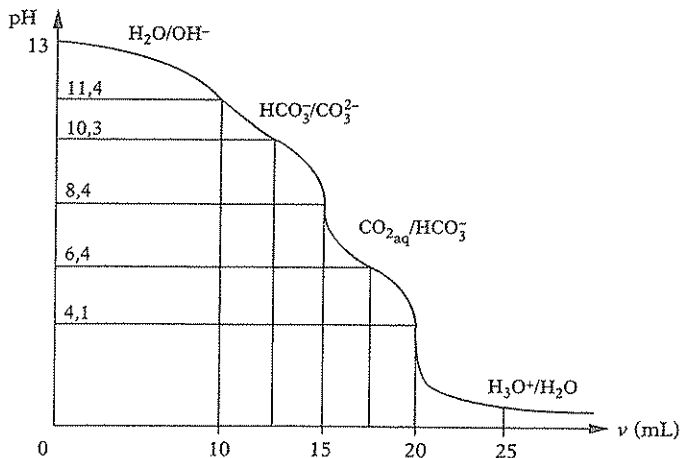


Fig. 18

7. Dosage de deux acides faibles

On dose 5 mL de solution contenant HF ($pK_1 = 3,2$) à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et HCN ($pK_2 = 9,3$) à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ par NaOH à 1 mol L^{-1} .

Étudier et tracer $\text{pH} = f(x)$. Choix des indicateurs colorés.

Pour quel volume de base HF est-il titré à 99,9 % ?

- ◆ Les deux pK_A diffèrent de plus de 4 unités, les acides vont être titrés séparément et successivement (Fig. 19).

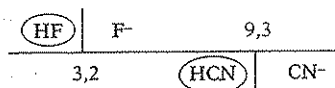


Fig. 19

Pour une équivalence :

$$5 \times 0,1 = 1 v_e \rightarrow v_e = 0,5 \text{ mL.}$$

On néglige l'effet de dilution, et on pose $x = \frac{v}{v_e}$.

Envisageons rapidement les différents cas :

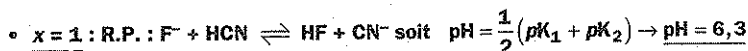


HF, acide faible $\rightarrow \text{pH} = 2,1$ (c'est bien le cas).



1^{er} domaine de Henderson :

$$\text{pH} = 3,2 + \log \frac{x}{1-x}$$



2^o domaine de Henderson :

$$\text{pH} = 9,3 + \log \frac{x-1}{2-x}$$



• $x = 2$: R.P. : $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$, base CN⁻ ($p_c = 1$) considérée comme faible mais plus forte que F⁻. Si majoritaire ($\text{pH} > 10,3$) $\rightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2}(pK_B + p_c)$, $\text{pH} = 11,2$ (exact).

• $x > 2$:

excès OH⁻ et H₂O/OH⁻ :

$$\text{pH} = 13 + \log(x - 2)$$

On déduit la courbe : Fig. 20.

La première équivalence sera mise en évidence avec le rouge de bromophénol ($pK_i = 6,0$) et la deuxième avec le jaune d'alizarine ($pK_i = 11,0$). Ce deuxième dosage sera peu précis.

Si HF est titré à 99,9 %, ceci signifie que $x = 0,999$. Le pH correspondant est 6,2 et le volume de soude versé est 4,995 mL.

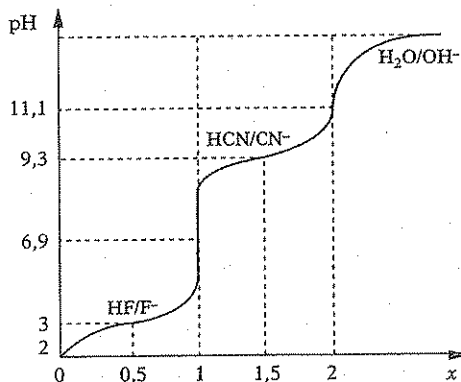


Fig. 20

8. Dosage d'un acide fort et d'un acide faible

On dose une solution contenant HCl à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ($pK_A = 4,8$) à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ par de la soude concentrée. Étudier la courbe de dosage $\text{pH} = f(x)$. Quels indicateurs colorés permettront de détecter les deux équivalences ?

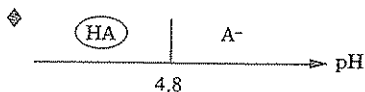


Fig. 21

La soude étant concentrée, la dilution sera négligée.

° $x = 0 : \text{pH} = \text{pc} = 1,$

l'acide acétique, noté HA, n'intervient pas car $\text{pH} < pK_A - 1$ (Fig. 21).

° $0 < x < 1$: R.P. : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$, soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = c(1-x)$ et

$$\text{pH} = 1 - \log(1-x), \quad \text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}.$$

° $x = 1$: R.P. : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$; si HA est un acide faible (HA majoritaire)

$\rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(pK_A + \text{pc}) \rightarrow \text{pH} = 2,9$ (vérifié).

° $1 < x < 2$: R.P. : $\text{HA} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}.$

Domaine de Henderson soit :

$$\text{pH} = 4,8 + \log \frac{x-1}{2-x}, \quad \text{HA/A}^-.$$

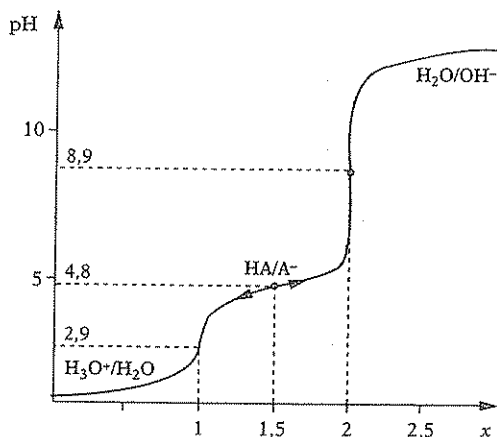


Fig. 22

Si $x = 1,5$ on retrouve $\text{pH} = pK_A = 4,8.$

° $x = 2$: R.P. :



A^- est nécessairement une base faible car $\text{pH} > 7 \gg pK_A + 1 \rightarrow \text{pH} = 8,9.$

° $x > 2$:

excès OH^- et $\text{H}_2\text{O/OH}^-.$

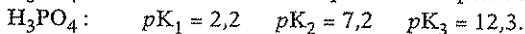
Le graphe apparaît sur la Fig. 22.

La 1^{re} équivalence ($\text{pH}_e = 2,9$) sera détectée par le bleu de thymol ($pK_i = 2$) et la 2^e par l'hélianthine. Seule la 2^e sera précise.

SOLUTION TAMPONS

9. Tampon phosphate

On désire réaliser une solution tamponnée à $\text{pH} = 7,0$. Quelle quantité de soude (celle-ci est concentrée) faut-il ajouter à un litre d'acide phosphorique H_3PO_4 à 1 mol L^{-1} . Calculer le pouvoir tampon de la solution ainsi obtenue.



◆ Le milieu tamponné à pH = 7,0 est obtenu à l'aide du couple acidobasique (Fig. 23) : $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (deuxième domaine de la courbe de titrage de H_3PO_4 par NaOH). Dans ce domaine ($1 < x < 2$), le pH est donné par :

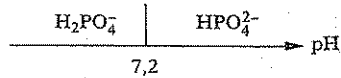


Fig. 23

$$\text{pH} = 7,2 + \log \frac{x-1}{2-x} \quad \text{couple } \text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$$

Avec pH = 7,0 on trouve $x = 1,39$.

Donc, à une mole de H_3PO_4 on ajoute 1,39 mole de soude.

Le pouvoir tampon est défini par :

$$t = \frac{dc_B}{dpH} \quad \text{avec } dc_B = c dx \text{ et } c = 1 \text{ mol L}^{-1}$$

Le pH est donné par $\text{pH} = 7,2 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7,2 + \log \frac{x-1}{2-x}$.

On calcule $\frac{dpH}{dx} = \frac{1}{2,30} \left[\frac{1}{x-1} + \frac{1}{2-x} \right] = \frac{-1}{2,30} \frac{1}{(x-1)(2-x)}$,

d'où : $t = 2,30 c (x-1)(2-x)$, avec $x = 1,39$, soit : $t = 0,547 \text{ mol L}^{-1}$.

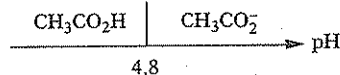
10. Tampon acétate

On veut préparer une solution tampon à pH = 5,0. Quels volumes d'acétate de sodium à 0,2 mol L⁻¹ et d'acide chlorhydrique à 0,1 mol L⁻¹ faut-il mélanger pour obtenir un litre de tampon.

$pK_A = 4,8$ pour $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$.

Calculer le pouvoir tampon.

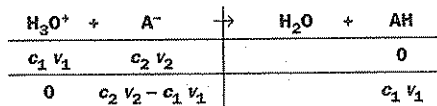
◆ Soit $\text{H}_3\text{O}^+ \begin{cases} c_1 \\ v_1 \end{cases}$ et $\text{A}^- \begin{cases} c_2 \\ v_2 \end{cases}$



les caractéristiques de l'acide fort et la base acétate notée A⁻.

Fig. 24

Il se produit la R.P. avec le bilan correspondant :



Par ailleurs, $\text{pH} = 4,8 + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 4,8 + \log \left(\frac{c_2 v_2}{c_1 v_1} - 1 \right)$.

On déduit $\frac{c_2 v_2}{c_1 v_1} = 2,585 \rightarrow \frac{v_2}{v_1} = 1,292$.

Comme, par ailleurs, $v_1 + v_2 = 1 \text{ L}$, on calcule : $\begin{cases} v_1 = 0,436 \text{ L,} \\ v_2 = 0,564 \text{ L.} \end{cases}$

Le pouvoir tampon se calcule comme dans l'exercice précédent : $t = 2,30 c x (1-x)$

avec :

$$\begin{cases} c = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = \frac{c_2 v_2}{v_1 + v_2} = 0,113 \text{ mol L}^{-1} \\ x = \frac{c_1 v_1}{c_2 v_2} = 0,387 \text{ (proportion d'acide ajouté par rapport à la} \end{cases}$$

quantité initiale, $c_2 v_2$, de base). $f = 0,0617 \text{ mol L}^{-1}$.

On constate que le pouvoir tampon est plus faible que dans l'exercice précédent parce que la solution est moins concentrée.

◦ Préparation d'un tampon

On dispose d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH 2 mol L^{-1} , d'une solution de potasse KOH $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ et d'eau distillée. Comment prépareriez-vous 5 L d'un tampon vérifiant :

$$\text{pH} = 4,5 \text{ et } [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,3 \text{ mol L}^{-1} ?$$

Donnée : $\text{p}K_A (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

◆ Cet exercice diffère du précédent par le rôle de l'eau distillée.

◦ Le pH imposé suppose : $4,5 = 4,8 + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$, soit :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,5 [\text{CH}_3\text{COOH}].$$

◦ La condition : $[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$ conduit à :

$$1,5 [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,3 \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ et } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Ces concentrations sont celles du mélange à l'équilibre ce qui conduit à mélanger : v_1 (L) de CH_3COOH 2 mol L^{-1} , v_2 (L) de KOH $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ et $v_3 = 5 - v_1 - v_2$ (L) d'eau distillée.

$$\left. \begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,2 &= \frac{2v_1 - 2,5v_2}{5} \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 &= \frac{2,5v_2}{5} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \underline{v_2 = 0,20 \text{ L} ; v_1 = 0,75 \text{ L} .}$$

Il faut donc compléter par $4,05 \text{ L}$ d'eau distillée.

◦ Tampon et pseudotampon

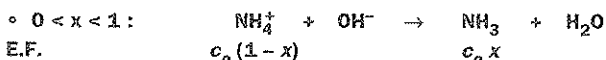
On titre $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ ($c_o = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v_o = 10 \text{ mL}$) par la soude étalon ($c_e = 1 \text{ mol L}^{-1}$). On rappelle $\text{p}K_A (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

a) Établir rapidement le graphe $\text{pH} = f(x)$ avec $x = \frac{v}{v_e}$.

b) Exprimer le pouvoir tampon β de la solution au voisinage de $x = 0,5$ et au voisinage de $x = 2$.

c) Comparer ces pouvoirs tampons.

◆ a) Remarquons que la dilution est négligeable : $c_e \gg c_o$. Contentons-nous de rappeler les expressions pour $x < 1$ et $x > 1$.



$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{x}{1-x}, \quad \text{NH}_4^+/\text{NH}_3 .$$

◦ $x > 1$: excès de OH^- , couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$, $[\text{OH}^-] = \frac{c_o(v - v_e)}{v_o + v} \approx c_o(x - 1)$.

$$\text{pH} = 14 - \text{p}c_o + \log(x - 1), \quad \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-.$$

b) Au voisinage de $x = 0,5$, il s'agit d'un tampon de Henderson :

$$\beta = \frac{dC_{\text{base}}}{d\text{pH}} = \frac{d[c_o x]}{\frac{1}{2,3} d[\ln x - \ln(1-x)]} = 2,3 c_o x(1-x).$$

Nous obtenons $\beta_{\text{max}} = 2,3 \frac{c_o}{4} = 0,0575 \text{ mol L}^{-1} u_{\text{pH}}^{-1}$ pour $x = 0,5$.

Au voisinage de $x = 2$, il s'agit d'un pseudotampon très basique :

$$\beta' = \frac{d[c_o(x-1)]}{\frac{1}{2,3} d \ln(x-1)} = 2,3 c_o(x-1).$$

Nous obtenons $\beta'_{\text{max}} = 2,3 c_o = 0,23 \text{ mol L}^{-1} u_{\text{pH}}^{-1}$ pour $x = 2$.

c) Le 2nd tampon est plus efficace que le premier vis-à-vis des ajouts d'acides ou de bases ($\beta'_{\text{max}} = 4\beta_{\text{max}}$) mais il n'est que *partiel* car :

- très sensible à la dilution,
- valable seulement pour les pH très basiques.

INDICATEURS COLORÉS

◦ Titrage avec indicateurs colorés

On titre $v_o = 10 \text{ mL}$ d'un mélange d'acide sulfureux H_2SO_3 (c_1) et d'acide sulfurique H_2SO_4 (c_2) par la soude étalon $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Si l'on utilise le rouge de méthyle, le virage a lieu pour $5,3 \text{ mL}$. Si l'on utilise la phénolphtaléine, le virage a lieu pour $7,3 \text{ mL}$. Déterminer c_1 et c_2 sachant que :

H_2SO_3 : $\text{p}K_1 = 1,8$; $\text{p}K_2 = 7,2$. H_2SO_4 : 1^{re} acidité forte ; $\text{p}K_2 = 2$.

Rouge de méthyle : $\text{p}K_1 = 5,2$. Phénolphtaléine : $\text{p}K_1 = 9$.

◆ Superposons aux D.P. les zones de virage des indicateurs colorés : Fig. 25.
◦ À la fin du virage du R.M., nous avons titré les deux acidités de H_2SO_4 et la première acidité de H_2SO_3 puisque $\text{pH} < \text{p}K_2 - 1$.

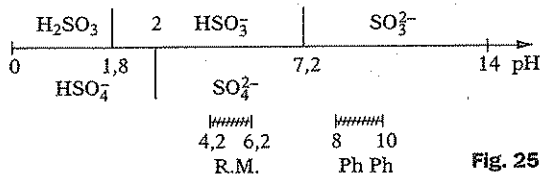


Fig. 25

Nous avons : $(c_1 + 2c_2)v_o = c_{\text{OH}^-} v_{e1}$, soit : $c_1 + 2c_2 = 0,053 \text{ mol L}^{-1}$.

◦ À la fin du virage de la phénolphtaléine, nous avons fini de titrer la 2^e acidité de H_2SO_3 .

$$c_1 v_o = c_{\text{OH}^-} (v_{e2} - v_{e1}), \text{ soit : } c_1 = 0,02 \text{ mol L}^{-1}.$$

On en déduit : $c_2 = 1,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

PROBLÈMES DE SYNTHÈSE (Apport informatique)

Se reporter chapitre 29, problèmes II, III, IV, V.

Réactions de complexation

*Caractéristiques d'un complexe
Étude quantitative
Courbe de dosage complexométrique*

a

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Caractéristiques d'un complexe

- Édifice polyatomique AL_n :
 - ion central métallique
 - coordination de ligand
(n , indice de coordination)
- Ligands : molécules neutres ou anions ayant un doublet libre.

2. Étude quantitative

- Lois d'action de masse :
 - constante de dissociation

Pour $C \rightleftharpoons A + L \rightarrow$

$$K_D = \frac{[A][L]}{[C]}$$

- complexes successifs
- constantes de dissociation successives

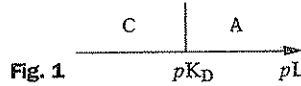
$$K_n = \frac{[AL_{n-1}][L]}{[AL_n]}, \quad K_{n-1}, \dots, K_1 = \frac{[A][L]}{[AL]}$$

- constante globale de stabilité

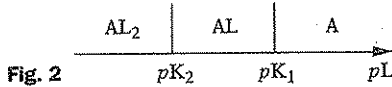
$$\beta_n = \frac{[AL_n]}{[A][L]^n} \rightarrow \boxed{\beta_n = \frac{1}{K_1 K_2 \dots K_n}}$$

• Domaines de prédominance :

- un seul complexe : Fig. 1



- complexes successifs : Fig. 2



• Relations quantitatives :

- complexe stable : $pL = \frac{1}{2}(pK_D + pc)$, si $pL < pK_{D-1}$

- mélange C_1 et A_2 au point équivalent :

$$pL = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$$

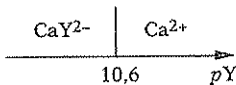
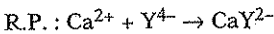
• Influence du pH : si ligand basique \rightarrow complexe détruit par acidification.

3. Courbe de dosage complexométrique

• Choix d'un exemple : 10 mL Ca^{2+} à 0,1 mol L⁻¹ dosé par l'E.D.T.A. Y^{4-} à 0,1 mol L⁻¹ \rightarrow complexe CaY^{2-} ($pK_D = 10,6$). Choix de la variable $x = \frac{v}{v_e}$, avec $v_e = 10$ mL. On pose $c = \frac{c_0 v_0}{v_0 + v}$.

• Étude $pY = f(x)$:

$0 < x < 1$:



$$\boxed{pY = 10,6 + \log \frac{1-x}{x}} \quad (CaY^{2-}/Ca^{2+})$$

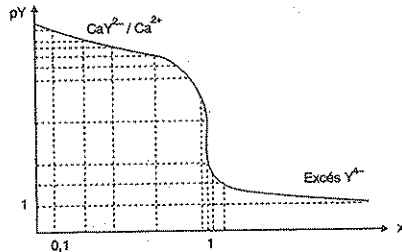


Fig. 3

$x = 1$: R.P. : $CaY^{2-} \rightleftharpoons Ca^{2+} + Y^{4-} \rightarrow pY = (pK_D + pc) \rightarrow pY = 6,0$.

$x > 1$: excès de $Y^{4-} \rightarrow \boxed{pY = pc - \log(x-1)}$

La Fig. 3 montre l'allure de la courbe $pY = f(x)$.



BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

◦ **Caractéristiques d'un complexe**

1. L'ion sulfate SO_4^{2-} est un complexe du soufre.

.....

2. Un ligand peut échanger plusieurs liaisons avec l'ion métallique.

.....

◦ **Étude quantitative**

3. Un complexe stable a une grande constante de stabilité.

.....

4. Pour un complexe, $pK = 7$: K est la constante de formation.

.....

5. Le complexe C est majoritaire pour les grandes valeurs de pL.

.....

6. Le pL d'un complexe stable se calcule comme le pH d'un acide faible.

.....

7. Pour un complexe AL ($\log \beta_1 = 3,4$), on mesure $pL = 3$, donc le complexe est stable.

.....

8. Le complexe $Al(OH)_4^-$ est stable en milieu basique.

.....

◦ Dosage complexométrique

9. La définition de l'équivalence, en complexométrie, suppose que le complexe formé soit très stable.

.....

10. Le tracé de la courbe $pY = f(x)$ peut se faire grâce au pHmètre avec $pY = -\log(Y^{4-})$, Y^{4-} étant un ligand.

.....

► Réponses

1. *Non*, car l'atome central n'est pas métallique et les coordinats O^{2-} ne peuvent exister en solution aqueuse : SO_4^{2-} est un ion polyatomique.

2. *Oui*, si celui-ci dispose de plusieurs doublets libres (il faut malgré tout que ceux-ci soient suffisamment éloignés).

3. *Oui*, la stabilité d'un complexe augmente avec la valeur de la constante de stabilité (ou de formation).

4. *Non*, car $pK = 7 \rightarrow K = 10^{-7}$: il s'agit de la constante de dissociation ou K_D .

5. *Non*, pour les grandes valeurs de pL , donc les faibles concentrations en ligand, c'est l'accepteur qui est majoritaire.

6. *Oui*, un complexe stable est peu dissocié : analogie avec un acide faible.

7. *Non*, car si le complexe était stable, on serait dans le domaine de majorité du complexe soit $pL < 3,4 - 1 = 2,4$, ce qui n'est pas le cas.

8. *Oui*, car l'acidification détruit le complexe : $Al(OH)_4^- + 4H^+ \rightarrow Al^{3+} + 4H_2O$.

9. *Non*, la notion d'équivalence n'est pas liée à la quantitativité de la réaction à laquelle on l'applique.

10. *Non*, car il faut une électrode indicatrice de $[Y^{4-}]$ associée à une électrode de référence.



EXERCICES ET PROBLÈMES

CALCUL DE CONCENTRATIONS

1. Complexe coloré

Les ions Fe^{3+} donnent avec l'ion thiocyanate SCN^- le complexe rouge $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ($\log \beta = 2,1$). Sachant que la coloration rouge est perceptible à partir de $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = 10^{-5,5} \text{ mol L}^{-1}$ et que $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, calculer la concentration de SCN^- lorsqu'il y a apparition de la couleur.

◆ Faisons un bilan sur la R.P. :

Fe^{3+}	+	SCN^-	\rightleftharpoons	$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$
0,01		c		0
0,01 - ε		c - ε		ε

avec $\varepsilon = 10^{-5,5} \text{ mol L}^{-1}$.

On a donc :

$$\beta = \frac{\varepsilon}{(0,01 - \varepsilon)(c - \varepsilon)} \approx \frac{\varepsilon}{0,01(c - \varepsilon)}, \text{ car } \varepsilon \ll 0,01.$$

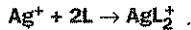
On calcule donc :

$$c = \varepsilon + \frac{\varepsilon}{0,01\beta} \rightarrow c = 5,67 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}.$$

2. Formation de l'ion diammineargent

Soit le complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ($\log \beta_2 = 7,2$). À 10 mL de AgNO_3 à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, on ajoute NH_3 à 1 mol L^{-1} . Calculer le volume de NH_3 à l'équivalence, puis les différentes concentrations.

♦ La réaction de complexation s'écrit (avec $\text{L} = \text{NH}_3$) :



À l'équivalence : $n(\text{Ag}^+) = \frac{n(\text{L})}{2} \rightarrow n(\text{L}) = 2 \text{ mmol} \rightarrow v = 2 \text{ mL}$.

La complexation étant totale, $[\text{AgL}_2^+] = 0,083 \text{ mol L}^{-1}$ (dilution non négligeable).

Par ailleurs, il revient au même de partir du complexe seul.

soit : $\text{AgL}_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{L}$ avec $[\text{Ag}^+] = \frac{1}{2} [\text{L}]$.

$$\beta_2 = \frac{[\text{AgL}_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{L}]^2} \rightarrow [\text{Ag}^+]^3 = \frac{[\text{AgL}_2^+]}{4\beta_2} = \frac{0,083}{4\beta_2}$$

$$\rightarrow \begin{cases} [\text{Ag}^+] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{NH}_3] = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \end{cases}$$

• Formation globale d'un complexe

On mélange 10 mL d'une solution de nitrate de cadmium $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) et 90 mL d'une solution d'ammoniac NH_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Déterminer les concentrations à l'équilibre en supposant que $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ est le seul complexe formé. On donne $\log \beta_4 = 6,8$; $pK_A(\text{NH}_4^+) \simeq 9,2$.

♦ On considère que NH_3 est une base faible (espèce majoritaire si $\text{pH} \geq 10,2$). L'équilibre de complexation n'est pas perturbé par la basicité.

	$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} \quad \beta_4 = 10^{6,8}$	
E.I. :	$\frac{10}{100} \cdot 0,1$ $\frac{90}{100} \cdot 0,1$ $0,01 \quad 0,09$	
E.F. :	$\varepsilon \quad 0,05$	$0,01$

La réaction a été supposée totale et vu l'excès de NH_3 :

$$[\text{Cd}^{2+}]_0 = 0,01 \simeq [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$$

On déduit ε de $\beta_4 = \frac{0,01}{\varepsilon(0,05)^4} \Rightarrow \varepsilon = [\text{Cd}^{2+}] = 2,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

On vérifie que pour une telle concentration de NH_3 à l'équilibre, la base est faible :

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_B + \text{pc}) = 3,05 \Rightarrow \text{pH} = 10,95 \simeq 11,0 \quad (\text{domaine de majorité de } \text{NH}_3).$$

DOMAINES DE PRÉDOMINANCE

3. Complexes de Cu^{2+} avec l'ion tartrate

L'ion Cu^{2+} donne avec l'ion tartrate noté T^{2-} les différents complexes $\text{CuT}_n^{2(n-1)-}$ dont les constantes de formation valent :

n	1	2	3	4
$\log \beta_n$	3,2	5,1	4,8	6,5

Déterminer les D.P. des différents complexes (axe gradué en $pT = -\log [\text{T}^{2-}]$).
Que constate-t-on pour CuT_3^{4-} ?

◆ Calculons les différents pK_i (les charges des complexes ne sont pas notées pour simplifier l'écriture) :

$$\text{CuT}/\text{Cu} : pK_1 = \log \beta_1 = 3,2.$$

$$\text{CuT}_2/\text{CuT} : \log \beta_2 = pK_1 + pK_2 \rightarrow pK_2 = \log \beta_2 - \log \beta_1 = 1,9.$$

$$\text{CuT}_3/\text{CuT}_2 : \log \beta_3 = pK_1 + pK_2 + pK_3 \rightarrow pK_3 = \log \beta_3 - \log \beta_2 = -0,3.$$

$$\text{CuT}_4/\text{CuT}_3 : \log \beta_4 = pK_1 + pK_2 + pK_3 + pK_4 \rightarrow pK_4 = \log \beta_4 - \log \beta_3 = 1,7.$$

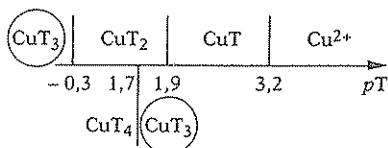
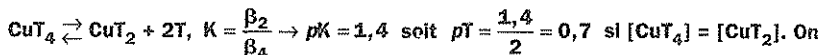


Fig. 4

Faisons donc apparaître les différents D.P. (Fig. 4).

On constate que CuT_3 , donneur du couple $\text{CuT}_3/\text{CuT}_2$ a un domaine disjoint de CuT_3 , accepteur du couple $\text{CuT}_4/\text{CuT}_3$: il y a donc dismutation et ce complexe n'existe pas. On passe directement de CuT_2 à CuT_4 . Il faut donc calculer la constante de dissociation.



déduit les D.P. définitifs (Fig. 5).

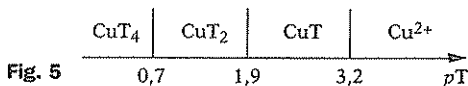


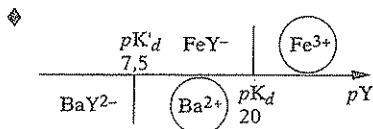
Fig. 5

Complexation compétitive

Soit $[\text{Fe}^{3+}]_0 = [\text{Ba}^{2+}]_0 = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$. On ajoute de l'E.D.T.A. noté Y^{4-} . On donne les constantes de dissociation des complexes FeY^- ($pK_d = 20$) et BaY^{2-} ($pK_d = 7,5$). Calculer les diverses concentrations à l'équilibre pour :

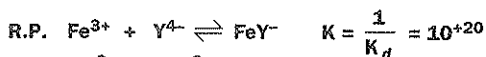
a) $[\text{Y}^{4-}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$,

b) $[\text{Y}^{4-}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.



a) Y^{4-} étant en défaut par rapport aux ions métalliques, seul se formera le complexe le plus stable (Fig. 6).

Fig. 6



$$\text{E.I. } 10^{-2} \quad 5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{E.F. } 5 \cdot 10^{-3} \quad 5 \cdot 10^{-3}$$

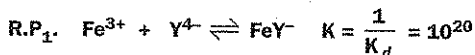
On a désormais l'équivalent d'un tampon de Henderson (tampon en $[Y^{4-}]$).

$$pY = pK_d + \log \frac{[Fe^{3+}]}{[FeY^-]} = pK_d = 20.$$

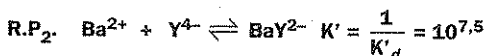
On vérifie que pour un tel pY (Fig. 6), on est dans le domaine de majorité de Ba^{2+} .

$$[Ba^{2+}] \approx 0,01 \text{ mol L}^{-1}.$$

b) Désormais, il y a deux réactions de complexation successives :



$$\text{E.F.} \quad - \quad 5 \cdot 10^{-3} \quad 10^{-2}$$



$$\text{E.I.} \quad 10^{-2} \quad 5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{E.F.} \quad 5 \cdot 10^{-3} \quad 5 \cdot 10^{-3}$$

On obtient désormais $pY = pK'_d = 7,5$ et l'on vérifie au niveau des D.P. que nous sommes bien dans le domaine de majorité des espèces en équilibre.

pH ET STABILITÉ DE COMPLEXES

4. Effet d'un acide sur $Ag(NH_3)_2^+$

Dans 1 L d'eau, on ajoute sans variation de volume 1 mol de $AgNO_3$ et 2 mol de NH_3 . Pour $Ag(NH_3)_2^+$: $\log \beta_2 = 7,2$.

a) Calculer les différentes concentrations.

b) On ajoute de l'acide nitrique HNO_3 concentré. Que se passe-t-il ? Pour quel pH le complexe aura-t-il disparu à 99 %, c'est-à-dire que $[Ag(NH_3)_2^+] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Calculer la quantité d'acide ajouté.

$$pK_A = 9,2 \text{ pour } NH_4^+/NH_3.$$

◆ a) On est exactement au point équivalent de la réaction de complexation :

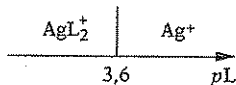


Fig. 7

On calcule les concentrations à l'équilibre en supposant la réaction totale :

$$[Ag^+] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} ; [AgL_2^+] = 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ et } [L] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

soit $pL = 2,3$ (domaine de majorité de AgL_2^+ : Fig. 7).

b) L'acide fort H_3O^+ réagit avec NH_3 : $L + H_3O^+ \rightleftharpoons LH^+ + H_2O$ ce qui entraîne la destruction du complexe.

La R.P. s'écrit : $AgL_2^+ + 2 H_3O^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2 LH^+ + 2 H_2O$

Avec $[AgL_2^+] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et $[Ag^+] = 0,99 \text{ mol L}^{-1}$ on calcule $[L]$ à partir de

$$\beta_2 = \frac{[AgL_2^+]}{[Ag^+][L]^2}, \text{ ce qui donne } [L] = 2,52 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} (pL = 4,6).$$

La R.P. montre que $[LH^+] = 2[Ag^+] = 1,98 \text{ mol L}^{-1}$.

On déduit facilement le pH :

$$\text{pH} = 9,2 + \log \frac{[\text{L}]}{[\text{LH}^+]} \rightarrow \text{pH} = 4,3.$$

La R.P. montre également qu'il faut $1\text{H}_3\text{O}^+$ par LH^+ formé : on a donc ajouté 1,98 mol de HNO_3 .

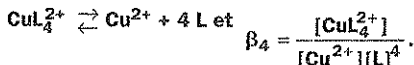
5. Stabilité de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

Soit le complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ($\log \beta_4 = 12$) à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Quelle condition doit vérifier le pH de la solution pour que le complexe soit détruit à moins de 0,1 % ?

$$pK_A = 9,2 \text{ pour } \text{NH}_4^+.$$

- ♦ Soit le complexe CuL_4^{2+} à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Calculons les différentes concentrations. On pose toujours $\text{L} = \text{NH}_3$.



On prend $[\text{CuL}_4^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (complexe très stable) et $[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{L}]}{4}$.

On calcule

$$[\text{Cu}^{2+}]^5 = \frac{[\text{CuL}_4^{2+}]}{4^4 \beta_4} \rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Pour une telle concentration, le complexe est déjà détruit à plus de 0,1 % (car 0,1 % de $0,1 \rightarrow 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).

Si l'on veut satisfaire la condition, il faut donc ajouter NH_3 de façon à réaliser $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow [\text{L}] = 5,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (contre $3,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ avec le complexe seul).

Si NH_3 est une base faible ($\text{pH} \geq 10,2$), on calcule $\text{pOH} = \frac{1}{2}(pK_B + pL)$, soit $\text{pH} = 10,5$ (hypothèse vérifiée).

Conclusion : pour réaliser la condition, on ajoute NH_3 jusqu'à $\text{pH} = 10,5$.

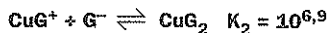
• Complexes successifs et acidité

L'aminocétate ou glycocolle G^- forme avec les ions cuivrique Cu^{2+} deux complexes de constante de formation successives : $\text{CuG}^+ K_1 = 10^{8,3}$ et $\text{CuG}_2 K_2 = 10^{6,9}$.

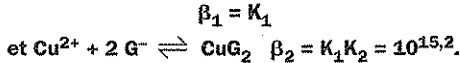
a) Donner les valeurs de β_1 et β_2 (ctes de formation globales).

b) On dispose de $\text{G}^- 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Cu}^{2+} 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ à l'état initial. Sachant que l'aminocétate est dibasique ($\text{H}_2\text{G}^+/\text{HG}^- pK_{A1} = 2,5$ et $\text{HG}^-/\text{G}^- pK_{A2} = 9,7$), quelle est la valeur limite de pH en dessous de laquelle il n'y a pas plus de 1 % du Cu^{2+} complexé ?

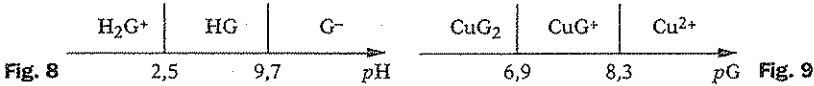
- ♦ a) À partir des équilibres successifs :



on déduit les constantes de formation globales :



On se donne les diagrammes de prédominance acidobasique (Fig. 8) et donneur-accepteur de ligand (Fig. 9).



b) Lorsque le pH diminue, la concentration en G⁻ diminue ce qui provoque la dissociation des complexes.

On veut :

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}} = \frac{99}{100} [\text{Cu}^{2+}]_o \approx 10^{-1} \text{ mol L}^{-1},$$

et donc $[\text{CuG}^+] + [\text{CuG}_2] \leq 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

• Puisque Cu²⁺ est l'espèce majoritaire (pG > 9,3), le complexe est sous forme CuG⁺ (minoritaire ; CuG₂ étant ultraminoritaire).

$$[\text{CuG}^+] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pG} = \log K_1 + \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{CuG}^+]} = 10,3.$$

C'est bien le domaine attendu.

• Il en résulte que le glycolle, comme [G⁻] = 10^{-10,3}, est majoritairement sous forme H₂G⁺ ou HG :

$$[\text{G}^-]_o = 0,1 = [\text{GH}_2^+] + [\text{HG}] + [\text{G}^-]$$

En supposant un milieu très acide, H₂G⁺ majoritaire, il vient :

$$[\text{GH}_2^+] \approx 0,1 \text{ et } K_{A_1} K_{A_2} = \frac{[\text{G}^-] h^2}{[\text{H}_2\text{G}^+]} = \frac{10^{-10,3} h^2}{10^{-1}},$$

→ pH ≈ 1,5.

C'est bien le domaine de majorité de GH₂⁺ (hypothèse vérifiée).

DOSAGE COMPLEXOMETRIQUE

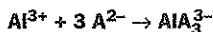
6. Étude d'un complexe de Al³⁺

À 100 mL de nitrate d'aluminium Al(NO₃)₃ à 0,1 mol L⁻¹, on ajoute à l'aide d'une burette de l'oxalate de sodium Na₂C₂O₄ à 1 mol L⁻¹. L'ion oxalate, noté A²⁻, donne avec Al³⁺, le complexe AlA₃³⁻ (log β = 13).

Étudier et tracer pA = -log[A²⁻] = f(v), v étant le volume d'oxalate ajouté.

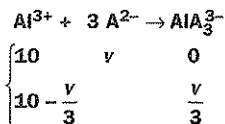
On néglige l'effet de dilution.

♦ La réaction de complexation s'écrit :



À l'équivalence, $n(\text{Al}^{3+}) = \frac{n(\text{A}^{2-})}{3} \rightarrow 100 \times 0,1 = \frac{v_e \times 1}{3} \rightarrow v_e = 30 \text{ mL}$.

Pour $v < 30 \text{ mL}$, faisons un bilan de matière (en mmol) :



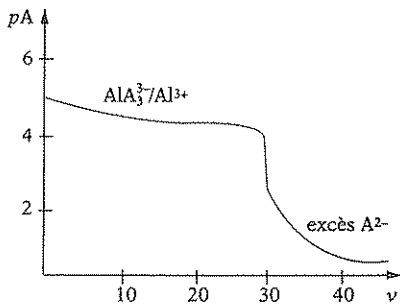
Par ailleurs, $\beta = \frac{[\text{AlA}_3^{3-}]}{[\text{Al}^{3+}] a^3}$ avec $a = [\text{A}^{2-}]$ et l'on calcule :

$$pA = 4,33 - \frac{1}{3} \log \frac{v}{30 - v} \quad \text{AlA}_3^{3-}/\text{Al}^{3+}$$

Pour $v = 30 \text{ mL}$, on est à l'équivalence et $[\text{Al}^{3+}] = \frac{a}{3}$, $[\text{AlA}_3^{3-}] = 0,1$
d'où $pA = 3,38$.

Pour $v > 30 \text{ mL}$, il y a un excès de $\text{A}^{2-} \rightarrow a = \frac{v - 30}{100}$ et

$$pA = 2 - \log(v - 30) \quad , \text{ excès } \text{A}^{2-}.$$



Calculons quelques valeurs :

v	1	10	15	20	29	31
pA	4,82	4,45	4,33	4,23	3,84	2

On trace (Fig. 10) aisément le graphe correspondant.

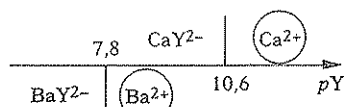
(pA n'est pas défini pour $v = 0$).

Fig. 10

7. Formation de deux complexes

On dose 20 mL d'une solution contenant les ions Ca^{2+} et Ba^{2+} à la même concentration de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ par de l'E.D.T.A. (Y^{4-}) à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Étudier et tracer $pY = f(x)$.

On donne : $\text{CaY}^{2-} : pK_D = 10,6$ et $\text{BaY}^{2-} : pK_D = 7,8$.

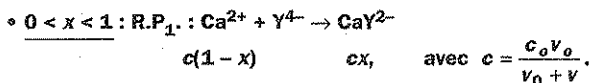


Soit les D.P. des deux complexes : Fig. 11

Pour chaque équivalence, $v_e = 20 \text{ mL}$.

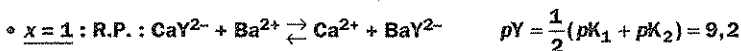
Prenons comme variable, $x = \frac{v}{20}$.

On va considérer que les deux complexes sont formés successivement et séparément, le premier formé étant CaY^{2-} .

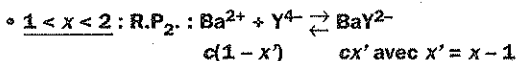


On déduit facilement

$$pY = 10,6 + \log \frac{1-x}{x}, \quad \text{CaY}^{2-}/\text{Ca}^{2+}$$



$$pY = 9,2.$$



$$pY = 7,8 + \log \frac{2-x}{x-1}, \quad \text{BaY}^{2-}/\text{Ba}^{2+}$$



$$pY = \frac{1}{2}(pK_1 + pc), \quad \text{avec } pK_1 = 7,8 \text{ et } pc = 1,48 \left(c = \frac{1}{10} \times \frac{20}{60} \right), \text{ d'où } pY = 4,6.$$

• $x > 2$: il y a un excès de ligand :

$$[\text{Y}^{4-}] = c(x - 2)$$

$$pY = pc - \log(x - 2).$$

On peut déduire le graphe $pY = f(x)$ (Fig. 12) : lecture des pK_D aux demi-équivalences.

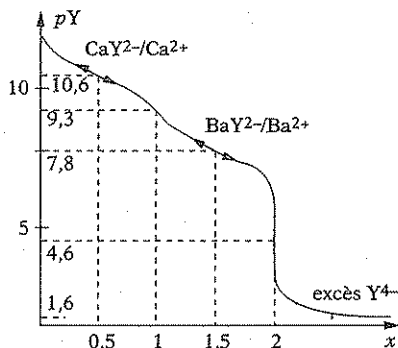


Fig. 12

• Titration complexométrique ; rôle du pH

On réalise un tampon de $\text{pH} = 10,3$ et on y ajoute du nitrate de zinc de telle sorte que $[\text{Zn}^{2+}]_0 = c_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v_0 = 100 \text{ mL}$.

On titre les ions zinc par l'E.D.T.A. : Y^{4-} ($c = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$).

Le complexe ZnY^{2-} a pour pK_D : 16,3.

a) Écrire la réaction du titrage et calculer sa constante d'équilibre.

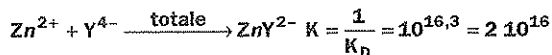
b) Déterminer le volume v_e de Y^{4-} versé à l'équivalence puis les expressions de $pY = -\log [\text{Y}^{4-}]$ en fonction de v pour $v < v_e$, $v = v_e$, $v > v_e$ (ne pas oublier le pH de travail, donc les diverses espèces sous lesquelles existe l'E.D.T.A.).

Données : H_4Y tétraacide : $pK_1 = 2,0$, $pK_2 = 2,7$; $pK_3 = 6,2$; $pK_4 = 10,3$.

c) Tracer la courbe $pY = f(v)$.

♦ a) On travaille en milieu tamponné à $pH = 10,3$ ce qui fait que Y^{4-} existera dans le milieu à chaque instant en quantité équimolaire Y^{4-} , HY^{3-} ($pH = pK_4$).

On peut écrire simplement la réaction de titrage sous la forme :



mais en traduisant ensuite que Y^{4-} réagit avec le tampon (HT/T⁻) pour se transformer à 50 % en HY^{3-}



b) $v < v_e$: Y^{4-} est consommé dès son ajout et de manière totale :

$$\begin{aligned} [Zn^{2+}] &= \frac{c_0 v_0 - cv}{v_0 + v} \quad \text{et} \quad [ZnY^{2-}] = \frac{cv}{v_0 + v} \\ pY &= pK_D + \log \frac{[Zn^{2+}]}{[ZnY^{2-}]} = 16,3 + \log \frac{c_0 v_0 - cv}{cv} \\ pY &= 16,3 + \log \frac{200 - v}{v} \quad \text{avec } v \text{ en mL.} \end{aligned}$$

Remarquons que dans ce domaine : $[Y^{4-}] = \varepsilon = [HY^{3-}] \ll [ZnY^{2-}]$, et que ce ε est fixé par le couple ZnY^{2-}/Zn^{2+} .

• $v = v_e$: à l'équivalence ($v_e = 200$ mL), on a ajouté autant de Y^{4-} qu'il y avait de Zn^{2+} . La réaction a été totale ; il reste donc des traces ε_e en Zn^{2+} et ε_e initialement en Y^{4-} qui se partage en $\frac{\varepsilon_e}{2} Y^{4-}$ et HY^{3-} .

On déduit

$$\begin{aligned} K &= \frac{[ZnY^{2-}]_e}{[Zn^{2+}]_e [Y^{4-}]_e} = \frac{\frac{c_0 v_0}{v_0 + v_e}}{\varepsilon_e \varepsilon_e / 2} = \frac{2 c_0 v_0}{\varepsilon_e^2 (v_0 + v_e)} \\ [Y^{4-}]_e &= \frac{\varepsilon_e}{2} = \frac{1}{2} \sqrt{2K_D \frac{c_0 v_0}{v_0 + v_e}} = 9,14 \cdot 10^{-10} \text{ molL}^{-1} \\ pY_e &\approx 9. \end{aligned}$$

• $v > v_e$: Zn^{2+} a été titré. L'ajout de Y^{4-} en excès se traduit par une transformation à 50 % sous forme HY^{3-}

$$\begin{aligned} [HY^{3-}] &= [Y^{4-}] = \frac{1}{2} [Y^{4-}]_{\text{excès}} = \frac{1}{2} \frac{cv - c_0 v_0}{v_0 + v} \\ pY &= p \left[\frac{c \left(\frac{v - 2v_0}{v_0 + v} \right)}{2} \right] = 1,6 - \log \frac{v - 200}{100 + v} \end{aligned}$$

c) À l'aide de quelques points, on trace la courbe $pY = f(v)$: Fig. 13.

v (mL)	10	50	100 ($v_e/2$)	150	198	200 (v_e)	202	250	300	400 ($2v_e$)
pY	17,6	16,8	16,3 (pK_D)	15,8	14,3	9	3,8	2,4	2,2	2

On retrouve l'allure du titrage d'une base faible par un acide fort avec l'inflexion à la demi-équivalence (mesure du pK_D).

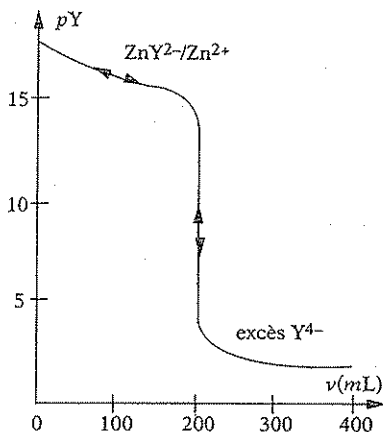


Fig. 13

TRANSFORMATION DE COMPLEXE

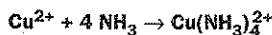
8. Différents complexes de l'ion Cu^{2+}

À 100 mL de $Cu(NO_3)_2$ à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ on ajoute 4 mL d'ammoniac aqueux, NH_3 , à 10 mol L^{-1} . Interpréter le changement de couleur de la solution et calculer l'état final.

À la solution ainsi obtenue, on ajoute 10 mL de Na_3HY à 1 mol L^{-1} : on observe un nouveau changement de couleur. Que s'est-il passé ? Calculer l'état final.

On donne : $Cu(NH_3)_4^{2+}$ ($\log \beta_4 = 12,6$) et CuY^{2-} ($\log \beta = 19$).

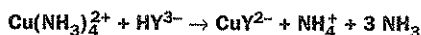
♦ On passe de la solution bleue clair (Cu^{2+}) au bleu céleste, $Cu(NH_3)_4^{2+}$ par suite de la réaction de complexation :



À $100 \times 0,1 = 10$ mmol de Cu^{2+} on ajoute $4 \times 10 = 40$ mmol de NH_3 : on est donc à l'équivalence et l'on obtient 10 mmol de complexe soit

$$[Cu(NH_3)_4^{2+}] = \frac{10}{100} = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \quad (\text{on néglige la dilution}).$$

L'ajout de HY^{3-} entraîne la formation d'un nouveau complexe :



Or on ajoute 10 mmol de HY^{3-} à 10 mmol de $Cu(NH_3)_4^{2+}$; on est encore au point équivalent et l'on obtient 10 mmol de CuY^{2-} , soit

$$[CuY^{2-}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \quad (\text{en fait } \frac{10}{100 + 4 + 10} = 0,088 \text{ mol L}^{-1}).$$

PROBLÈMES DE SYNTHÈSE (Apport informatique)

Se reporter chapitre 29, problèmes III, IV et V.

PC,
Bio, Vétô

Réactions de précipitation

Le produit de solubilité

La solubilité

Courbe de dosage par précipitation

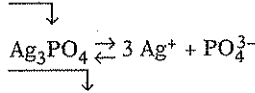
a

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Le produit de solubilité

• Définition :

- solution saturée : $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$



- loi d'action de masse : $\begin{cases} K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \\ K_s = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] \end{cases}$

• Condition de précipitation : $Q = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \geq K_s$

$Q = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] \geq K_s$

2. La solubilité

• Définition :

- composé neutre : $s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s}$

- composé basique : $s = \frac{[\text{Ag}^+]}{3} = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4]$

• **Facteurs de la solubilité :**

- T : si dissolution endothermique, $s \nearrow$ avec T ,
- *ion commun* : $s \searrow$ par effet d'ion commun,
- pH : solubilité d'un composé basique \nearrow milieu acide,
- *complexe* : $s \nearrow$ par complexation du cation,
- *autre précipité* : $s \nearrow$ si formation d'un autre précipité.

• **Influence du pH sur la solubilité :** exemple de CaCO_3

$$s^2 = K_s \left[1 + \frac{h}{K_2} + \frac{h^2}{K_2 K_1} \right] \rightarrow s \nearrow \text{ si } pH \searrow.$$

On trace $pS = f(pH)$ d'après les D.P.

3. Dosage par précipitation

• **Exemple :** $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ ($pK_s = 10$).

• **Étude $pAg = f(x)$:** ajout de AgNO_3 dans KCl . On pose $c = c_0 \frac{v_0}{v_0 + v}$.

$0 < x < 1$: R.P. : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$

$$pAg = pK_s - pc + \log(1-x)$$

$x = 1$: $pAg = \frac{1}{2} pK_s = 5$

$x > 1$: excès de Ag^+

$$pAg = pc - \log(x-1).$$

La Fig. 1 montre la courbe $pAg = f(x)$.

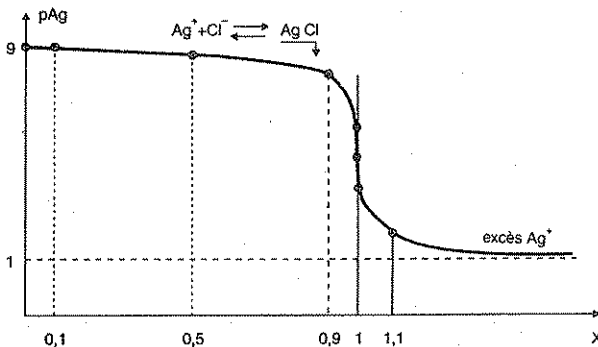


Fig. 1

● **Indicateur de fin de réaction :**

- ion *chromate* CrO_4^{2-} jaune donnant le précipité rouge brique Ag_2CrO_4 ($pK_s = 12$) à l'équivalence.

- nécessité d'être en *milieu sensiblement neutre* :

- si milieu acide, Ag_2CrO_4 ne se forme plus,

↓

- si milieu basique, risque de Ag_2O ,

↓

- application : *dosage de Mohr* (voir travaux pratiques).



BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou
réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• **Le produit de solubilité**

1. Le produit de solubilité n'est défini que pour les composés ioniques.

.....

2. Dans une solution contenant les ions Ag^+ et Cl^- , on peut écrire $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

.....

• **La solubilité**

3. La solubilité augmente avec la température, donc la réaction de précipitation est exothermique.

.....

4. La solubilité du phosphate d'argent Ag_3PO_4 augmente par ajout de phosphate de sodium Na_3PO_4 .

.....

5. L'ajout de Ag^+ à une solution de $\text{Cl}^- + \text{I}^-$ entraîne d'abord la formation de AgCl ($pK_s = 10$) ; $pK_s = 16$ pour AgI .

.....

6. Un hydroxyde amphotère a un maximum de solubilité pour un pH intermédiaire.

7. Le précipité jaune de AgI ($pK_s = 16$) se transforme en précipité blanc de AgCl ($pK_s = 10$) par ajout de Cl^- .

° Dosage par précipitation

8. Le suivi du dosage argentométrique peut se faire avec deux électrodes plongeant dans la solution : une électrode d'argent et une ECS.

9. La valeur de pK_s peut être déterminée avec précision au point d'équivalence ($p\text{Ag} = \frac{1}{2} pK_s$).

10. On peut doser séparément les ions de HCl : H^+ par pHmétrie et Cl^- par potentiométrie (électrode d'argent).

► Réponses

1. *Non*, le produit de solubilité est défini chaque fois qu'un solide est en équilibre avec les entités qui le constituent. Contre exemple : $\text{I}_{2s} \rightleftharpoons \text{I}_{2aq}$

2. *Non*, cette relation n'est applicable que si la solution est saturée, autrement dit si celle-ci contient le précipité blanc de AgCl .

3. *Oui*, car la réaction de dissolution est alors endothermique et donc est favorisée par une élévation de température.

4. *Non*, c'est l'inverse qui se produit par suite de l'effet d'ion commun PO_4^{3-} .

5. *Non*, la condition $[\text{Ag}^+][\text{I}^-] \geq 10^{-16}$ est satisfaite avant $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \geq 10^{-10}$ si $[\text{I}^-]$ et $[\text{Cl}^-]$ sont dans le même ordre de grandeur.

6. *Non*, au contraire la solubilité est minimale, celle-ci étant maximale en milieu fortement acide ou fortement basique.

7. *Non*, ce serait l'inverse (transformation $\text{AgCl} + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} + \text{Cl}^-$).

8. *Non*, car l'ECS donnerait un précipité de AgCl (ions Cl^- de KCl) : il faut utiliser un pont électrochimique ou une allonge avec une solution indifférente (NH_4NO_3 par exemple).

9. *Non*, car à l'équivalence $p\text{Ag}$ varie rapidement : l'abscisse est déterminée avec précision, mais pas l'ordonnée.

10. *Oui*, car la méthode de dosage potentiométrique supprime l'emploi de l'indicateur de fin de réaction (contrairement à la méthode de Mohr).



EXERCICES ET PROBLÈMES

CONDITION DE PRÉCIPITATION

1. Formation de CaSO_3

Soit une solution de CaCl_2 à $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Quelle quantité de Na_2SO_3 faut-il ajouter à 100 mL de solution pour observer le précipité de CaSO_3 ($pK_s = 4$) ?



La condition de précipitation s'écrit $Q = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_3^{2-}] = K_s$.

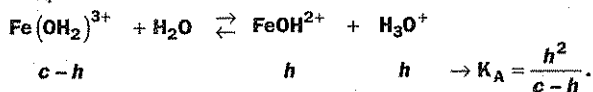
Avec $[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, on calcule $[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

soit 1 mmol de Na_2SO_3 pour 100 mL de solution.

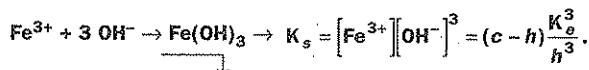
2. Précipitation de l'hydroxyde ferrique

Soit une solution de FeCl_3 de concentration c . L'ion Fe_{aq}^{3+} est un acide de pK_A : 2,2. Pour quelle valeur de c , le pH de la solution est-il tel que l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($pK_s = 38$) commence juste à précipiter ? Calculer ce pH.

◆ L'acidité de Fe_{aq}^{3+} se traduit par :



Par ailleurs, en début de précipitation :



On déduit :

$$K_A K_s = \frac{K_e^3}{h} \rightarrow \text{pH} = 3 \text{p}K_e - \text{p}K_A - \text{p}K_s, \quad \text{pH} = 1,8.$$

On calcule c à partir de K_A par exemple :

$$c = h + \frac{h^2}{K_A} \rightarrow c = 0,056 \text{ mol L}^{-1}.$$

SOLUBILITÉ

• Définitions du K_s et de la solubilité d'un composé ionique

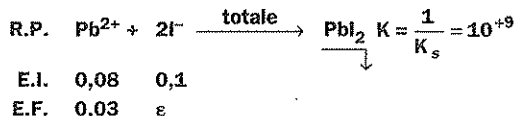
a) On mélange 0,1 mol de KI(s) et 0,08 mol de $\text{Pb(NO}_3)_2$ (s) dans 1 L d'eau. Quel est l'état final ?

b) On dissout PbI_2 (s) dans 1 L d'eau. Quelle est sa solubilité ?

Donnée : $\text{p}K_s(\text{PbI}_2) = 9$.

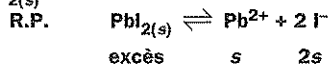
◆ a) À l'instant du mélange, $[\text{I}^-]_0 = 0,1$ et $[\text{Pb}^{2+}]_0 = 0,08 \text{ mol L}^{-1}$.

On vérifie que $Q = [\text{Pb}^{2+}]_0 [\text{I}^-]_0^2 = 8 \cdot 10^{-4}$ est supérieur à $K_s = 10^{-9}$. Il y aura précipitation selon :



On déduit $[\text{I}^-] = \varepsilon$ du K_s , soit $[\text{I}^-] = 1,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

b) On a encore une solution saturée, mais $[\text{Pb}^{2+}]$ et $[\text{I}^-]$ sont désormais liées par la dissolution de PbI_2 (s) :



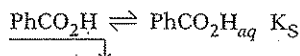
De $K_s = s(2s)^2 = 4s^3$, on déduit la solubilité :

$$s = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

• Solubilité d'un composé moléculaire

a) L'acide benzoïque $\text{PhCOOH}_{(g)}$ ($M = 122 \text{ g mol}^{-1}$) a une solubilité massique dans l'eau pure de $3,3 \text{ g L}^{-1}$.

Déterminer son produit de solubilité :



puis le pH de la solution saturée si $\text{p}K_A(\text{PhCO}_2\text{H}_{aq}) = 4,2$.

b) Le benzoate de sodium est au contraire très soluble dans l'eau. On part de $\text{PhCOO}^- + \text{Na}^+$ ($C_o = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v_o = 100 \text{ mL}$) auquel on ajoute HCl concentré. Quel est le pH avant ajout, puis au début de précipitation ?

Quelle est la masse du précipité recueilli par filtration à pH 4 ?

◆ a) L'équilibre $\text{PhCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{PhCO}_2\text{H}_{aq}$ permet de définir le produit de solubilité :



Par contre la solubilité molaire est définie par :

$$s = [\text{PhCO}_2\text{H}] + [\text{PhCO}_2^-]$$

Dans l'eau pure, l'acide benzoïque (acide faible, $pK_A = 4,2$) est majoritaire. On a donc :

$$s \approx [\text{PhCO}_2\text{H}] = K_s$$

La donnée de la solubilité massique permet de calculer K_s :

$$K_s = \frac{3,3}{122} = 0,027 \Rightarrow \boxed{pK_s = 1,57}$$

Le pH se déduit de la R.P. peu avancée (PhCO_2H majoritaire) :

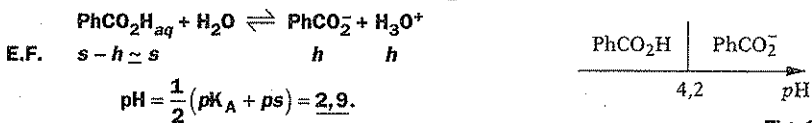


Fig. 2

On vérifie bien que $\text{pH} < pK_A - 1$ (Fig. 2).

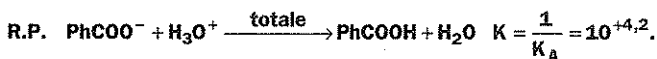
b) On part d'une base faible PhCOO^- à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

L'hypothèse PhCOO^- majoritaire conduit à :

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(pK_B + pC_o) = 5,05 \Rightarrow \text{pH}_o = 8,95 \approx 9,0.$$

On vérifie $\text{pH}_o > pK_A + 1$.

• L'ajout d'acide chlorhydrique se traduit par :



Lorsque le produit de solubilité est atteint, il y a précipitation.

À la limite : $[\text{PhCO}_2\text{H}] = K_s$ et $[\text{PhCO}_2^-] = C_o - K_s$.

Le pH se déduit de : $\text{pH} = pK_A + \log \frac{C_o - K_s}{K_s} = 5,4$.

• Si on continue à ajouter HCl, on provoque la précipitation de $n \text{ mol}$ de $\text{PhCO}_2\text{H}_{(s)}$, tandis que $[\text{PhCO}_2\text{H}_{aq}]$ reste fixée à K_s .

On aura à $\text{pH} = 4$: $[\text{PhCO}_2^-] = C_o - K_s - \frac{n}{v_o}$, soit

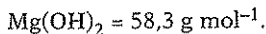
$$\text{pH} = 4 = pK_A + \log \frac{C_o - K_s - \frac{n}{v_o}}{K_s} \Rightarrow n = 0,0456 \text{ mol.}$$

La masse de précipité recueillie est donc : $m = n M$, soit

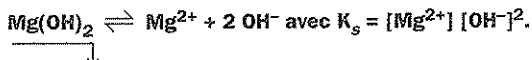
$$\underline{m = 5,56 \text{ g.}}$$

3. Solubilité de la magnésie

La solubilité de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans l'eau est de 9 mg L^{-1} à 18°C et de 40 mg L^{-1} à 100°C . Calculer à ces deux températures le produit de solubilité. En déduire comment varie le pOH d'une solution saturée en fonction de la température.



♦ En solution saturée,



La solubilité s est définie par :

$$s = [\text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{OH}^-]}{2} \rightarrow K_s = 4s^3.$$

Par ailleurs, $s = \frac{m}{M}$, si m est la masse de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en solution (pour 1 L de solution).

On calcule :

$$s_1 = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ à } T_1 = 291 \text{ K, soit } K_{s_1} = 1,46 \cdot 10^{-11}.$$

$$s_2 = 6,86 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ à } T_2 = 373 \text{ K, soit } K_{s_2} = 1,29 \cdot 10^{-9}.$$

À partir de la loi de Van't Hoff, $\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$, on déduit par intégration ($\Delta_r H^\circ$ étant constant) :

$$\ln K_s = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \text{cte.}$$

En utilisant K_s sous la forme $K_s = \frac{[\text{OH}^-]}{2} [\text{OH}^-]^2$, on a :

$$\ln K_s = 3 \ln [\text{OH}^-] - \ln 2 = -6,9 \text{ pOH} - \ln 2.$$

Finalement, on peut écrire pOH sous la forme :

$$\text{pOH} = \frac{a}{T} + b.$$

La connaissance de $\text{pOH} = p(2s)$ pour les deux températures permet de calculer les deux constantes a et b .

On trouve :

$$\text{pOH} = \frac{859}{T} + 0,56$$

4. Solubilité du phosphate de baryum

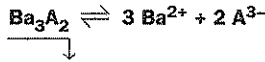
Le phosphate de baryum, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ est très peu soluble dans l'eau ($\text{p}K_s = 29,3$). Par ailleurs, l'ion PO_4^{3-} est une base ($\text{p}K_A = 12,3$ pour le couple $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$).

Calculer la solubilité de ce solide :

a) Sans tenir compte de la basicité de PO_4^{3-} .

b) En en tenant compte. Conclusion.

◆ a) Notons A^{3-} l'ion phosphate PO_4^{3-} .



La solubilité s est donc égale à : $s = \frac{[\text{Ba}^{2+}]}{3} = \frac{[\text{A}^{3-}]}{2}$.

On a donc : $[\text{Ba}^{2+}] = 3s$ et $[\text{A}^{3-}] = 2s$.

L'expression du produit de solubilité :

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{A}^{3-}]^2$$

conduit à $K_s = 108 s^5$ d'où

$$s = \left[\frac{K_s}{108} \right]^{1/5} \rightarrow s = 5,41 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

b) Avec cette valeur, on calcule $[\text{A}^{3-}] = 1,08 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (soit $p_c = 5,97$) ; si cette base est considérée comme forte, $pOH = p_c$ d'où $pH = 8,03$ et l'hypothèse est bien vérifiée : $pH < pK_A - 1$. A^{3-} se comporte comme une base forte (A^{3-} est minoritaire). Il faut donc reprendre le calcul car la dissolution donne donc l'ion HA^{2-} et non A^{3-} .

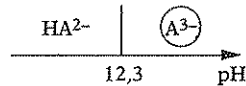
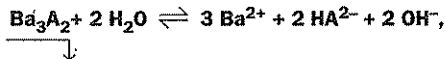


Fig. 3

La R.P. s'écrit :



HA^{2-} étant l'espèce majoritaire du phosphore.

Cette fois-ci, $s = \frac{[\text{Ba}^{2+}]}{3} = \frac{[\text{HA}^{2-}]}{2} = \frac{[\text{OH}^-]}{2}$.

La constante K de la R.P. vaut $K = K_s K_B^2$, avec $pK_B = 1,7$. On a donc :

$$K = 432 s^7 \rightarrow s = \left[\frac{K_s K_B^2}{432} \right]^{1/7} \rightarrow s = 8,96 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}.$$

À partir de s , on calcule $[\text{OH}^-] = 2s$ et $pH = 9,25$.

L'hypothèse est bien vérifiée : A^{3-} se comporte comme une base forte et l'on constate que la solubilité a augmenté.

• Solubilité en système ouvert ou fermé

Calculer la solubilité du sulfure d'argent $Ag_2S_{(s)}$.

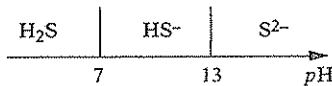
a) Dans l'eau pure.

b) Dans une solution tamponnée à $pH = 0$, où l'on fait barboter H_2S gazeux jusqu'à saturation (cela impose $[H_2S_{aq}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Données : $Ag_2S : pK_s = 49,2$; $H_2S : pK_1 = 7, pK_2 = 13$.

◆ a) Il s'agit d'un sel très peu soluble vu la valeur du $K_s = 10^{-49,2}$.

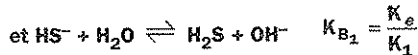
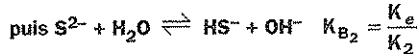
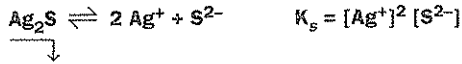
Dans ce cas, bien que S^{2-} se comporte comme une base forte vu sa très faible concentration, le pH sera imposé par l'autoprotolyse de l'eau.



On peut donc postuler $\text{pH} = 7$, ce qui conduit à $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{HS}^-]$ et $[\text{S}^{2-}]$ ultraminoritaire (Fig. 4).

Fig. 4

D'après :



$$K_1 = \frac{[\text{HS}^-]h}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}]h}{[\text{HS}^-]}$$

Le bilan de matière en sel dissous nous donne :

$$[\text{Ag}^+] = 2s \quad \text{et} \quad [\text{S}^{2-}]_0 = s = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$$

$$s = [\text{S}^{2-}] \left(\frac{h}{K_2} + \frac{h^2}{K_1 K_2} \right)$$

soit :

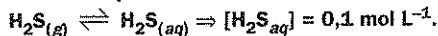
$$K_s = (2s)^2 \left(\frac{s}{\frac{h}{K_2} + \frac{h^2}{K_1 K_2}} \right), \quad \text{avec } h = 10^{-7}.$$

On obtient :

$$s = 3,16 \cdot 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}.$$

On vérifie : $[\text{S}^{2-}]_0 = s \ll 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 7$.

b) Le système est désormais ouvert : le barbotage de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ empêche tout bilan de matière en sulfure, mais donne par contre une concentration stationnaire en H_2S_{aq} :

Dans ces conditions, les ions S^{2-} doivent vérifier l'équilibre :

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_1 K_2}{h^2} [\text{H}_2\text{S}],$$

soit $[\text{S}^{2-}] = 10^{-21} \text{ mol L}^{-1}$.La solubilité de Ag_2S s'en déduit :

$$[\text{Ag}^+] = 2s \quad \text{et} \quad K_s = (2s)^2 [\text{S}^{2-}]$$

$$s = 3,97 \cdot 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}.$$

LES FACTEURS DE LA SOLUBILITÉ

5. Effet de HCl sur la solubilité de AgCl

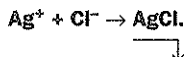
a) On prélève 950 cm^3 d'une solution aqueuse saturée de AgCl à laquelle on ajoute 50 cm^3 d'une solution de HCl, 1 mol L^{-1} . Que se passe-t-il ? Calculer le pH de la solution. Calculer la solubilité s de AgCl dans ces conditions. Calculer la quantité de précipité formé.

b) La solubilité de AgCl augmente par addition de NH_3 par suite de $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. La solubilité de AgCl est proportionnelle à la quantité de NH_3 ajoutée par litre de solution. La constante de proportionnalité vaut $k = 5 \cdot 10^{-2}$. Calculer la constante de formation du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

$$pK_s(\text{AgCl}) = 10.$$

♦ a) Initialement, la solution étant saturée : $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s} = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

L'ajout de HCl va entraîner la réaction de précipitation par effet d'ion commun :



Les ions H^+ n'étant pas consommés, $[\text{H}^+] = 1 \times \frac{50}{1000} = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (effet de dilu-

tion, le volume de l'acide passant de 50 à 1 000 cm^3) : $\rightarrow \text{pH} = 1,30$.

La solubilité est définie par $s = [\text{Ag}^+]$ ($s \neq [\text{Cl}^-]$ car il y a eu ajout d'ions Cl^-).

$[\text{Cl}^-] = [\text{H}^+] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$: en effet, la réaction de précipitation consomme très peu de Cl^- (moins de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). On déduit :

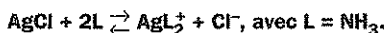
$$s = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{0,05} \text{ mol L}^{-1}.$$

Avant l'ajout de HCl, $n_0(\text{Ag}^+) = 950 \times 10^{-5} = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$.

Après l'ajout de HCl, $n_1(\text{Ag}^+) = 1000 \times 2 \cdot 10^{-9} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mmol}$.

Pratiquement tout l'argent est précipité et on obtient 9,5 μmol de AgCl.

b) Écrivons la R.P. :



$$\text{bilan} \begin{cases} n & 0 & 0 \\ n-2s & s & s \end{cases}$$

La constante K de cette R.P. vaut : $K = \beta K_s$, β étant la constante de formation du complexe AgL_2^+ .

On a donc :

$$K = \frac{s^2}{(n-2s)^2} \approx \frac{s^2}{n^2}$$

si $2s \ll n$ et on retrouve $s = kn$ avec $k = \sqrt{K} = 0,05$.

On déduit :

$$\beta = \frac{k^2}{K_s} \rightarrow \log \beta = 7,4.$$

6. pH et solution saturée de AgCl

Soit une solution aqueuse saturée de AgCl. Calculer le pH de cette solution et la concentration en Ag^+ . On ajoute HCl pour ajuster le pH à la valeur 2. Calculer la nouvelle valeur de $[\text{Ag}^+]$. Quelle quantité de HCl a-t-on ajoutée ?

$$pK_s(\text{AgCl}) = 10.$$

◆ La R.P. est l'autoprotolyse de l'eau, $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{pH} = 7,0$.

Si $\text{pH} = 2$, on a ajouté HCl avec $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ car les ions Cl^- venant de AgCl sont négligeables devant ceux de l'acide chlorhydrique.

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_s}{0,01} = 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}.$$

On a donc ajouté 10^{-2} mol de HCl par litre de solution saturée.

7. Solubilité et complexe

Dans 1 litre d'eau, on introduit 10^{-2} mole d'oxalate de calcium, noté CaA ($\text{p}K_s = 8,6$).

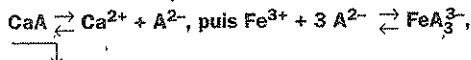
On ajoute, à volume constant, du nitrate ferrique. Les ions Fe^{3+} donnent avec A^{2-} le complexe FeA_3^{3-} ($\text{p}K_D = 20$).

Définir la solubilité s de l'oxalate.

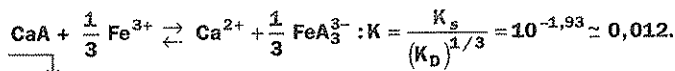
Combien faut-il ajouter de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ pour solubiliser CaA.

Calculer, dans ces conditions, les concentrations des différentes espèces chimiques.

◆ Il se produit :



d'où la R.P. :



- La solubilité s de l'oxalate s'écrit :

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{A}^{2-}] + 3[\text{FeA}_3^{3-}]$$

- À la limite, $s = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ et on déduit $[\text{A}^{2-}] = 10^{-6,6}$, donc tout A^{2-} se trouve sous forme de complexe et $[\text{FeA}_3^{3-}] = \frac{0,01}{3}$.

La constante de la R.P. étant faible, tous les ions Fe^{3+} ajoutés ne sont pas complexés. On calcule :

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{FeA}_3^{3-}]^{1/3}}{[\text{Fe}^{3+}]^{1/3}} \rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Le bilan des ions Fe^{3+} est donc :

$$[\text{Fe}^{3+}]_t = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeA}_3^{3-}] = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

On ajoute donc 5,4 mmol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ pour solubiliser CaA.

- Les concentrations ont déjà été calculées :

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 ; [\text{A}^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-7} ; [\text{FeA}_3^{3-}] = 3,3 \cdot 10^{-3} ; [\text{Fe}^{3+}] = 2,1 \cdot 10^{-3}$$

et $[\text{NO}_3^-] = 16,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

8. Formation et disparition d'un précipité

Les ions mercurique Hg^{2+} donnent avec les ions iodure I^- le précipité HgI_2 ($pK_s = 28$) et le complexe HgI_4^{2-} ($pK = 30$).

À 10 mL d'une solution contenant Hg^{2+} , $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, on ajoute une solution de KI, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Pour quel volume v_1 de KI observe-t-on le précipité orangé de HgI_2 ? Calculer alors les concentrations de toutes les espèces chimiques en solution? Pour quel volume v_2 de KI observe-t-on la disparition du précipité de HgI_2 ? Calculer la concentration de toutes les espèces chimiques.

- ◆ Lorsque HgI_2 commence à précipiter, on peut négliger la concentration du complexe, soit $[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. On calcule, d'après $K_s = [\text{Hg}^{2+}] [\text{I}^-]^2$:

$$[\text{I}^-] = 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}, \text{ soit } p\text{I} = 13.$$

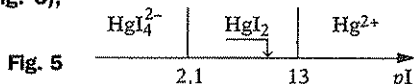
Le volume v_1 de KI ajouté est tel que ($v_1 \ll 10 \text{ mL}$):

$$[\text{I}^-] = \frac{1}{10} \frac{v_1}{10} = 10^{-13} \text{ soit } v_1 = 10^{-11} \text{ mL.}$$

On calcule la concentration du complexe:

$$[\text{HgI}_4^{2-}] = \frac{1}{K} [\text{Hg}^{2+}] [\text{I}^-]^4 = 10^{-24} \text{ mol L}^{-1} \text{ (hypothèse donc vérifiée).}$$

On peut commencer à tracer le D.P. (Fig. 5), l'axe étant gradué en $p\text{I} = -\log(\text{I}^-)$.



Lorsque le précipité va disparaître, nous faisons l'hypothèse que tout le mercure se trouve sous la forme de complexe:

$$[\text{HgI}_4^{2-}] = 10^{-2} \times \frac{10}{10 + v_2}, \text{ noté } c.$$

Si on appelle i la concentration à cet instant de l'iodure:

$$[\text{I}^-] = i = \frac{0,1 v_2}{10 + v_2} - 4 \frac{10^{-2} \times 10}{10 + v_2} = \frac{0,1 (v_2 - 4)}{10 + v_2}.$$

D'après $K_s = [\text{Hg}^{2+}] i^2$ et $K = \frac{[\text{HgI}_4^{2-}] i^4}{c}$, il vient en éliminant $[\text{Hg}^{2+}]$:

$$i^2 = \frac{K c}{K_s}, \text{ d'où l'équation en } v_2:$$

$$\left[\frac{0,1 (v_2 - 4)}{10 + v_2} \right]^2 = 10^{-2} \frac{0,1}{10 + v_2} \Rightarrow (v_2 - 4)^2 = 0,1 (10 + v_2).$$

$$v_2^2 - 8,1 v_2 + 15 = 0 \Rightarrow v_2 = 5,2 \text{ mL.}$$

On vérifie qu'on ne pouvait négliger la dilution (5,2 devant 10). Au moment de la disparition du précipité, les concentrations sont donc:

$$c = [\text{HgI}_4^{2-}] = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}; \quad i = [\text{I}^-] = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow p\text{I} = 2,1.$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{K_s}{i^2} = 1,5 \cdot 10^{-24} \text{ mol L}^{-1}.$$

9. Solubilité de CaCO_3 en présence de CO_2 gaz

a) Soit une solution aqueuse de CO_2 surmontée par CO_2 gazeux sous la pression de 1 bar. Calculer le pH.

b) Dans une telle solution, on dissout CaCO_3 jusqu'à saturation. On a toujours $P = 1$ bar. Calculer le pH et la solubilité du calcaire.

$pK_s = 8,3$ pour CaCO_3 et $[\text{CO}_2] = kP$, avec $k = 0,024 \text{ mol L}^{-1} \text{ bar}^{-1}$.

Pour CO_{2aq} : $pK_1 = 6,4$ et $pK_2 = 10,2$.

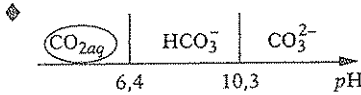


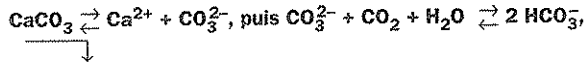
Fig. 6

a) CO_{2aq} est un *acide faible*, et par ailleurs $[\text{CO}_2] = 0,024 \text{ mol L}^{-1}$, sous 1 bar, quel que soit le pH.

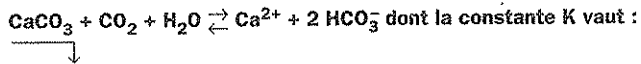
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_1 + pc) = 4,0.$$

(hypothèse vérifiée : Fig. 6).

b) Il se produit :



d'où la R.P. :



$$K = \frac{K_s K_1}{K_2} = 10^{-4,5}.$$

La solubilité s du calcaire s'écrit : $s = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{2}$ d'où :

$$K = \frac{4s^3}{[\text{CO}_2]}, \text{ ou } s = \left[\frac{K[\text{CO}_2]}{4} \right]^{1/3} = 5,75 \cdot 10^{-3} \rightarrow s = 5,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Le pH se calcule facilement : $\text{pH} = 6,4 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$ avec $[\text{HCO}_3^-] = 2s$ et $[\text{CO}_2] = 0,024 \text{ mol L}^{-1}$.

$$\text{pH} = 6,1.$$

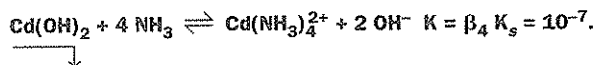
✶ • Solubilité et complexation

Quelle quantité n de NH_3 concentré faut-il ajouter à 1 L d'une solution contenant 10^{-3} mol de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ pour observer la disparition totale du précipité ?

Données : $\text{Cd}(\text{OH})_2$: $pK_s = 14$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$: $\log \beta_4 = 7$.

◆ Il s'agit de la *dissimulation d'un ion dans un complexe*.

En postulant que Cd^{2+} libre sera ultraminoritaire à l'équilibre, on peut utiliser la R.P. bilan :



Cette réaction étant peu avancée, il faudra un large excès de NH_3 . Si on appelle n la quantité ajoutée, on aura à l'équilibre ($V = 1\text{L}$) :

$$[\text{NH}_3] = n - 4 \cdot 10^{-3}, \quad [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 10^{-3}, \quad [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-3}.$$

On déduit n à la limite de disparition du précipité :

$$10^{-7} = \frac{10^{-3} (2 \cdot 10^{-3})^2}{(n - 4 \cdot 10^{-3})^4} \Rightarrow n = 0,451 \text{ mol.}$$

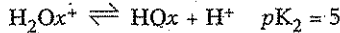
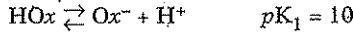
On vérifie : $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,3$ (domaine de NH_3), et

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \ll [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}].$$

INFLUENCE DU pH SUR LA SOLUBILITÉ

10. Solubilité de l'oxine

L'oxine (notée HOx) de formule $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ a un caractère amphotère :



De plus l'oxine est peu soluble dans l'eau : $\text{HOx} \rightleftharpoons \text{HOx}$, $pK_s = 3$. Définir la

solubilité s de l'oxine. Étudier et tracer $ps = f(\text{pH})$. Calculer le pH d'une solution aqueuse saturée en oxine.

♦ La solubilité s de l'oxine est égale à : $s = [\text{H}_2\text{Ox}^+] + [\text{HOx}] + [\text{Ox}^-]$.

$$K_1 = \frac{[\text{Ox}^-]h}{[\text{HOx}]}, \quad K_2 = \frac{[\text{HOx}]h}{[\text{H}_2\text{Ox}^+]}, \quad \text{soit } s = [\text{HOx}] \left(\frac{h}{K_2} + 1 + \frac{K_1}{h} \right).$$

En solution saturée, $[\text{HOx}] = K_s$ et : $s = K_s \left(\frac{h}{K_2} + 1 + \frac{K_1}{h} \right)$

s est la somme de trois termes dont l'un sera prédominant dans chaque domaine de pH. (Fig. 7).

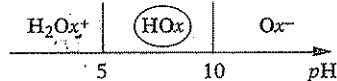


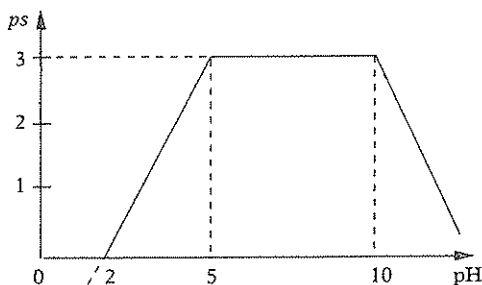
Fig. 7

- $\text{pH} \leq 5$: $s = [\text{H}_2\text{Ox}^+] = K_s \frac{h}{K_2} \Rightarrow ps = -2 + \text{pH}$ ($ps = 3$ pour $\text{pH} = 5$).
- $5 \leq \text{pH} \leq 10$: $s = [\text{HOx}] = K_s \Rightarrow ps = pK_s = 3$.
- $\text{pH} \geq 10$: $s = [\text{Ox}^-] = K_s \frac{K_1}{h} \Rightarrow ps = 13 - \text{pH}$ ($ps = 3$ pour $\text{pH} = 10$).

Le graphe (Fig. 8) montre que la solubilité est minimale pour $5 \leq \text{pH} \leq 10$. Rappelons que cette étude suppose que la solution est saturée.

HOx est un ampholyte : $2 \text{HOx} \leftrightarrow \text{H}_2\text{Ox}^+ + \text{Ox}^-$,

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 7,5.$$



On vérifie que OH^- est minoritaire devant Ox^- et H_2Ox^+ ($[\text{Ox}^-] = [\text{H}_2\text{Ox}^+] = 10^{-5,5}$ et $[\text{OH}^-] = 10^{-6,5}$).

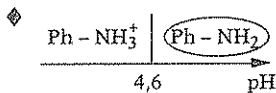
pH = 7,5.

Fig. 8

11. Solubilité de l'aniline

Le pK_B de l'aniline $\text{Ph}-\text{NH}_2$ vaut 9,4. L'aniline est peu soluble dans l'eau, soit $3,4 \text{ g L}^{-1}$. Étudier et tracer $ps = f(\text{pH})$, s étant la solubilité molaire.

$C = 12 \quad N = 14 \quad H = 1 \text{ g mol}^{-1}$.



La solubilité est définie par $s = [\text{PhNH}_3^+] + [\text{PhNH}_2] = [\text{BH}^+] + [\text{B}]$ en notant B la base aniline.

En solution saturée, B est majoritaire (Fig. 9, car le pH est basique donc $\gg 5,6$) soit

Fig. 9

$\text{B} \rightleftharpoons \text{B} \text{ et } s = K_s = 0,0366 \quad (s = \frac{m}{M} = \frac{3,4}{93} = 0,0366 \text{ mol L}^{-1})$

soit $pK_s = 1,44$.

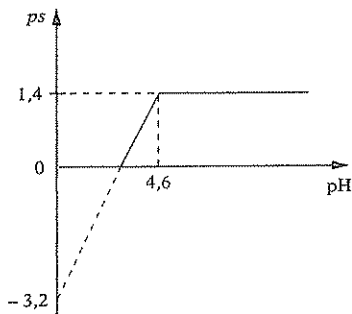
Pour le couple BH^+/B , $K_A = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]} = 10^{-4,6}$, d'où $s = [\text{B}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_A} \right)$.

Si la solution est saturée, $[\text{B}] = K_s$ et :

$$s = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_A} \right)$$

On envisage les deux cas :

- $\text{pH} \leq pK_A = 4,6$, $s = [\text{BH}^+] = K_s \frac{[\text{H}^+]}{K_A}$ et $ps = -3,2 + \text{pH} \quad \{1,4$
- $\text{pH} \geq pK_A = 4,6$, $s' = [\text{B}] = K_s$ et $ps = 1,4$.



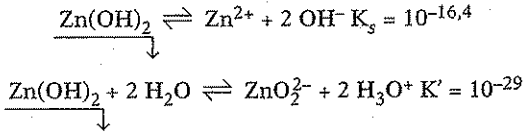
Le graphe $ps = f(\text{pH})$, ne présentant pas de difficulté, est donné en fig. 10. En solution saturée, le pH de l'aniline pure vaut pH = 8,6 (pH d'une base faible).

Remarque : l'aniline devient totalement soluble en milieu acide, et on est limité ensuite par l'approximation activité = concentration.

Fig. 10

• Influence du pH ; hydroxyde amphotère

L'hydroxyde de zinc participe aux deux équilibres :



a) Exprimer la solubilité s de l'hydroxyde en fonction de $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Quel pH conduit à s minimale ?

b) On part d'une solution $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ à pH 0, et on ajoute progressivement NaOH concentrée. Tracer la courbe $ps = f(\text{pH})$.

◆ a) Lorsque le précipité existe, on peut écrire :

$$s = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnO}_2^{2-}]$$

soit d'après

$$K_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = [\text{Zn}^{2+}] \frac{K_e^2}{h^2} \quad \text{et} \quad K' = [\text{ZnO}_2^{2-}]h^2$$

$$s = \frac{K_s}{K_e^2} h^2 + \frac{K'}{h^2} = 10^{11,6} h^2 + \frac{10^{-29}}{h^2}$$

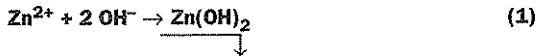
• La solubilité est minimale si $\frac{ds}{dpH} = 0 \Leftrightarrow \frac{ds}{dh} = 0$.

$$2 \cdot 10^{11,6} h - 2 \frac{10^{-29}}{h^3} = 0 \Rightarrow \text{pH}_m = 10,15 \approx 10,2$$

On obtient alors : $s_m = 4,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

b) Nous allons établir le D.P. des diverses espèces.

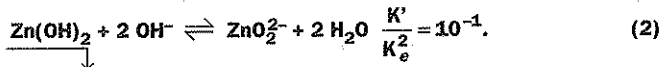
• Apparition du précipité Zn(OH)_2 selon :



À la limite : $[\text{Zn}^{2+}] = 0,1 = \frac{K_s}{\alpha_1^2} \Rightarrow \alpha_1 = 10^{-7,7}$,

$$\text{pH}_1 = 6,3.$$

• Disparition du précipité en milieu basique selon :



À la limite : $[\text{ZnO}_2^{2-}] = 0,1 = \frac{K'}{h_2^2} \Rightarrow h_2 = 10^{-14}$,

$$\text{pH}_2 = 14.$$

• Domaine d'existence du précipité : $6,3 \leq \text{pH} \leq 14$.

Dans ce cas : $s = 10^{11,6} h^2 + \frac{10^{-29}}{h^2}$.

Zn^{2+} est prédominant si $10^{-11,6} h^2 \leq \frac{10^{-29}}{h^2}$ soit $pH \leq 10,15$.

D'où les D.P. : Fig. 11.

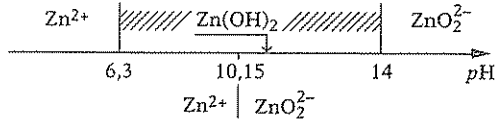
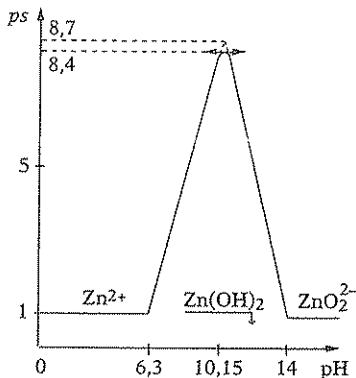


Fig. 11

On peut alors exprimer aisément ps selon le pH :

- $pH \leq 6,3$ $s = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow ps = 1$;
- $6,3 \leq pH \leq 10,15$ $s \approx 10^{-11,6} h^2 \Rightarrow ps = -11,6 + 2 pH \begin{cases} 1 \\ 8,7 \end{cases}$
- $10,15 \leq pH \leq 14$ $s \approx \frac{10^{-29}}{h^2} \Rightarrow ps = 29 - 2 pH \begin{cases} 1 \\ 8,7 \end{cases}$
- $pH \geq 14$ $s = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow ps = 1$.



Correction pour $pH = 10,15$: c'est là que l'on commet l'erreur maximale en négligeant Zn^{2+} devant ZnO_2^{2-} ou réciproquement.

En fait $pH_m = 10,15 \rightarrow ps_m = 8,4$ (au lieu de $ps = 8,7$).

D'où le graphe : Fig. 12.

DOSAGE PAR PRÉCIPITATION

12. Formation de deux précipités

Soit 10 mL d'une solution aqueuse de $BaCl_2$, $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ et $CaCl_2$, $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. On ajoute progressivement une solution de Na_2SO_4 , $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Pour quels volumes de Na_2SO_4 observe-t-on la formation des précipités $BaSO_4$ et $CaSO_4$. Étudier et tracer $pSO_4 = -\log [SO_4^{2-}] = f(v)$, v étant le volume de Na_2SO_4 ajouté.

On donne $pK_s = 9,9$ pour $BaSO_4$ et $pK_s = 4,6$ pour $CaSO_4$.

◆ Faisons apparaître les D.P. en négligeant la dilution dans un premier temps (Fig. 13) :

$$\text{pour } \underline{\text{BaSO}_4}, [\text{Ba}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{10^{-9,9}}{0,1} \rightarrow \underline{p\text{SO}_4 = 8,9.}$$

Le calcul est le même pour l'autre précipité.

• Les D.P. montrent que BaSO_4 précipite le premier : si v_1 est le volume ajouté, on a :

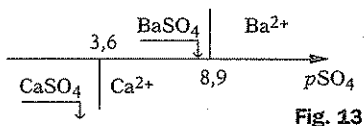


Fig. 13

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-8,9} = 0,1 \frac{v_1}{10}, \text{ car } v_1 \ll 10 \text{ mL} \rightarrow \underline{v_1 = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ mL.}}$$

La précipitation a donc lieu dès la première goutte de Na_2SO_4 ajouté.

• Lorsque CaSO_4 va précipiter, $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3,6} \text{ mol L}^{-1}$ donc $[\text{Ba}^{2+}] = 10^{-6,3} \text{ mol L}^{-1}$ et tous les ions Ba^{2+} ont été précipités ce qui nécessite un volume $v_2 = 10 \text{ ml}$ de Na_2SO_4 .

Posons $x = \frac{v}{10}$. Nous tenons compte désormais de la dilution.

• $x = 0$: $p\text{SO}_4$ n'est pas défini.

• $0 < x < 1$: R.P. : $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$

$$c(1-x)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_{s_1}}{c(1-x)} \text{ avec } c = 0,1 \cdot \frac{10}{10+v}$$

$$\underline{p\text{SO}_4 = pK_{s_1} - pc + \log(1-x).}$$

• $x = 1$: $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ba}^{2+}]$ et $p\text{SO}_4 = \frac{1}{2} pK_{s_1} = 5,0$. Ce résultat n'est valable que

si CaSO_4 n'a pas encore précipité. Or la précipitation de CaSO_4 va se faire pour

$x \simeq 1$, donc avec : $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{20} \text{ mol L}^{-1}$ et $p\text{SO}_4 = 3,3$. La précipitation de CaSO_4

a lieu après la première équivalence.

Pour $x > 1$, toujours dans l'hypothèse où CaSO_4 ne précipite pas, il y a un excès de

SO_4^{2-} , $[\text{SO}_4^{2-}] = c(x-1)$ et $p\text{SO}_4 = pc - \log(x-1)$ avec $c \simeq \frac{1}{20}$ soit :

$p\text{SO}_4 = 1,3 - \log(x-1)$. Lorsque CaSO_4 va précipiter, on a :

$p\text{SO}_4 = 3,3 = 1,3 - \log(x-1)$, soit : $x = 1,01$. CaSO_4 précipite 1 % après le premier point équivalent ($v_2 = 10,1 \text{ mL}$).

• $1,01 \leq x < 2$: R.P. : $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaSO}_4$

$$c(1-x')$$

$$x' = 1 - x$$

$$\underline{p\text{SO}_4 = pK_{s_2} - pc + \log(2-x)}$$

• $x = 2$: $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] \Rightarrow p\text{SO}_4 = \frac{1}{2} pK_{s_2} = 2,3$.

• $x > 2$: il y a un excès de SO_4^{2-} : $p\text{SO}_4 = pc - \log(x-2)$.

On peut tracer le graphe $p\text{SO}_4 = f(x)$ (Fig. 14).

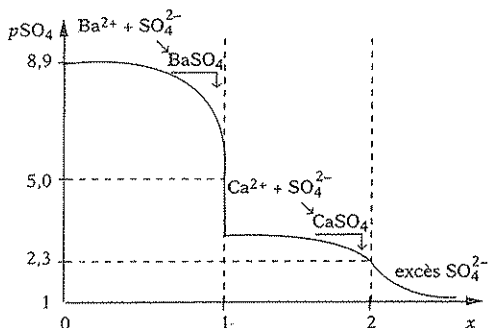
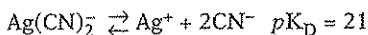


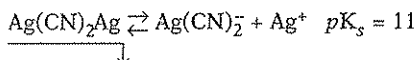
Fig. 14

13. Précipité et complexe

Les ions Ag^+ se complexent avec les ions cyanure CN^- :



On peut observer également le précipité de cyanure d'argent :

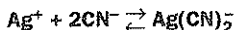


On ajoute à 100 mL de KCN, $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, une solution de AgNO_3 , 10 mol L^{-1} (on ne tiendra pas compte de la variation de volume).

Étudier et tracer $p\text{Ag} = f(v)$, v étant le volume de AgNO_3 ajouté.

À la place de v , on pourra utiliser le paramètre x à condition de bien le définir.

♦ On va d'abord observer la réaction de complexation (hypothèse).



La solution contenant 10 mmol de CN^- , il faut 5 mmol de AgNO_3 soit 0,5 mL.

◦ $0 < v < v_1 = 0,5 \text{ mL}$: faisons un bilan sur la réaction de complexation considérée comme totale.

	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$		\rightarrow	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$
(mmol)	10v	10		0
		10 - 20v		10v

d'où :

$$[\text{CN}^-] = \frac{10 - 20v}{100} = 0,1 - 0,2v \quad \left[\text{Ag}(\text{CN})_2^- \right] = \frac{10v}{100} = 0,1v$$

À partir de l'expression de K_D , on établit :

$$p\text{Ag} = 21 + \log \frac{(0,1 - 0,2v)^2}{0,1v}$$

◦ $v = 0,5 \text{ mL}$: $[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{CN}^-]}{2}$ et $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$,

On calcule $pAg = 7,6$.

Calculons le quotient de la réaction de précipitation :

$Q = [Ag(CN)_2^-] [Ag^+] = 0,05 \times 10^{-7,6} = 1,26 \cdot 10^{-9} > K_s$, donc la réaction de précipitation a eu lieu : calculons le volume v'_1 correspondant. Si celle-ci se produit pour v'_1 voisin de 0,5 mL, le complexe est totalement formé soit $[Ag(CN)_2^-] \approx 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ et :

$$K_s = 0,05 [Ag^+] \rightarrow pAg = 9,7.$$

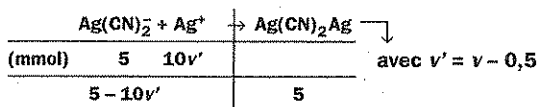
Comme $v'_1 < 0,5 \text{ mL}$, on peut utiliser l'expression précédente de pAg :

$$pAg = 9,7 = 21 + \log \frac{(0,1 - 0,2 v'_1)^2}{0,1 v'_1} \rightarrow \frac{(0,1 - 0,2 v'_1)^2}{0,1 v'_1} = 5 \cdot 10^{-12}$$

et $v'_1 \approx 0,5 \text{ mL} = v_1$.

En fait la précipitation intervient à la 1^{re} équivalence : la formation du précipité permet donc de détecter cette équivalence.

• $0,5 < v < 1 \text{ mL}$: on observe donc la réaction de précipitation :



$$[Ag(CN)_2^-] = \frac{5 - 10 v'}{100} = \frac{1 - v}{10} \rightarrow [Ag^+] = \frac{K_s}{[Ag(CN)_2^-]} = \frac{10^{-10}}{1 - v}$$

$$pAg = 10 + \log(1 - v)$$

• $v = 1 \text{ mL}$: $[Ag^+] = [Ag(CN)_2^-] = \sqrt{K_s}$ et $pAg = 5,5$.

• $v > 1 \text{ mL}$: excès de Ag^+ : $[Ag^+] = \frac{10(v-1)}{100} = \frac{v-1}{10}$ et

$$pAg = 1 - \log(v - 1)$$

Si $v = 2 \text{ mL}$, $pAg = 1$.

On trace (Fig. 15) le graphe correspondant.

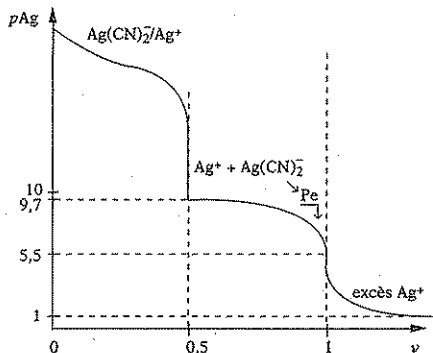


Fig. 15

• Titrage pHmétrique de l'ion Mg^{2+} Courbe simulée par ordinateur

Soit $MgCl_2$ $c_o = 10^{-2}$ mol L^{-1} , $v_o = 100$ mL plus quelques gouttes d'acide nitrique concentré de telle sorte que $[H_3O^+]_0 = c_o = 10^{-2}$ mol L^{-1} .

On réalise la simulation du titrage du mélange par de la soude concentrée $c = 1$ mol L^{-1} , v . On obtient la courbe de titrage $pH = f(v)$ ci-contre : Fig. 16.

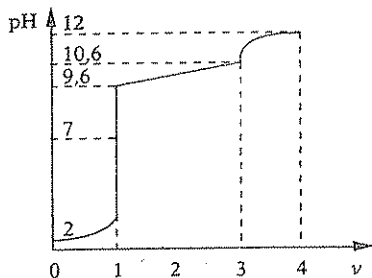


Fig. 16

a) Interpréter les trois portions successives de cette courbe.

b) Établir les expressions de $pH = f(v)$ pour :

$v = 0$, $0 < v < 1$, $1 < v < 3$, $v > 3$ mL.

Donnée : $pK_s(Mg(OH)_2) = 10,8$.

◆ a) La courbe simulée permet de reconnaître :

• Une première portion correspondant au titrage de l'acide fort H_3O^+ par la base forte OH^- avec un fort saut de pH ;

• Une seconde portion correspondant au titrage de Mg^{2+} conduisant au précipité $Mg(OH)_2$, le pH variant peu (sorte de palier) ;

• Une troisième portion due au couple H_2O/OH^- en excès.

b) • $v = 0$: H_3O^+ impose le pH, soit $pH = pc_o = 2$.

• $0 < v < 1$ mL : $H_3O^+ + OH^- \xrightarrow{\text{totale}} 2 H_2O$.

Ici encore le pH est imposé par les H_3O^+ en excès :

$$[H_3O^+] = \frac{c_o v_o - c v}{v_o + v} \approx c_o - c \frac{v}{v_o} = c_o (1 - v)$$

$$pH = 2 - \log(1 - v).$$

Remarque : v se confond avec $x = \frac{v}{v_e}$ car $v_e = 1$ mL.

• $1 < v < 3$ mL : $Mg^{2+} + 2 OH^- \rightarrow Mg(OH)_2$

Dès que la 1^{re} équivalence est atteinte, vu le fort saut de pH, le précipité apparaît.

$$[Mg^{2+}] \approx c_o \Rightarrow \sigma^2 = \frac{K_s}{c_o} = 10^{-8,8} \Rightarrow pH = 9,6.$$

Le pH est alors fixé par le K_s :

$$[Mg^{2+}]_{\text{excès}} = \frac{c_o v_o - \frac{1}{2} c (v - v_{e1})}{v + v_o} \approx c_o \left[1 - \frac{v-1}{2} \right] = \frac{c_o}{2} (3 - v)$$

$$\text{et } o^2 = \frac{2K_s}{c_o(3-v)} \Rightarrow \text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(pK_s) - \frac{1}{2} \log \frac{c_o}{2}(3-v)$$

$$\text{pH} = 9,75 - \frac{1}{2} \log(3-v).$$

• Pour $v = 3$ mL, on est à l'équivalence de la 2^{nde} RP,

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{OH}^-]}{2} \rightarrow K_s = \left(\frac{o}{2}\right) o^2 = \frac{o^3}{3}$$

$$p\text{OH} = \frac{1}{3}(pK_s - \log 3) = 3,4 \rightarrow \text{pH} = 10,6.$$

Nous sommes à la fin du palier.

• $v > 3$ mL : on retrouve l'allure classique due à l'excès de OH^- .

$$[\text{OH}^-] = \frac{c v - 3 c_o v_o}{v_o + v} \simeq c_o (v - 3)$$

$$\text{pH} = 14 - p c_o + \log(v - 3) = 12 + \log(v - 3).$$

Pour $v = 4$ mL, on obtient pH = 12.

Ainsi est explicitée la totalité de la courbe simulée.

PROBLÈMES DE SYNTHÈSE (Apport informatique)

Se reporter chapitre 29, problèmes IV et V.

Domaines de prédominance

*Les réactions acidobasiques
Les réactions de précipitation
Les réactions de complexation*

a

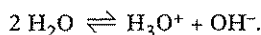
ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Les réactions acidobasiques

• **Rappels :**

- produit ionique de l'eau,

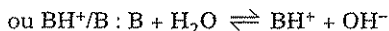
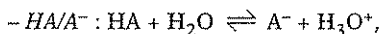
$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \text{pour}$$



- définition du pH :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \rightarrow h = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ en mol L}^{-1}$$

• **Couple acidobasique :**



- eau, ampholyte : couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

• **Étude quantitative :**



K_A , constante d'acidité

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = K(\text{T})$$

- cas de l'eau : $\text{p}K_A = 0 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$,

$pK_A = 14 \rightarrow H_2O/OH^-$.

- nivellement par l'eau $\rightarrow H_3O^+$ (acides forts) et $\rightarrow OH^-$ (bases fortes).

• Domaines de prédominance :

- couple HA/A^- (Fig. 1) : $pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$; HA est majoritaire

devant A^- si $[HA] \geq 10[A^-] \rightarrow pH \leq pK_A - 1$.

- polyacides (Fig. 2).

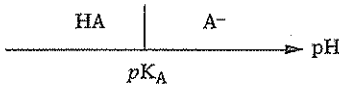


Fig. 1

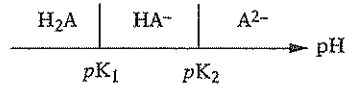


Fig. 2

2. Les réactions de complexation

• Étude quantitative :

- complexe $C \rightleftharpoons A + L \rightarrow K = \frac{[A][L]}{[C]} = K_D$, constante de dissociation.

- complexes successifs : si $AL_n \rightarrow$ couples AL_n/AL_{n-1} (pK_n), AL_{n-1}/AL_{n-2} (pK_{n-1}), ..., AL/A (pK_1).

Si $A + nL \rightleftharpoons AL_n$, $\beta_n = \frac{[AL_n]}{[A][L]^n} = \frac{1}{K_1 K_2 \dots K_n}$,

β_n : constante globale de stabilité, et $K_i = \frac{[AL_{i-1}][L]}{[AL_i]}$: constante de dissociation successive.

• Domaines de prédominance :

- couple C/A (Fig. 3) : $pL = pK_D + \log \frac{[C]}{[A]}$

- couples successifs (Fig. 4).

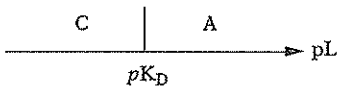


Fig. 3

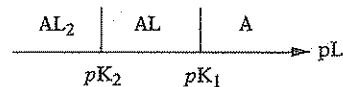


Fig. 4

3. Les réactions de précipitation

• Étude quantitative :

- loi d'action de masse : si $Ag_3PO_4 \rightleftharpoons 3Ag^+ + PO_4^{3-}$

$K_s = [Ag^+]^3 [PO_4^{3-}]$

K_s produit de solubilité ($K_s = K_s(T)$) vérifié que pour solution saturée.

- condition de précipitation : pour Ag_3PO_4 , $Q = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] \geq K_s$

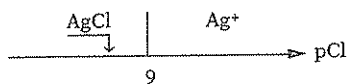


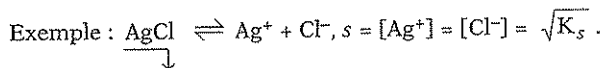
Fig. 5

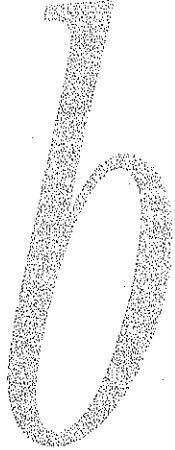
• Domaines de prédominance : pour AgCl , $pK_s = 10$, nécessité de se

donner une concentration, par exemple $[\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 5).

• Solubilité

Solubilité molaire volumique s d'un solide = quantité de ce solide que l'on peut dissoudre dans un litre de solution.





BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• Les réactions acidobasiques

1. L'expression du produit ionique $K_2 = [H_3O^+][OH^-]$ n'est applicable qu'à l'eau pure.

.....

2. L'acide chlorhydrique HCl est un acide fort, donc HCl n'existe pas en solution aqueuse.

.....

3. L'acide borique HBO₂ ($pK_A = 9,2$) n'est prédominant qu'en milieu acide.

.....

4. L'ion HCO₃⁻ ($pK_1 = 6,4$ pour H₂CO₃/HCO₃⁻ et $pK_2 = 10,3$ pour HCO₃⁻/CO₃²⁻) est majoritaire à pH = 7,5.

.....

• Les réactions de complexation

5. L'analogue d'un complexe est une base.

.....

6. L'accepteur de ligand est prédominant pour les grandes valeurs de pL.

.....

7. La constante globale de stabilité est le produit des constantes de dissociation.

° Les réactions de précipitation

8. L'expression du produit de solubilité ne fait pas intervenir le solide.

9. On peut définir de deux façons différentes les D.P.

10. On ne peut utiliser l'expression de K_s que si le quotient Q de la réaction vérifie $Q < K_s$.

► Réponses

1. *Non*, cette relation est valable pour toute solution aqueuse, quels que soient les solutés : elle caractérise le solvant.

2. *Oui*, par suite du nivellement on obtient $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, H_3O^+ étant l'acide le plus fort dans l'eau.

3. *Non*, car l'acide est prédominant pour $\text{pH} < \text{p}K_A = 9,2$: il existe donc en milieu légèrement basique ($7 < \text{pH} < 9,2$).

4. *Oui*, car son domaine de majorité s'étend de $\text{p}K_1 + 1 = 7,4$ à $\text{p}K_2 - 1 = 9,3$ (Fig. 6).

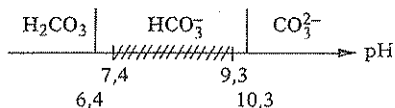


Fig. 6

5. *Non*, car un complexe est un *donneur* de ligand et une base un *accepteur* de proton.

6. *Oui*, d'après les D.P. (Fig. 7).

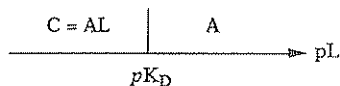


Fig. 7

7. *Non*, c'est l'inverse

$$\beta_n = \frac{1}{K_1 K_2 \dots K_n}$$

8. *Oui*, car dans K_s interviennent seulement les ions provenant de la dissolution du solide.

9. *Oui*, selon la nature de la particule échangée (Fig. 8). Cas de AgCl :

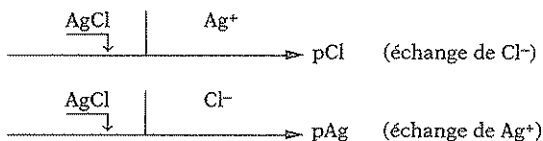
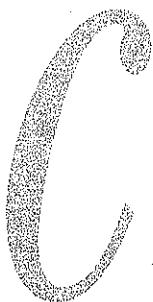


Fig. 8

10. *Non*, car la condition de précipitation, et donc d'utilisation de K_s , est $Q \geq K_s$.



EXERCICES ET PROBLÈMES

L'étudiant d'option MP, PT, PSI se reportera plus particulièrement aux exercices suivants :

RÉACTIONS ACIDOBASIQUES

Chapitre 21 : exercices 3, 4, 5, 7, 8 et 9.

RÉACTIONS DE COMPLEXATION

Chapitre 24 : exercices 1, 2, 3 et 8.

RÉACTIONS DE PRÉCIPITATION

Chapitre 25 : exercices 1, 2, 6 et 8.

PROBLÈMES DE SYNTHÈSE (Apport informatique & T.P.)

Chapitre 29 : problèmes I à V.

L'oxydoréduction : formule de Nernst

a

Couples rédox

Les nombres d'oxydation

Potentiel d'électrode

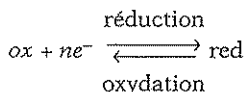
Piles électrochimiques

Échelle des potentiels d'électrode

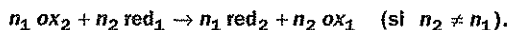
ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Couples rédox

• Définition :



– Réaction rédox : si $(\text{ox}_2)/\text{red}_2$ et $\text{ox}_1/(\text{red}_1)$ (ox_2 oxyde red_1) :



2. Les nombres d'oxydation

• Définitions :

– ions simples : $n.o.$ = charge.

– molécules et ions complexes : $n.o.$ = charge fictive de l'atome après attribution du doublet liant à l'élément le plus électronégatif.

$$\Sigma n.o. = q$$

avec $n.o.(O) = -II$ et $n.o.(H) = +I$,
 q = charge de l'ion complexe ($q = 0$ si molécule).

● **Rédox et n.o. :**

- oxydant → substance dont n.o. peut ↓.
- réducteur → substance dont n.o. peut ↑.
- n.o. et structure électronique de l'atome : pour H, n.o. varie de - I(H⁻) à + I(H⁺).

● **Utilisation des n.o. pour équilibrer les réactions rédox**

- demi-équation rédox en 3 étapes :
 - bilan rédox : nombre d'e⁻ = -Δ(n.o.),
 - bilan de charges (H⁺ ou OH⁻),
 - bilan de matière (conservation des éléments).
- réaction rédox directe.

3. Potentiel d'électrode

● **Différents types d'électrode :**

- métallique (ou 1^{re} espèce) : Ag/Ag⁺,
- deuxième espèce : Ag₂/AgCl/Cl⁻.
↓
- rédox ou 3^e espèce : Pt/Fe³⁺, Fe²⁺.

● **Formule de Nernst :**

- pour α ox + ne⁻ ⇌ β red,

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}^{\alpha}}{a_{red}^{\beta}}$$

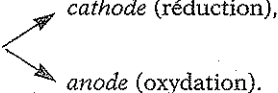
soit $E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{ox}^{\alpha}}{a_{red}^{\beta}}$, à 25 °C.

- **électrode de référence**

- ESH : E^o = 0,00 V pour H⁺/H₂g.
- ECS : E_{ECS} = 0,25 V pour Hg₂/Hg₂Cl₂/KCl_{saturé}.
↓

4. Piles électrochimiques

● **Réalisation :**

Association de 2 électrodes 

● **Force électromotrice :**

- différence des potentiels d'électrode :

$$E = E_2 - E_1$$

- liée à l'équation chimique bilan :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln Q$$

, Q quotient de la réaction rédox.
 $n_1 n_2$: nombre d' e^- échangés.

• **Étude thermodynamique** : à l'équilibre, $E = 0$ et :

$$Q_e = K \rightarrow \ln K = n_1 n_2 \frac{FE^{\circ}}{RT}, \text{ ou}$$

$$\log K = \frac{n_1 n_2 E^{\circ}}{0,06}$$

à 25 °C.

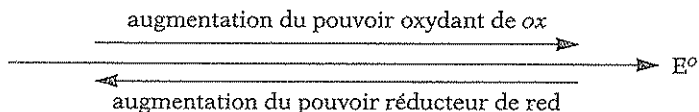
• **Mesure du pH** :

- *électrode à hydrogène* : $E = -0,06 \text{ pH}$ ($P_{H_2} = 1 \text{ bar}$),

- *électrode de verre* : $E = A + 0,06 \text{ pH}$ → étalonnage.

5. Échelle des potentiels d'électrode

Classement des différents couples sur un axe gradué en E° :



b

BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• **Couples rédox**

1. $\text{Cu}^{2+}/\text{CuO}$ est un couple rédox.

.....

2. $\text{H}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{H}_2$ est une réaction rédox.

.....

• **Les nombres d'oxydation**

3. Le béryllium Be ($Z = 4$) a le *n.o.* minimal égal à - VI.

.....

4. Dans SO_2 et SO_3^{2-} le soufre a le même nombre d'oxydation.

.....

5. La réaction $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ est une réaction d'oxydoréduction.

.....

• **Potentiel d'électrode**

6. Il y a toujours une discontinuité de potentiel entre un métal et la solution ionique dans laquelle il plonge sauf pour l'ESH car $E^\circ = 0,00 \text{ V}$.

.....

7. Le potentiel d'une électrode au calomel augmente avec $[\text{Cl}^-]$.

° Piles électrochimiques

8. Dans une pile, la borne positive est l'anode.

9. Dans une pile, la f.e.m. tend vers 0 car les potentiels d'électrode tendent vers 0.

° Échelle des potentiels d'électrode

10. Pour Ag^+/Ag_s , $E_1^0 = 0,80 \text{ V}$ alors que pour AgCl/Ag_s , $E_2^0 = 0,22 \text{ V}$ donc l'argent est plus réducteur dans le deuxième couple.

▷ Réponses

1. Non, car il s'agit de deux composés du Cu(II) .

2. Oui, car on peut écrire : $\text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$ (H^+ oxydant) et $\text{H}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + e^-$ (H^- réducteur) : c'est bien une réaction d'échange électronique.

3. Non, car le béryllium $\text{Be} : 1s^2 - 2s^2$ est un métal et ne peut perdre que ses deux e^- externes $\rightarrow \text{Be}^{2+}$ soit $n.o. = \text{II}$.

4. Oui, il s'agit du $n.o. = \text{IV}$.

5. Oui, car dans $\text{H}-\text{I}$, $n.o.(\text{I}) = -\text{I}$ et $n.o.(\text{H}) = +\text{I}$ et l'on retrouve I_2 ($n.o. = 0$) et H_2 ($n.o. = 0$).

6. Non, cette discontinuité liée à la double couche existe toujours et n'a rien à voir avec le choix de la convention pour l'ESH.

7. Non, car pour $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_1 + \text{Cl}^-$ la formule de Nernst donne

$$E = E^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]} = E^0 - 0,06 \log [\text{Cl}^-] : \text{si } [\text{Cl}^-] \nearrow, \text{ alors } E \searrow.$$

8. Non, car à la borne + arrivent les e^- par le circuit extérieur ; il y a donc réduction \rightarrow cathode.

9. Non, $E \rightarrow 0$ mais parce que $E_2 - E_1 \rightarrow 0$ donc $E_2 \rightarrow E_1$, E_1 et E_2 ayant des valeurs non nulles.

10. Oui, le pouvoir réducteur de l'argent étant d'autant plus grand que le potentiel est plus faible.

EXERCICES ET PROBLÈMES

COUPLES RÉDOX

1. Recherche de couples rédox

On observe la réaction rédox $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$. Quels sont les deux couples rédox mis en jeu ? Déterminer les nombres d'oxydation des différents atomes.

♦ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est l'oxydant du couple $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ et I^- le réducteur du couple I_2/I^- .

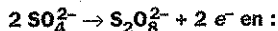
Pour I_2/I^- : $n.o.(\text{I}_2) = 0$ et $n.o.(\text{I}^-) = -1$.

Pour le 2^e couple (celui de l'oxydant) appliquons la règle $\sum n.o. = q$:

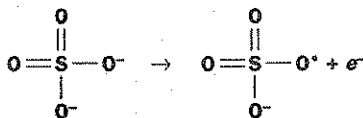
$-\text{SO}_4^{2-}$: $x + 4(-\text{II}) = -2 \rightarrow x = \text{VI}$, en attribuant $-\text{II}$ à l'oxygène.

$-\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$: $2x + 8(-\text{II}) = -2 \rightarrow x = \text{VII}$: or cette valeur est *incorrecte* car le soufre (colonne 16) possède 6 e^- sur sa couche externe et ne peut avoir un *n.o.* supérieur à VI. On n'a donc pas le droit d'utiliser cette règle.

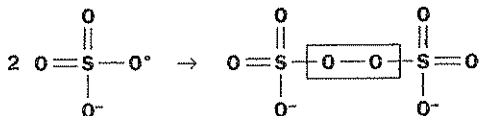
Essayons de décomposer la demi-réaction :



Avec les formules de Lewis on a :



un oxygène cédant un e^- pour donner un radical libre qui va ensuite se dimériser :



On voit apparaître le groupement *peroxo* —O—O— correspondant au *n.o.* = - I pour ces deux oxygènes, les autres oxygènes conservant le *n.o.* de - II et le soufre de + VI : dans le couple $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$, ce sont les éléments oxygène et non soufre qui participent à l'oxydoréduction.

2. Équation rédox en chimie organique

Soit les deux couples rédox aldéhyde/alcool : $\text{HCHO}/\text{CH}_3\text{OH}$ et $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

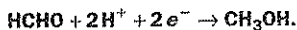
a) Écrire les demi-équations rédox sans utiliser les nombres d'oxydation.

b) Relier le bilan électronique de ces réactions aux nombres d'oxydation du carbone fonctionnel. Pour cela, on remplacera tout groupement alkyle par un atome d'hydrogène.

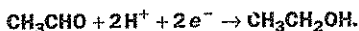
- ◆ a) Soit le couple $\text{HCHO}/\text{CH}_3\text{OH}$, HCHO étant l'oxydant : $\text{HCHO} + ne^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$, l'oxydant fixant des e^- .

Le bilan de charge se fait en mettant autant de H^+ que d' e^- : $\text{HCHO} + n\text{H}^+ + ne^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$.

La conservation des éléments H, O entraîne $n = 2$, d'où :



De même :



b) Dans HCHO , on calcule x , le *n.o.* du carbone :

$$x + 2(\text{I}) - \text{II} = 0 \rightarrow x = 0.$$

Dans CH_3OH : $x + 4(\text{I}) - \text{II} = 0 \rightarrow x = - \text{II}$.

Le *n.o.* du carbone passe de 0, dans HCHO à - II ce qui nécessite 2 e^- :



Il se trouve que le *bilan de matière* est réalisé.

L'autre couple, $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, se ramène à $\text{HCHO}/\text{CH}_3\text{OH}$ du fait du remplacement du groupement méthyle par l'hydrogène.

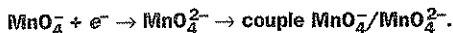
3. Obtention de l'ion manganate

- ◆ En milieu basique, une solution violette de permanganate, MnO_4^- est transformée en une solution verte de manganate, MnO_4^{2-} . Que s'est-il passé ? Quels sont les couples rédox mis en jeu ?

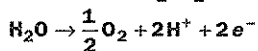
- ◆ Dans l'ion *permanganate* MnO_4^- , $x + 4(-\text{II}) = -1 \rightarrow x = \text{VII}$.

Dans l'ion *manganate* MnO_4^{2-} , $x + 4(-\text{II}) = -2 \rightarrow x = \text{VI}$.

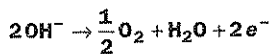
Il y a donc *réduction* de MnO_4^- en MnO_4^{2-} :



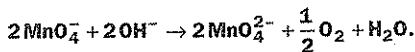
Le réducteur ne peut être que l'eau, couple O_2/H_2O c'est-à-dire que :



soit en milieu basique :



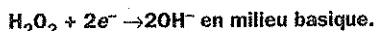
Le bilan rédox s'écrit :



4. Formation d'un percomposé

En milieu basique le Cr(III), sous forme de $Cr(OH)_4^-$, est oxydé par l'eau oxygénée H_2O_2 en une espèce bleue de formule CrO_5^{2-} (le nombre d'oxydation maximal du chrome est de VI). Interpréter cette réaction.

◆ H_2O_2 est un oxydant dans le couple H_2O_2/H_2O :

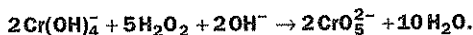


Si on utilise la règle $\sum n.o. = q$ pour calculer le n.o. du Cr, avec -II pour O, on trouve $x = 8$ ce qui est impossible. Il faut donc admettre que CrO_5^{2-} est un percomposé (enchaînement —O—O— avec n.o. = -I pour l'oxygène).

À partir de l'ion CrO_4^{2-} de formule $O \begin{array}{c} || \\ \text{Cr} \\ | \\ O^- \end{array} - O^-$, on déduit l'ion CrO_5^{2-} :



+ 2(-I) = -2), d'où : $Cr(OH)_4^- + 6OH^- \rightarrow CrO_5^{2-} + 5H_2O + 5e^-$.



FORMULE DE NERNST

5. Calcul d'un potentiel standard

On donne $E^\circ = 0,56$ V pour le couple MnO_4^-/MnO_4^{2-} et $E^\circ = 1,51$ V pour MnO_4^-/Mn^{2+} . Calculer le potentiel standard du couple MnO_4^{2-}/Mn^{2+} .

◆ Classons les 3 composés du manganèse selon leur n.o. : Fig. 1.

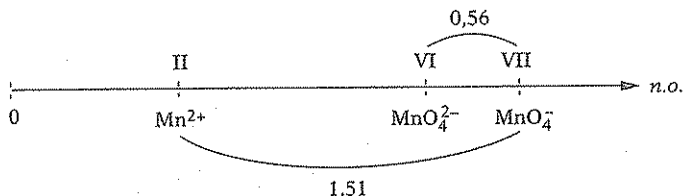


Fig. 1

Sur ce schéma, on voit apparaître la relation :

$$(7 - 2) E^{\circ}(\text{VII/II}) = (6 - 2) E^{\circ}(\text{VI/II}) + E^{\circ}(\text{VII/VI}).$$

On calcule :

$$E^{\circ}(\text{VI/II}) = \frac{5 \times 1,51 - 0,56}{4} = 1,75 \text{ V} \rightarrow E^{\circ}(\text{MnO}_4^{2-}/\text{Mn}^{2+}) = 1,75 \text{ V}.$$

6. Influence d'une concentration sur le potentiel

Une électrode d'argent ($E^{\circ} = 0,80 \text{ V}$ pour le couple Ag^+/Ag_s) plonge dans une solution de AgNO_3 à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Calculer le potentiel E de cette électrode. La solution est diluée 1 000 fois, que devient le potentiel ?

◆ Pour le couple Ag^+/Ag , soit $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$, la formule de Nernst s'écrit :

$$E = 0,80 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

Avec $[\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \rightarrow E = 0,74 \text{ V}.$

Avec $[\text{Ag}^+] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow E = 0,56 \text{ V}.$

7. Potentiel d'une électrode à hydrogène

Calculer le potentiel d'une électrode à hydrogène dans les conditions suivantes : $t = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4$ et $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$.

◆ Pour le couple H^+/H_2 , soit $2 \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$, la formule de Nernst s'écrit :

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{h^2}{P_{\text{H}_2}} \quad \text{car } E^{\circ} = 0,00 \text{ V (ESH)}.$$

$$T = 323 \text{ K} \rightarrow E = \frac{0,064}{2} \log \frac{h^2}{P_{\text{H}_2}} = 0,032[-2\text{pH} - \log P_{\text{H}_2}].$$

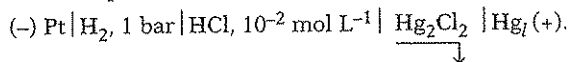
Avec les données $\text{pH} = 4$ et $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, on calcule :

$$E = -0,288 \text{ V}.$$

PILES ÉLECTROCHIMIQUES

8. Calcul du potentiel standard de l'E.C.

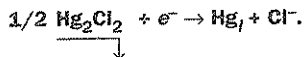
On réalise, à $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, la pile suivante :



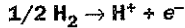
On mesure $E = 510 \text{ mV}$. En déduire le E° du couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}_l$.

Écrire la réaction qui se produit lorsque cette pile débite.

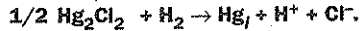
◆ À l'électrode positive (la cathode) se produit la réduction :



À l'électrode négative (l'anode) se produit l'oxydation :



Lorsque la pile débite, la réaction qui a lieu est :



La f.e.m. de la pile est $E = E_+ - E_-$ avec :

$$E_+ = E^\circ - 0,06 \log[\text{Cl}^-] \text{ et } E_- = -0,06 \text{ pH}$$

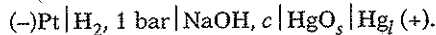
d'où : $E = E^\circ - 0,06 \log[\text{Cl}^-] + 0,06 \text{ pH}$, avec $\text{pH} = 2$ et $[\text{Cl}^-] = 10^{-2}$,

soit $E = E^\circ + 0,12 = 0,510$.

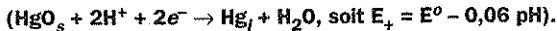
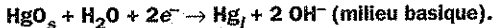
$$\underline{E^\circ = 0,39 \text{ V.}}$$

9. Pile au mercure

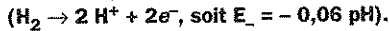
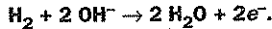
Soit la pile :



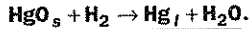
- Écrire les réactions aux électrodes et la réaction globale.
 - Montrer que la f.e.m. de cette pile est indépendante de c .
- ◆ a) À l'électrode +, il y a réduction :



À l'électrode -, il y a oxydation :



On déduit la réaction globale :



b) Dans le bilan global n'intervient pas la soude, donc la f.e.m. ne dépend pas de la concentration de celle-ci.

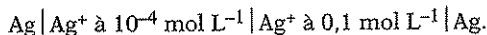
On peut écrire également :

$$E = E_+ - E_- = E^\circ.$$

La f.e.m. de cette pile est la valeur *standard*, qui donc ne dépend que de la température.

10. Pile de concentration

On réalise la pile :



- Calculer le potentiel de chaque électrode et en déduire la polarité des électrodes.
- Calculer la f.e.m.
- Quel est le bilan de matière lorsque la pile débite ? Calculer la valeur de $[\text{Ag}^+]$ à l'équilibre.

◆ a) À chaque électrode intervient le même couple, $\text{Ag}^+/\text{Ag} \rightarrow E = E^\circ + 0,06 \log[\text{Ag}^+]$.

L'électrode positive correspond à la plus grande valeur de E, donc de $[\text{Ag}^+]$:

- électrode + : $[\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \rightarrow E_+ = E^\circ - 0,06$, électrode de droite,

- électrode - : $[\text{Ag}^+] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow E_- = E^\circ - 0,24$, électrode de gauche.

b) $E = E_+ - E_- \rightarrow E = 0,18 \text{ V}$.

c) Électrode + : $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}_s$, $[\text{Ag}^+] \searrow$

Électrode - : $\text{Ag}_s \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$, $[\text{Ag}^+] \nearrow$

d'où, en indicant par 1 l'électrode de gauche et par 2 celle de droite.

Ag_2^+	+	Ag_{s1}	→	Ag_{s2}	+	Ag_1^+	}	bilan de concentration	
0,1						10^{-4}			
$0,1 - x$						$10^{-4} + x$			

À l'équilibre, les deux électrodes ont le même potentiel, donc même concentration de $[\text{Ag}^+]$: $0,1 - x = 10^{-4} + x \rightarrow x = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, d'où :

$$\underline{[\text{Ag}^+]_1 = [\text{Ag}^+]_2 = 0,05 \text{ mol L}^{-1}}$$

Bilans rédox

Domaines de prédominance
Réactions rédox
Dosage rédox
Diagramme potentiel - pH*
(* MP, PT, PSI)

a

ABRÉGÉ DE COURS/FORMULAIRE

1. Domaines de prédominance

• **ox et red en solution :**

- cas usuel : Fig. 1.

- Les deux conventions

- convention 1 : $[ox] = [red] = c$ sur domaine frontière,

- convention 2 : c , concentration totale en ox et red avec équipartition des éléments sur le domaine frontière.

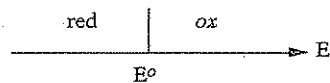


Fig. 1

• **Une seule espèce en solution :**

- l'autre est solide \rightarrow choix d'une concentration,

- l'autre est gazeuse \rightarrow choix d'une concentration, la pression étant en général fixée.

2. Réactions rédox

• **Prévision : D.P. disjoints (Fig. 2).**

\rightarrow oxydation de red_1 par ox_2 .

Si E_1° et E_2° voisins \rightarrow comparer les $E(E_1$ et $E_2)$.

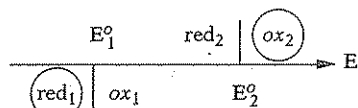


Fig. 2

- **Expression de K** (constante d'équilibre)

$$E_1 = E_2 \rightarrow \frac{0,06}{n} \log K = E_2^\circ - E_1^\circ \rightarrow$$

$$K = 10^{\frac{n(E_2^\circ - E_1^\circ)}{0,06}}$$

- **Facteurs intervenant dans la prévision des réactions :**

- $pH \rightarrow$ potentiel apparent (toutes activités = 1 sauf $[H^+]$).
- formation d'un précipité,
- formation d'un complexe.

3. Dosages rédox

- **Un exemple :** $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$.

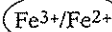
Réaction quantitative ($K = 10^{62}$) ($E_2^\circ = 1,51$ V et $E_1^\circ = 0,77$ V).

Point équivalent : $\frac{n(MnO_4^-)}{1} = \frac{n(Fe^{2+})}{5}$.

- **Étude $E = E(x)$:** $x = \frac{v}{v_e}$, v volume d'oxydant ajouté et v_e volume d'oxydant à l'équivalence.

$0 < x < 1$:

$$E = 0,77 + 0,06 \log \frac{x}{1-x}$$



$x = 1$:

$$E_e = \frac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_1 + n_2}$$

$\rightarrow E_e = 1,39$ V.

$x > 1$:

$$E = 1,51 + \frac{0,06}{5} \log(x-1)$$



- **Graphes $E = E(x)$ (Fig. 3) :**

$x = 0,5 \rightarrow E = E_1^\circ = 0,77$ V.

$x = 2 \rightarrow E = E_2^\circ = 1,51$ V.

$x = 1$: grande variation de E.

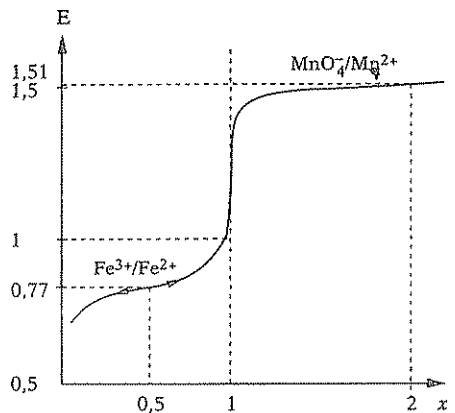
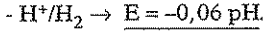
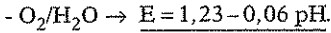


Fig. 3

4. Diagramme potentiel - pH*

• Cas de l'eau

- délimité par deux droites des deux couples de l'eau



- H_2O oxydée (en O_2), si $E > 1,23 - 0,06 \text{ pH}$.

- H_2O réduite (en H_2), si $E < -0,06 \text{ pH}$.

Problème de cinétique \rightarrow métastabilité.

• Cas du fer

- choix des n.o. à envisager : 0(Fe_s), II(Fe^{2+} et $Fe(OH)_2$) et III(Fe^{3+} et $Fe(OH)_3$),

- recherche des données thermodynamiques : $E_1^0 (Fe^{2+}/Fe_s)$ et $E_2^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+})$ et les deux produits de solubilité,

- choix d'une convention pour les D.P.,

- D.P. (Fig. 4),

- diagramme E-pH (Fig. 5) : étude des couples III/II et II/O,

- utilisation,

stabilité relative des n.o. du fer,

stabilité dans l'eau,

propriétés rédox.

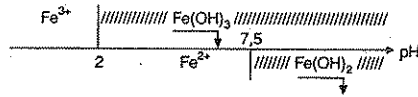


Fig. 4

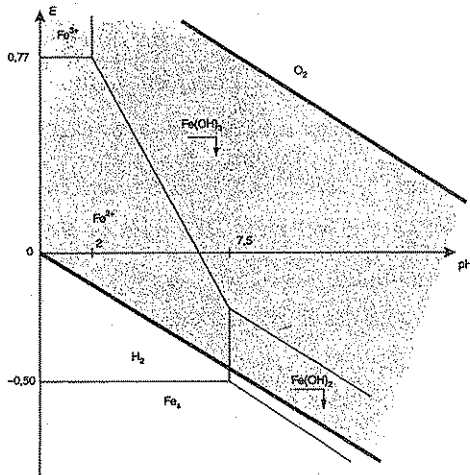


Fig. 5

b

BARÈME DE NOTATION

- +1 : réponse exacte et justifiée,
- 0 : absence de réponse, ou
réponse exacte non justifiée,
- 1 : réponse fausse.

NOTE sur 10 :

AUTO-CONTRÔLE

• Répondez à ces dix tests par *oui* ou par *non* en justifiant en quelques lignes la réponse.

• Domaines de prédominance

1. Lorsque *ox* et *red* sont tous deux en solution, les D.P. sont parfaitement définis.

2. Pour le couple AgCl/Ag , les D.P. dépendent d'une concentration.

• Réactions rédox

3. La connaissance des E^0 permet de prévoir la nature de la réaction rédox.

4. Le sens d'une réaction rédox peut être modifié, même si le bilan ne fait pas intervenir H^+ , par le pH.

• Dosage rédox

5. Le dosage manganométrique faisant intervenir H^+ , on peut suivre cette réaction par pHmétrie.



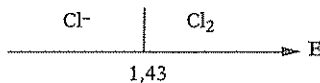
EXERCICES ET PROBLÈMES

DOMAINES DE PRÉDOMINANCE

1. Cas du couple Cl_2/Cl^-

Pour le couple $\text{Cl}_{2\text{aq}}/\text{Cl}^-$, $E^0 = 1,40 \text{ V}$. Déterminer les D.P. avec les deux conventions. On prendra $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

◆ On écrit $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$, soit $E = 1,40 + 0,03 \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2}$.



◦ *convention 1* : $[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}^-] = c \rightarrow E = 1,40 - 0,03 \log c$, ce qui donne :

$$E = \underline{1,43 \text{ V.}}$$

Fig. 6

◦ *convention 2* : $2[\text{Cl}_2] + [\text{Cl}^-] = c$ avec $2[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}^-] = c$ à la frontière, soit $[\text{Cl}_2] = \frac{c}{4}$ et $[\text{Cl}^-] = \frac{c}{2}$. On calcule :

$$E = 1,40 + 0,03 \log \frac{1}{c} = \underline{1,43 \text{ V.}}$$

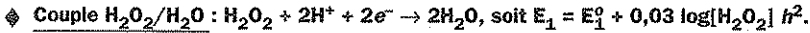
On trouve la même valeur frontière pour $E(1,43 \text{ V})$ mais c n'a pas la même signification dans les deux conventions (Fig. 6).

2. Cas de l'eau oxygénée

L'eau oxygénée appartient à deux couples rédox : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $E_1^0 = 1,77 \text{ V}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, $E_2^0 = 0,69 \text{ V}$.

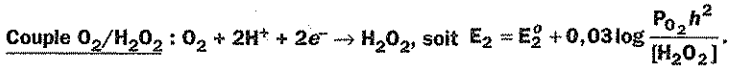
Déterminer les différents D.P. des composés oxygénés si $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, le dioxygène étant dans son état standard.

Quelle conclusion peut-on tirer ?



Avec $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et $\text{pH} = 4$, on calcule :

$$E_1 = 1,50 \text{ V.}$$



Comme $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et $\text{pH} = 4$, on calcule :

$$E_2 = 0,48 \text{ V.}$$

On déduit les différents D.P. (Fig. 7).

H_2O_2 a des D.P. disjoints dans les deux couples \rightarrow *dismutation* :

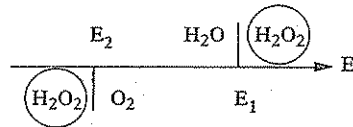
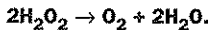
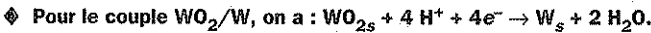


Fig. 7

3. Composés du tungstène

Le tungstène admet plusieurs degrés d'oxydation. Pour le couple $\text{WO}_{2s}/\text{W}_s$, $E^0 = -0,12 \text{ V}$. Comment définir les D.P. ?



La formule de Nernst permet d'écrire :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{4} \log h^4 = E^0 - 0,06 \text{ pH.}$$

Il est donc nécessaire de fixer le pH. Par exemple, si $\text{pH} = 3$, $E = -0,30 \text{ V}$ (Fig. 8).

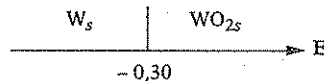


Fig. 8

4. Cas d'un complexe

Au^{3+} donne avec les ions Cl^- le complexe AuCl_4^- et l'on définit le couple $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}_s$ ($E^0 = 1,00 \text{ V}$). Définir les D.P. si $\text{pCl} = 1$.



La formule de Nernst s'écrit :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{AuCl}_4^-]}{[\text{Cl}^-]^4}$$

On fixe $\text{pCl} = 1$ soit $[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Il est nécessaire de fixer également la concentration du complexe. Si nous prenons également $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, nous obtenons $E = E^0 + 0,06 = 1,06 \text{ V}$ (Fig 9).

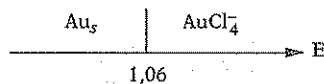


Fig. 9

RÉACTIONS RÉDOX

5. Oxydation du cuivre

Montrer que le cuivre ne réduit pas l'eau acidulée. Montrer par contre qu'il y a oxydation du cuivre si l'eau acidulée (on prendra $\text{pH} = 0$) contient de l'oxygène. Écrire la réaction ayant lieu. Le cuivre est-il oxydé à l'état Cu^+ ou Cu^{2+} ?

Valeurs de E^0 : 1,23 V pour $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; 0,34 V pour $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_s$ et 0,52 V pour Cu^+/Cu_s .

◆ Faisons apparaître les différents D.P.

On constate que Cu et H^+ n'ont pas de D.P. disjoints (Fig. 10) → pas de réaction.

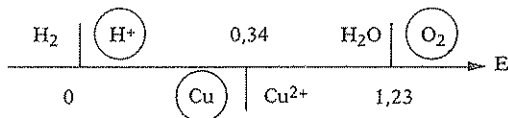
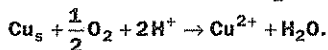


Fig. 10

Par contre, le D.P. du cuivre est disjoint de celui de O_2 et l'on a :



On ne peut obtenir les ions Cu^+ car ceux-ci sont instables ; de la relation :

$$2E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}),$$

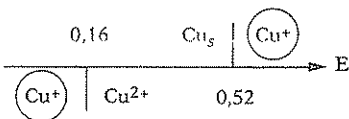


Fig. 11

on déduit : $E^0 = 0,16 \text{ V}$ pour $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

Les D.P. prouvent la dismutation de Cu^+ selon (Fig. 11) :



6. Stabilisation du cuivre (I)

À une solution contenant CuSO_4 et NaCl telle que $[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cl}^-]}{2} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ on ajoute du cuivre en excès.

Montrer qu'il se produit la réaction $\text{Cu}_s + \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{CuCl}$.

Calculer la constante K de cette réaction et en déduire l'état final.

$pK_s = 7$ pour CuCl ; $E_2^0 = 0,34 \text{ V}$ pour $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_s$ et $E_1^0 = 0,52 \text{ V}$ pour Cu^+/Cu_s .

◆ Comme on vient de le voir dans l'exercice 5, le cuivre (I) n'est pas stable et se dismute. L'existence d'un précipité de CuCl modifie les couples redox et leur potentiel standard :

◦ couple I/O : $\text{CuCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_s + \text{Cl}^-$ avec $E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$.

On peut aussi écrire : $\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_s$, $E = 0,52 + 0,06 \log [\text{Cu}^+]$,

avec $K_s = [\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]$, d'où :

$$E = 0,52 + 0,06 \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = 0,52 - 0,06 pK_s + 0,06 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}.$$

On déduit :

$$E_1^0 = 0,52 - 0,06 pK_s \rightarrow \underline{E_1^0 = 0,10 \text{ V}} \text{ pour } \underline{\text{CuCl} / \text{Cu}_s}.$$

• Couple II/I : $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuCl}$ avec $E = E_2^0 + 0,06 \log [\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]$.

Par ailleurs, $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$, d'où :

$$E = 0,16 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}, \text{ avec } [\text{Cu}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}.$$

D'où :

$$E = 0,16 + 0,06 pK_s + 0,06 \log [\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-].$$

On déduit $\underline{E_2^0 = 0,58 \text{ V}}$ pour $\underline{\text{Cu}^{2+} / \text{CuCl}}$.

Traçons les D.P. pour les deux nouveaux couples (Fig. 12).

Cette fois-ci, nous constatons que Cu_s et Cu^{2+} (en milieu Cl^-) ont des D.P. disjointes et donc qu'il y a réaction ; désormais c'est Cu^I qui est stable en milieu Cl^- .

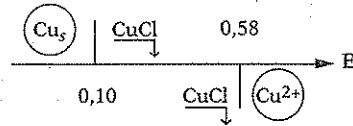
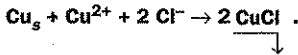


Fig. 12

À l'équilibre les potentiels des deux couples rédox sont égaux soit :

$$E = 0,10 - 0,06 \log [\text{Cl}^-] = 0,58 + 0,06 \log [\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-].$$

$$0,06 \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^2} = 0,58 - 0,10 = 0,48.$$

La constante d'équilibre K vaut donc :

$$K = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^2}, \text{ avec } K = 10^8.$$

Comme initialement on part des proportions stœchiométriques, on est donc au point équivalent et $[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cl}^-]}{2}$.

On calcule d'après K :

$$\begin{cases} [\text{Cu}^{2+}] = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{Cl}^-] = 2,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}. \end{cases}$$

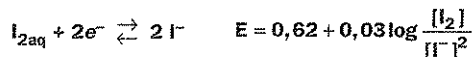
7. Solubilité de I_2

On donne $E^0 = 0,53 \text{ V}$ (I_2/I^-), $E^0 = 0,62 \text{ V}$ ($\text{I}_{2\text{aq}}/\text{I}^-$) et $E^0 = 0,54 \text{ V}$ pour I_3/I^- .

a) Calculer K pour $\text{I}_{2\text{aq}} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3$.

b) Calculer la solubilité du diiode dans une solution de KI à $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

♦ a) Écrivons l'égalité des potentiels des deux couples I_{2aq}/I^- et I_3^-/I^- à l'équilibre :



$$\text{Égalité des } E : 0,62 - 0,54 = 0,03 \log \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} \rightarrow K = 464.$$

b) s = quantité (par L de solution) d'iode au n.o. = 0 (I_2 et I_3^- par suite des réactions $I_{2s} \rightleftharpoons I_{2aq}$, puis $I_{2aq} + I^- \rightleftharpoons I_3^-$).

$$s = [I_2] + [I_3^-], \text{ car } I_3^- = I_2 + I^-.$$

• En solution saturée, $I_2 \rightleftharpoons I_2$, soit $s_o = [I_2] \rightarrow s = s_o + [I_3^-]$.

On calcule s_o à partir de l'égalité des $E(I_{2s}/I^-$ et $I_{2aq}/I^-)$:

$$0,53 + 0,03 \log \frac{1}{[I^-]^2} = 0,62 + 0,03 \log \frac{s_o}{[I^-]^2},$$

car $[I_2] = s_o$,

$$\rightarrow s_o = 0,001 \text{ mol L}^{-1}.$$

• Faisons le bilan de la réaction de complexation :

I_2	+	I^-	\rightleftharpoons	I_3^-
s_o		0,2		0
s_o		0,2 - x		x

La solution étant saturée, on a toujours $[I_2] = s_o$.

$$\text{De } K = \frac{[I_3^-]}{s_o [I^-]} = \frac{x}{s_o(0,2 - x)}, \text{ on calcule } x = 0,063 \text{ mol L}^{-1}, \text{ et}$$

$$s = 0,064 \text{ mol L}^{-1}.$$

COURBES DE DOSAGE RÉDOX

8. Détermination d'une quantité de cuivre

Pour déterminer la quantité de cuivre déposé sur une lame de verre, on plonge celle-ci dans 10 mL d'une solution aqueuse convenable et on ajoute à l'aide d'une burette $FeCl_3$ à 0,2 mol L^{-1} .

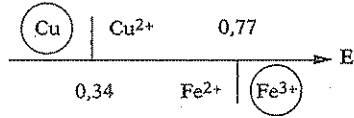
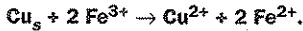
a) Écrire la réaction et calculer sa constante.

b) Étudier et tracer $E = E(v)$, v étant le volume de solution oxydante ajoutée.

Données : la masse de cuivre déposé sur le verre correspond à 0,1 mmole.

$E_1^0 = 0,34 \text{ V}$ pour Cu^{2+}/Cu_s et $E_2^0 = 0,77 \text{ V}$ pour Fe^{3+}/Fe^{2+} .

◆ a) La réaction s'écrit (Fig. 13) :



$$\begin{aligned} \text{De } E &= 0,77 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)^2 \\ &= 0,34 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}] \end{aligned}$$

Fig. 13

on calcule :

$$\log K = \frac{0,77 - 0,34}{0,03} = 14,3 \rightarrow \underline{K = 2,15 \cdot 10^{14}} : \text{réaction quantitative.}$$

b) À l'équivalence $\frac{n(\text{Cu})}{1} = \frac{n(\text{Fe}^{3+})}{2}$, soit $0,2 v_e = 0,2 \rightarrow \underline{v_e = 1 \text{ mL}}$.

Faisons l'étude $E = E(v)$:

• $0 < v < 1 \text{ mL}$: il y a du cuivre et les ions Fe^{3+} ajoutés ($0,2v$) donnent la moitié d'ions Cu^{2+} , soit $0,1v$.

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0,1v}{10} = \frac{v}{100} \text{ en négligeant la dilution. On choisit le couple } \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}.$$

$$E = 0,34 + 0,03 \log \frac{v}{100} \rightarrow \underline{E = 0,28 + 0,03 \log v}, \quad \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$$

• $v > 1 \text{ mL}$: il y a un excès d'ions Fe^{3+} :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{0,2(v-1)}{10} \text{ et } [\text{Fe}^{2+}] = \frac{0,2}{10}$$

soit en choisissant désormais le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$\underline{E = 0,77 + 0,06 \log(v-1)}, \quad \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$$

• $v = 1 \text{ mL}$: $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ et $E = 0,34 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}]$

$$\underline{E_e = 0,28 \text{ V.}}$$

Le tracé du graphe ne présente aucune difficulté (Fig. 14) : on constate qu'il n'y a pas de point d'inflexion à la demi-équivalence, c'est-à-dire pour $v = 0,5 \text{ mL}$ (couple Cu^{2+}/Cu avec le réducteur non en solution).

Quelques valeurs :

v (mL)	E (mV)
0,1	250
0,5	271
0,9	279
0,99	280
1	280
1,01	650
1,1	710
1,5	752
2	770

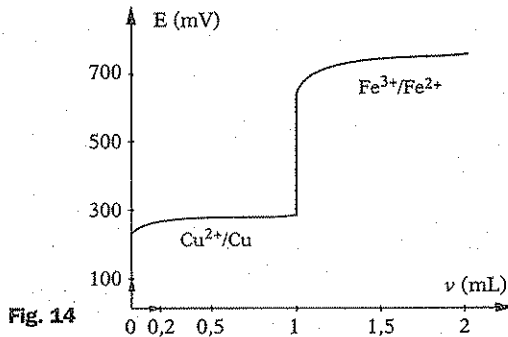


Fig. 14

9. Dosage de deux réducteurs

On dose 10 mL d'un mélange d'ions Fe^{2+} ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) et Sn^{2+} ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) par l'oxydant Ce^{4+} à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contenu dans la burette.

Étudier et tracer $E = E(v)$.

$E_1^0 = 0,14 \text{ V}$ pour $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$; $E_2^0 = 0,77 \text{ V}$ pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $E_3^0 = 1,7 \text{ V}$ pour $(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})$.

◆ Considérons les D.P. (Fig. 15).

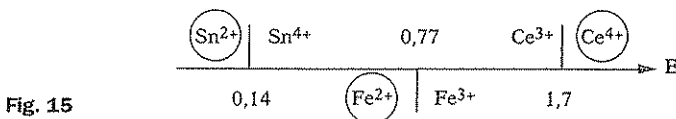
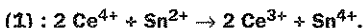


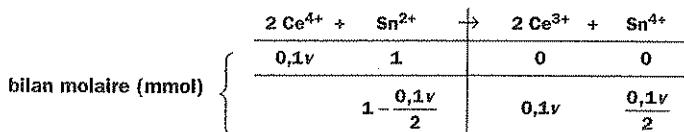
Fig. 15

L'oxydant Ce^{4+} va d'abord réagir sur le réducteur le plus fort donc celui de plus faible E^0 (Sn^{2+}) selon :



Partant de 1 mmol de Sn^{2+} , il faut 2 mmol de Ce^{4+} , soit $20 \text{ mL} = v_e$.

◦ $0 < v < 20 \text{ mL}$: R.P. 1 :



On calcule E grâce au couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$: $E = 0,14 + 0,03 \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$, ce qui donne :

$$E = 0,14 + 0,03 \log \frac{v}{20 - v}, \quad \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}.$$

◦ $v_e = 20 \text{ mL}$: il s'agit de la 1^{re} équivalence qui se ramène à $[\text{Sn}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$. Il se produit la réaction peu avancée :

R.P. : $\text{Sn}^{4+} + 2 \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+}$ (oxydant le plus fort, Sn^{4+} , sur réducteur le plus fort), d'où $[\text{Sn}^{2+}] = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{2}$.

$$\begin{cases} x1 \left\{ E = 0,77 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right. \\ x2 \left\{ E = 0,14 + 0,03 \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right. \end{cases}$$

$$3E = 1,05 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Sn}^{2+}]}$$

$$\rightarrow E_e = \frac{2E_1^0 + E_2^0 + 0,06 \log 2}{3} = 0,36 \text{ V}$$

- 20 < v < 30 mL : R.P.₂ : $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$.

bilan molaire (mmol)	{	$\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$
		$0,1(v - v_0) \quad 1 \quad 0,1v_0 \quad 0$
		$1 - 0,1(v - v_0) \quad 0,1v \quad 0,1(v - v_0)$
		$3 - 0,1v \quad 0,1v - 2$

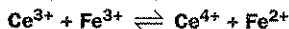
On calcule E grâce au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: $E = 0,77 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$, ce qui donne :

$$E = 0,77 + 0,06 \log \frac{v - 20}{30 - v}, \quad \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}.$$

- v = 30 mL : il s'agit de la 2^e équivalence.

En supposant les 2 réactions de titrage totales, nous avons $n_{\text{Fe}^{3+}} = 1$ mmol, $n_{\text{Sn}^{4+}} = 1$ mmol et $n_{\text{Ce}^{3+}} = 3$ mmol, dans un volume $V = v_0 + v = 40$ mL.

La R.P. (oxydant le plus fort Fe^{3+} , sur réducteur le plus fort Ce^{3+}) correspond à la réaction peu avancée :



ce qui se traduit à l'équilibre par :

$$[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}] = \varepsilon, \quad [\text{Ce}^{3+}] \approx \frac{3}{40} \text{ molL}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{3+}] \approx \frac{1}{40} \text{ molL}^{-1}.$$

$$\left. \begin{array}{l} E_0 = 0,77 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ E_0 = 1,70 + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \end{array} \right\} \rightarrow 2E_0 = (0,77 + 1,70) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]}$$

$$E_0 = 1,235 + 0,03 \log \frac{1}{3} \rightarrow \underline{E_0 \approx 1,22 \text{ V.}}$$

- v > 30 mL : il y a un excès de Ce^{4+} .

$$n_{\text{Ce}^{4+}} = 0,1(v - 30) \quad \text{et} \quad n_{\text{Ce}^{3+}} = 3 \text{ mmol.}$$

$$E = 1,70 + 0,06 \log \frac{v - 30}{30}, \quad \text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}.$$

- Quelques valeurs :

v (mL)	1	5	10	15	20	25	30	35	40
E (mV)	102	126	140	154	356	770	1 220	1 653	1 671

D'où le graphe : Fig. 16. On retrouve les deux domaines de Henderson relatifs aux couples $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

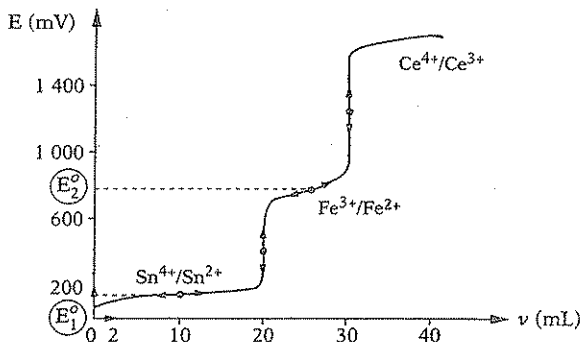


Fig. 16

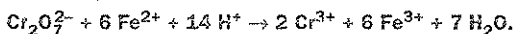
10. Dosage par le dichromate

10 mL d'une solution de FeSO₄ à 0,1 mol L⁻¹, et maintenue à pH = 0, est titrée par une solution de K₂Cr₂O₇ à 0,02 mol L⁻¹.

Étudier et tracer $E = E(x)$ avec $x = \frac{v}{v_e}$, v_e étant le volume à l'équivalence

que l'on calculera. On calculera, en particulier, les valeurs de E pour $x = 0,5 - 0,99 - 1,00 - 1,01$ et 2. $E_1^o = 0,77$ V pour Fe³⁺/Fe²⁺ et $E_2^o = 1,33$ V pour Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺.

♦ La réaction rédox s'écrit :



À l'équivalence, $n(\text{ox}) = 0,02v_e = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{6} = \frac{1}{6} \rightarrow v_e = 8,33 \text{ mL}.$

• $0 < x < 1$: à partir de l'équation rédox, on calcule :

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 1 - 6(0,02v) = 1 - x \text{ et } n(\text{Fe}^{3+}) = x,$$

puisque $x = \frac{v}{v_e} = 6(0,02)v.$

$$E = 0,77 + 0,06 \log \frac{x}{1-x}, \quad \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}.$$

$$\bullet \quad \underline{x=1} \quad \begin{cases} \times 1 & E = 0,77 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ \times 6 & E = 1,33 + 0,01 \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}, \text{ car pH} = 0. \end{cases}$$

$$7E_e = 8,75 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Cr}^{3+}]^2} = 8,75 + 0,06 \log A.$$

À l'équivalence, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{6}$ et $[\text{Cr}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{6}.$

$$A = \frac{3}{[\text{Cr}^{3+}]^6} = \frac{1}{2[\text{Cr}^{3+}]}, \text{ avec } [\text{Cr}^{3+}] = \frac{1}{3} [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{(10 + 8,33)} \times \frac{1}{3} = 0,018 \text{ mol L}^{-1}$$

d'où $A = 27,5$.

On calcule : $E_e = 1,26 \text{ V}$.

(l'application de $E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$ conduit à $E = 1,25 \text{ V}$).

◦ $x > 1$: c'est l'autre couple qui intervient.

On l'exprime :

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{0,02(v - v_e)}{10 + v} \text{ et } [\text{Cr}^{3+}] = \frac{0,04v_e}{10 + v}$$

$$E = 1,33 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}, \text{ à pH } 0,$$

$$E = 1,33 + 0,01 \log 1,5(10 + v)(x - 1) = 1,33 + 0,01 \log(10 + v)(x - 1).$$

On calcule quelques valeurs de E et on en déduit la courbe (Fig. 17).

x	E(mV)
0,1	0,71
0,3	0,75
0,5	0,77
0,7	0,79
0,9	0,83
0,99	0,89
1,00	1,26
1,01	1,32
1,1	1,33
2	1,34

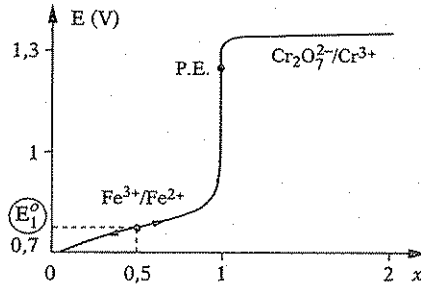


Fig. 17

DIAGRAMME E-pH*

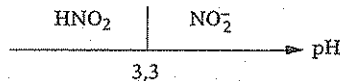
11. Cas de l'azote

Tracer le E-pH de l'azote relatif aux nombres d'oxydation II, III et V ($c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pour tout soluté et $P_{\text{NO}} = 1 \text{ bar}$).

$E^0 = 0,98 \text{ V}$ pour HNO_2/NO_g et $E^0 = 0,96 \text{ V}$ pour $\text{NO}_3^-/\text{NO}_g$.

Pour l'acide nitreux, HNO_2 , $pK_A = 3,3$.

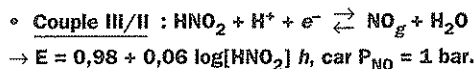
Que peut-on dire de l'acide nitreux ?



♦ À l'état III, il y a deux composés HNO_2 et NO_2 soit le D.P. (Fig. 18).

Fig. 18

Étudions les deux couples V/III et III/II :



Deux domaines sont à envisager :

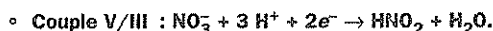
- si $\text{pH} \leq 3,3$: $[\text{HNO}_2] = c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, d'où :

$$E = 0,92 - 0,06 \text{ pH} \quad \left\{ \begin{array}{l} 0,722 \text{ V} \end{array} \right.$$

- si $\text{pH} \geq 3,3$: $[\text{NO}_2^-] = c \rightarrow [\text{HNO}_2] = \frac{h}{K_A} c$, d'où :

$$E = 1,118 - 0,12 \text{ pH} \quad \left\{ \begin{array}{l} 0,722 \text{ V} \end{array} \right.$$

On n'oublie pas de vérifier la continuité de E pour $\text{pH} = 3,3$.



Il faut calculer le E° de ce couple.

$$0,96(\text{V} - \text{II}) = 0,98(\text{III} - \text{II}) + E^\circ(\text{V} - \text{III}) \rightarrow E^\circ = 0,95 \text{ V}.$$

$$E = 0,95 + 0,03 \log \frac{[\text{NO}_3^-] h^3}{[\text{HNO}_2]}.$$

- si $\text{pH} \leq 3,3$: $[\text{NO}_3^-] = [\text{HNO}_2] = c$, d'où :

$$E = 0,95 - 0,09 \text{ pH} \quad \left\{ \begin{array}{l} 0,653 \text{ V} \end{array} \right.$$

- si $\text{pH} \geq 3,3$: $[\text{NO}_3^-] = [\text{NO}_2^-] = c$ et $[\text{HNO}_2] = \frac{hc}{K_A}$, d'où :

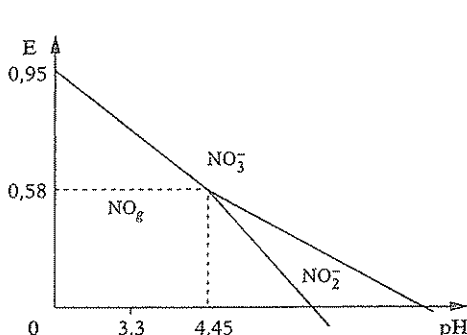
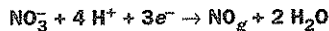
$$E = 0,851 - 0,06 \text{ pH} \quad \left\{ \begin{array}{l} 0,653 \text{ V} \end{array} \right.$$

Le tracé sommaire du graphe montre l'intersection des deux couples vers $\text{pH} = 4,5$.

$$1,118 - 0,12 \text{ pH} = 0,851 - 0,06 \text{ pH} \rightarrow \text{pH} = 4,45.$$

(valeur commune de $E = 0,584 \text{ V}$).

Pour $\text{pH} \leq 4,45$, HNO_2 est instable et il faut étudier le couple V/II :



$$E = 0,96 + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{NO}_3^-] h^4}{P_{\text{NO}}},$$

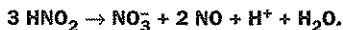
avec $[\text{NO}_3^-] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et $P_{\text{NO}} = 1$ bar. On trouve :

$$E = 0,94 - 0,08 \text{ pH} \quad \left\{ \begin{array}{l} 0,584 \text{ V} \end{array} \right.$$

Cette droite passe bien par le point d'intersection des deux précédentes. Le diagramme est tracé sur la Fig. 19.

Fig. 19

On constate que l'acide nitreux HNO_2 n'est pas stable car il n'apparaît pas sur le diagramme E-pH, en raison d'une *dismutation* en milieu acide :



Par contre l'ion nitrite NO_2^- est stable.

12. Cas du diagramme potentiel apparent - pH du manganèse

Tracer le diagramme potentiel apparent - pH du manganèse relatif aux composés : MnO_4^- , MnO_4^{2-} , MnO_2s , Mn^{2+} et Mn(OH)_2 .

On donne :

$E^\circ = 0,57 \text{ V}$ pour $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$; $1,68 \text{ V}$ pour $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2\text{s}$; $1,51 \text{ V}$ pour $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

$pK_s = 12,7$ pour Mn(OH)_2 .

En déduire une méthode de préparation de l'ion manganate MnO_4^{2-} (ion vert) à partir de l'ion permanganate MnO_4^- (ion violet).

♦ Dans ce cas, toutes les concentrations ioniques sont égales à 1 mol L^{-1} sauf bien sur celle de H^+ .

Les n.o. à étudier sont : II, IV, VI et VII.

À l'état II, il y a deux composés Mn^{2+} et Mn(OH)_2 : il faut donc établir leur D.P. en calculant le pH de précipitation de l'hydroxyde :

$$[\text{Mn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = K_s \text{ avec } [\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\rightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2} pK_s = 6,35 \text{ et } \text{pH} = 7,65 \text{ (Fig. 20).}$$

Dans le domaine hétérogène ($\text{pH} \geq 7,65$), on calcule :

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{K_s}{\sigma^2} = \frac{K_s h^2}{K_o^2} = 10^{15,3} h^2.$$

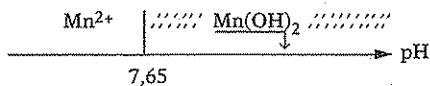
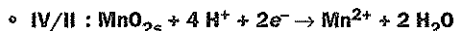


Fig. 20

Étudions les différents couples rédox :



$$E = E^\circ + 0,03 \log \frac{h^4}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Il faut calculer le $E^\circ(\text{IV/II})$ à partir des $E^\circ(\text{VII/II})$ et $E^\circ(\text{VII/IV})$.

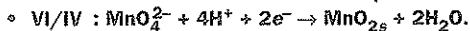
$$1,51 \times 5 = 1,68 \times 3 + 2E^\circ \rightarrow E^\circ = 1,255 \text{ V.}$$

$$E = 1,255 + 0,03 \log \frac{h^4}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

- si $\text{pH} \leq 7,65$: $E = 1,255 - 0,12 \text{pH} \quad \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right. \quad 0,337 \text{ V}$

- si $\text{pH} \geq 7,65$: $E = 1,255 + 0,03 \log \frac{h^4}{10^{15,3} h^2}$

$$E = 0,796 - 0,06 \text{ pH} \quad \left\{ \begin{array}{l} 0,337 \text{ V} \end{array} \right.$$

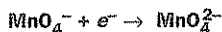


$$E = E^0 + 0,03 \log [\text{MnO}_4^{2-}] h^4.$$

On calcule $E^0(\text{VI/IV})$ d'après : $3E^0(\text{VII/IV}) = E^0(\text{VII/VI}) + 2E^0(\text{VI/IV})$.

$$E^0(\text{VI/IV}) = 2,235 \text{ V} \rightarrow E = 2,235 + 0,03 \log h^4, \text{ car } [\text{MnO}_4^{2-}] = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

$$E = 2,235 - 0,12 \text{ pH}.$$



$$E = E^0 + 0,06 \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_4^{2-}]}, \text{ d'où } E = 0,57 \text{ V}.$$

Un tracé sommaire (Fig. 21) montre l'intersection des droites des couples VII/VI et VI/IV. On calcule le pH du point d'intersection : $\text{pH} = 13,9$.

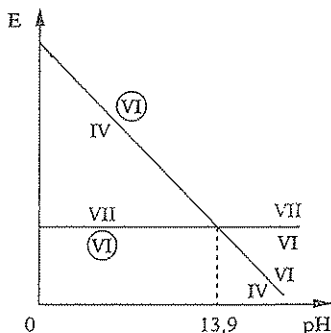
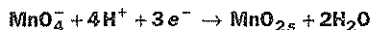


Fig. 21

Pour $\text{pH} < 13,9$, le n.o. VI (ion MnO_4^{2-}) n'est pas stable et il faut étudier le couple VII/IV :



$$E = 1,68 + 0,02 \log [\text{MnO}_4^-] h^4$$

$$E = 1,68 - 0,08 \text{ pH} \quad \left\{ \begin{array}{l} 0,57 \text{ V pour } \text{pH} = 13,9. \end{array} \right.$$

On construit finalement le graphe, Fig. 22.

L'ion MnO_4^{2-} peut donc s'obtenir par réduction de l'ion MnO_4^- avec un réducteur $E^0 < 0,57 \text{ V}$.

L'eau, du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, convient : $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 0,39 \text{ V}$ à $\text{pH} = 14$. Cette réaction s'effectue en milieu très basique :

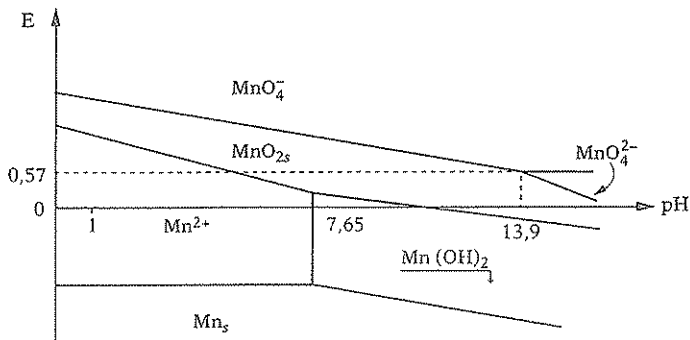
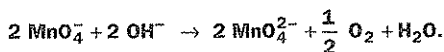


Fig. 22

13. Cas du titane

Établir le E - pH du titane des composés Ti_s , Ti^{2+} , Ti^{3+} et TiO_{2s} .

$E^0 = -1,63$ V pour Ti^{2+}/Ti_s ; $-0,37$ V pour Ti^{3+}/Ti^{2+} et $-0,17$ V pour TiO_2/Ti^{2+} .

Par ailleurs : $Ti(OH)_3 \rightleftharpoons Ti^{3+} + 3 OH^-$: $pK_s = 35$.



Prendre $c = 0,01$ mol L^{-1} pour toute espèce en solution.

◆ Calculons le pH de précipitation de $Ti(OH)_3$: $10^{-2} [OH^-]^3 = K_s \rightarrow \text{pH} = 3,0$.

D'où le D.P. (Fig. 23).

Pour $\text{pH} \geq 3$,

$$[Ti^{3+}] = \frac{K_s}{K_o^3} h^3 = 10^7 h^3.$$

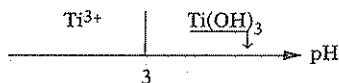


Fig. 23

Étudions les différents couples : II/O, III/II et IV/III.

• II/O : $Ti^{2+} + 2e^- \rightarrow Ti_s$, $E = -1,63 + 0,03 \log [Ti^{2+}]$

$$[Ti^{2+}] = c = 0,01 \text{ mol } L^{-1} \rightarrow \underline{E = -1,69 \text{ V}}$$

• III/II : $Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$, $E = -0,37 + 0,06 \log \frac{[Ti^{3+}]}{[Ti^{2+}]}$

- si $\text{pH} \leq 3$: $[Ti^{3+}] = [Ti^{2+}] = c \rightarrow \underline{E = -0,37 \text{ V}}$

- si $\text{pH} \geq 3$: $[Ti^{3+}] = 10^7 h^3$ et $[Ti^{2+}] = c$
 $\rightarrow \underline{E = 0,17 - 0,18 \text{ pH}} \left\{ \begin{array}{l} -0,37 \text{ V} \end{array} \right.$

• IV/III : $TiO_{2s} + 4 H^+ + e^- \rightarrow Ti^{3+} + 2 H_2O$

$$E = E^0 + 0,06 \log \frac{h^4}{[Ti^{3+}]}$$

Il faut donc calculer le E^0 de ce couple :

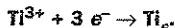
$$2 E^0 (\text{IV/II}) = E^0 (\text{IV/III}) + E^0 (\text{III/II}) \rightarrow E^0 = 0,03 \text{ V pour IV/III.}$$

- si $\text{pH} \leq 3$: $[Ti^{3+}] = c$ soit $\underline{E = 0,15 - 0,24 \text{ pH}} \left\{ \begin{array}{l} -0,57 \text{ V} \end{array} \right.$

- si $\text{pH} \geq 3$: $[Ti^{3+}] = 10^7 h^3 \rightarrow \underline{E = -0,39 - 0,06 \text{ pH}} \left\{ \begin{array}{l} -0,57 \text{ V} \end{array} \right.$

Le diagramme E - pH se construit facilement (Fig. 24). On constate l'intersection des couples III/II et II/O pour $\text{pH} = 10,3$.

Pour $\text{pH} \geq 10,3$, il faut envisager le couple III/O dont on calcule $E^0 = -1,21$ V :



$E = -1,21 + 0,02 \log [Ti^{3+}]$ avec $[Ti^{3+}] = 10^7 h^3$.

$$\underline{E = -1,07 - 0,06 \text{ pH}} \left\{ \begin{array}{l} -1,69 \text{ V} \end{array} \right.$$

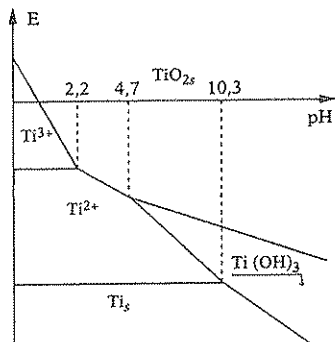
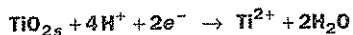


Fig. 24

Par ailleurs, les droites de deux couples IV/III et III/II se coupent en deux points : pH = 2,2 et 4,7. Entre ces deux valeurs, on étudie IV/II :



$$E = -0,17 + 0,03 \log \frac{h^4}{[\text{Ti}^{2+}]} \text{ avec } [\text{Ti}^{2+}] = c.$$

$$E = -0,11 - 0,12 \text{ pH} \begin{cases} -0,37 \text{ V} \\ -0,67 \text{ V} \end{cases}$$

Ce qui conduit à l'allure définitive du E - pH (Fig. 24).

PROBLÈME DE SYNTHÈSE (Apport informatique)

Se reporter chapitre 29, problème VI.

Problèmes de synthèse : solutions aqueuses & informatique

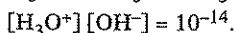
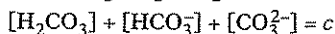
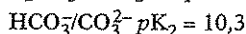
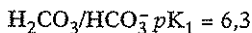
Acidobasicité
Complexation
Précipitation
Oxydoréduction

ACIDOBASICITÉ

I. Diagramme logarithmique et R.P. ————— ENSI

On considère une solution aqueuse dont le pH est considéré dans cette partie comme une variable indépendante pouvant prendre toute valeur entre 0 et 14 par des ajouts divers d'acides ou de bases qu'il n'est pas nécessaire de connaître.

Données générales :



On posera pour simplifier $[\text{H}_3\text{O}^+] = h$.

On se propose dans cette partie de tracer les courbes représentatives de :

– $\log [\text{H}_2\text{CO}_3] = f_1(\text{pH})$ courbe 1,

– $\log [\text{HCO}_3^-] = f_2(\text{pH})$ courbe 2,

– $\log [\text{CO}_3^{2-}] = f_3(\text{pH})$ courbe 3,

1. Exprimer sans approximation $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{CO}_3^{2-}]$ en fonction de h .

2. En faisant l'hypothèse que dans la somme de deux termes l'un peut être négligé s'il est inférieur à 10 % de l'autre, montrer que l'on peut considérer

trois domaines de pH : $[0, pK_1 - 1]$, $[pK_1 + 1, pK_2 - 1]$, $[pK_2 + 1, 14]$ dans lesquels les courbes 1, 2 et 3 sont des segments de droite dont on donnera les équations. Montrer que les supports de certains de ces segments passent par les points de coordonnées $(pK_1, -\log c)$ et $(pK_2, -\log c)$.

3. Montrer que les courbes 1 et 2 se rencontrent au point $I_1 (pK_1, -\log c + 0,3)$ et que les courbes 2 et 3 se coupent en $I_2 (pK_2, -\log c + 0,3)$.

4. On se place dans le cas où $c = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Tracer soigneusement sur un même graphique les courbes 1, 2 et 3 ainsi que les droites représentatives de :

$$-\log [H_3O^+] = f_4 (\text{pH}),$$

$$-\log [OH^-] = f_5 (\text{pH}).$$

On notera l'espèce considérée sur chaque courbe.

L'échelle sera : en abscisse 1 cm pour une unité pH,

en ordonnée 1 cm pour une unité $-\log [X]$, l'axe étant orienté vers le bas.

Sur les intervalles de pH : $[pK_1 - 1, pK_1 + 1]$ et $[pK_2 - 1, pK_2 + 1]$ les courbes seront obtenues par un tracé continu joignant les segments de droite et passant par les points I_1 et I_2 .

5. Le diagramme logarithmique précédent peut être obtenu immédiatement par des logiciels adaptés. Un tel diagramme peut être utilisé pour la détermination du pH des solutions aqueuses.

Grâce à l'écriture de la réaction prépondérante et une lecture graphique, donner le pH d'une :

a) solution $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 .

b) solution $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 .

c) solution $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2CO_3 .

◆ 1. Il suffit d'utiliser simultanément les constantes d'équilibre K_1 et K_2 et le bilan de matière en élément carbone pour connaître les lois de distribution :

$$K_1 = \frac{h[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, \quad K_2 = \frac{h[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}, \quad c = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

Par mise en facteur de la concentration désirée :

$$c = [\text{H}_2\text{CO}_3] \left(1 + \frac{K_1}{h} + \frac{K_1 K_2}{h^2} \right), \text{ il vient :}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{c}{1 + \frac{K_1}{h} + \frac{K_1 K_2}{h^2}}.$$

On obtiendrait de même :

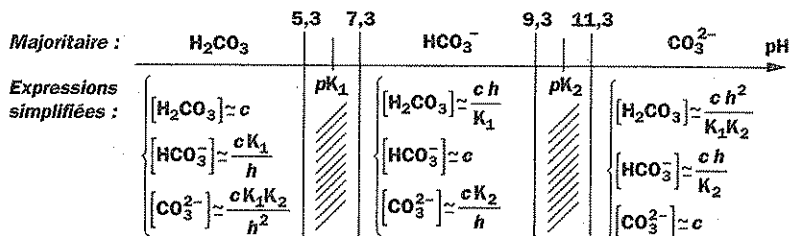
$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{c}{\frac{h}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{h}} \text{ et } [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{c}{\frac{h^2}{K_1 K_2} + \frac{h}{K_2} + 1}.$$

2. Les domaines de prédominance sont indiqués :

H_2CO_3	HCO_3^-	CO_3^{2-}	\rightarrow
$pK_1 = 6,3$	$pK_2 = 10,3$	pH	

En choisissant de négliger une espèce devant une autre au seuil des 10 %, on obtient les domaines classiques de *majorité* (HA majoritaire devant A⁻ si pH ≤ pK_A - 1 et réciproquement A⁻ majoritaire si pH ≥ pK_A + 1).

Dans ces domaines, les expressions du 1) se simplifient car il suffit de *conserver un seul terme*.



On vérifie bien que dans ces domaines, les log []_i en fonction du pH sont des segments de droite.

log [] _i	pH ≤ 5,3	7,3 ≤ pH ≤ 9,3	pH ≥ 11,3
log [H ₂ CO ₃]	- log c	- log c - 6,3 + pH	- log c - 16,6 + 2 pH
log [HCO ₃ ⁻]	- log c + 6,3 - pH	- log c	- log c - 10,3 + pH
log [CO ₃ ²⁻]	- log c + 16,6 - 2 pH	- log c + 10,3 - pH	- log c

Nous remarquons ainsi que si nous prolongions ces segments de droite dans les intervalles]pK₁ - 1, pK₁ + 1[et]pK₂ - 1, pK₂ + 1[, il y aurait *continuité* des diverses fonctions log []_i.

Par exemple, pour pH = pK₁ = 6,3,

- log [H₂CO₃] = - log c passe par le point (pK₁, - log c),

- log [H₂CO₃] = - log c - pK₁ + pH = - log c passe par le même point.

3. Nous nous intéressons désormais aux domaines non linéaires.

• pH = pK₁, soit [H₂CO₃] = [HCO₃⁻] ≈ $\frac{c}{2}$.

Les courbes 1 (- log [H₂CO₃]) et 2 (- log [HCO₃⁻]) se coupent en I₁ (pK₁, - log c + log 2).

• pH = pK₂, soit [HCO₃⁻] = [CO₃²⁻] ≈ $\frac{c}{2}$.

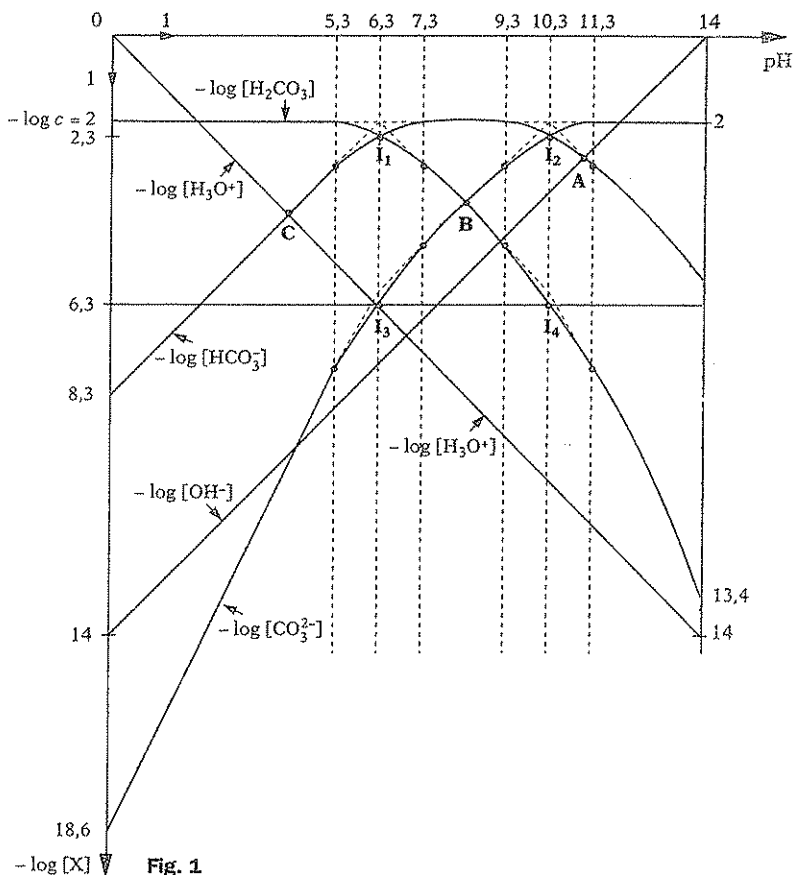
Les courbes 2 (- log [HCO₃⁻]) et 3 (- log [CO₃²⁻]) se coupent en I₂ (pK₂, - log c + log 2).

Remarquons que par rapport aux points d'intersection des segments de droite, la correction n'est que de log 2 = 0,3 (écart faible).

4. Nous prenons c = 10⁻², soit - log c = 2. On obtient les équations :

log [] _i	pH ≤ 5,3	7,3 ≤ pH ≤ 9,3	pH ≥ 11,3
log [H ₂ CO ₃]	+ 2	- 4,3 + pH	- 14,6 + 2 pH
log [HCO ₃ ⁻]	+ 8,3 - pH	+ 2	- 8,3 + pH
log [CO ₃ ²⁻]	+ 18,6 - 2 pH	12,3 - pH	+ 2

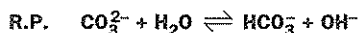
Avec $-\log [H_3O^+] = + pH$ et $-\log [OH^-] = 14 - pH$, on construit le graphe : Fig. 1.



Remarque : si $pH = pK_1$, on a : $[CO_3^{2-}] \sim \frac{c K_2}{2 K_1} = 10^{-6,3}$, soit $-\log [CO_3^{2-}] = 6,3$ (point I_3).

De même, si $pH = pK_2$, $-\log [H_2CO_3] = 6,3$ (point I_4).

5.a) La solution (a) est une solution basique.



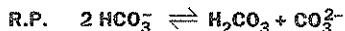
en négligeant la 2^{nde} basicité et l'autoprotolyse de l'eau. Dans ces conditions : $[HCO_3^-] = [OH^-]$.

L'intersection de ces deux courbes correspond au point A dont l'abscisse est :

$$pH_A = 11,1.$$

On vérifie dans ce domaine que $[H_2CO_3]$ et $[H_3O^+]$ sont totalement négligeables (courbes très basses...).

b) La solution (b) correspond à un ampholyte.



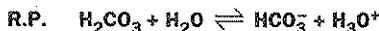
en négligeant l'action de HCO_3^- acide, ou base, sur l'eau et l'autoprotolyse. Dans ces conditions : $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$.

L'intersection de ces deux courbes correspond au point B dont l'abscisse est :

$$\text{pH}_B = 8,3.$$

On vérifie sur le graphe que HCO_3^- est majoritaire et que l'on peut négliger h et o devant H_2CO_3 et CO_3^{2-} . On retrouve le pH d'un ampholyte $\left[\frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2) \right]$.

c) La solution (c) correspond à un diacide.



en négligeant la 2^{nde} acidité et l'autoprotolyse de l'eau.

Dans ces conditions : $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow$ point C.

On lit :

$$\text{pH}_C = 4,1(5) \simeq 4,2.$$

On vérifie que $[\text{CO}_3^{2-}]$ et $[\text{OH}^-]$ sont totalement négligeables.

Conclusion : ce diagramme est surtout utile pour le raisonnement inverse. La connaissance du pH d'une solution permet de connaître immédiatement la *distribution* des diverses formes carbonatées.

II. Conductimétrie par simulation informatique — ESEM

Le but du problème est d'analyser des courbes de dosages acide-base obtenues par mesure de la conductivité de la solution en fonction du volume de titrant ajouté. Ces courbes pourront être expérimentales, ou simulées grâce à des moyens informatiques.

Dans tout le problème, on notera :

- c_A : concentration de l'acide
- c_B : concentration de la base.

Préliminaire :

Donner sans démonstration la formule permettant, pour une solution contenant n ions différents, de calculer la conductivité γ de la solution (exprimée en S m^{-1}) en fonction :

- des concentrations c_i , exprimées en mol m^{-3} , de l'ion i ,
- des Λ_i , conductivités équivalentes ioniques de l'ion i (ou conductivité molaire de l'ion par mole de charge + ou -) exprimées en $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$,
- des z_i , nombres de charges algébriques portées par chaque ion i .

Rem. 1 : dans tout le problème, on assimilera Λ_i à Λ_i^0 , conductivité équivalente ionique de l'ion i extrapolée à dilution infinie. On supposera que :

- $\Lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) > \Lambda^0(\text{OH}^-) \gg \Lambda^0$ (autres ions),
- les Λ^0 (ions autres que H_3O^+) ont la même valeur, quel que soit l'ion.

Rem. 2 : dans la suite du problème, les c_i sont données en mol L^{-1} , ce qui a peu d'importance puisque toutes les fonctions tracées faisant intervenir γ le sont en unités arbitraires.

I. Dosage d'un acide fort par une base forte :

Becher	Burette
- c_A : inconnue,	- c_B : connue
- v_A : volume initial de la solution acide	- v_B : volume de la base ajoutée

L'acide est HCl en solution aqueuse, la base est NaOH en solution aqueuse.

1. Expression de $\gamma = f(v_B)$:

a) Écrire l'expression de γ , conductivité de la solution contenue dans le becher au cours du dosage, en fonction de la variable v_B et des autres paramètres nécessaires :

- α) avant l'équivalence,
 β) après l'équivalence.

b) Montrer que, si on néglige $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$ avant l'équivalence et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant $[\text{OH}^-]$ après l'équivalence, alors les deux expressions précédentes sont égales à l'équivalence.

2. Analyse :

a) Le tracé de $\gamma = f(v_B)$ mène-t-il *a priori* à l'obtention de portions de droite ?

b) Que faut-il faire expérimentalement pour que le tracé de $\gamma = f(v_B)$ mène à l'obtention de portions de droite ?

c) Si cette précaution expérimentale n'a pas été prise, ou n'a pas pu être réalisée, quelle fonction faut-il tracer en fonction de v_B pour obtenir à coup sûr des portions de droite ? Cette fonction sera notée γ' dans la suite du problème.

d) Dans le cas où les deux expressions du I.1.a. α et β sont des portions de droite, donnez les signes des pentes et comparez leur valeur absolue.

3. Graphe expérimental :

On trace γ' en fonction de v_B . La courbe est représentée sur la figure n° 2. On donne v_A (initial) = 10 cm³ et $c_B = 0,1$ mol L⁻¹. Calculer c_A .

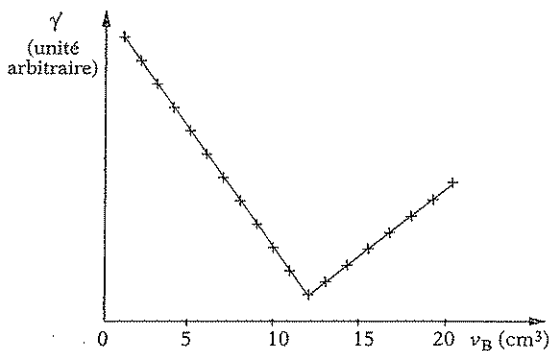


Fig. 2

II. Dosage d'un acide faible par une base forte :

L'acide faible est AH en solution aqueuse, la base est NaOH en solution aqueuse.

1. Cas où l'acide faible (AH) a un pK_A de 4,5 :

Becher	Burette
- c_A : inconnue,	- c_B : connue
- v_A : volume initial de la solution acide	- v_B : volume de la base ajoutée

La courbe $\gamma = f(v_B)$, dans le cas où γ est assimilable à des portions de droite, est représentée sur la figure n° 3. Expliquer :

- L'existence d'un minimum pour la courbe $\gamma = f(v_B)$ avant l'équivalence, en indiquant en particulier les réactions chimiques ayant lieu au cours du dosage.
- Le fait que la pente de $\gamma = f(v_B)$ après l'équivalence soit supérieure à la pente de $\gamma = f(v_B)$ avant l'équivalence.

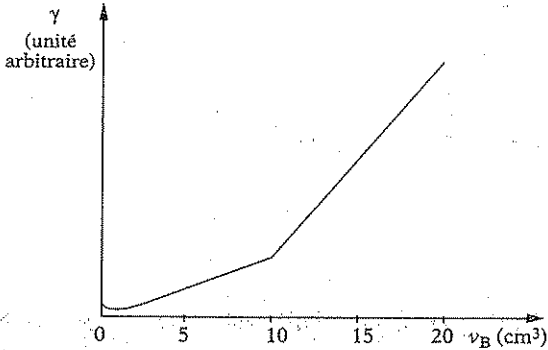


Fig. 3

2. Influence de la valeur du pK_A de l'acide faible AH :

- | | |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Becher | Burette |
| - c_A : 0,1 mol L ⁻¹ | - c_B : 0,1 mol L ⁻¹ |
| - v_A : 10 cm ³ | - v_B : volume de la base ajoutée |

On simule les courbes $\gamma' = f(v_B)$ pour différentes valeurs de pK_A (voir figure n° 4) ; il est à noter que les quatre courbes sont confondues pour $v_B > 10$ cm³. Interpréter l'évolution des courbes.

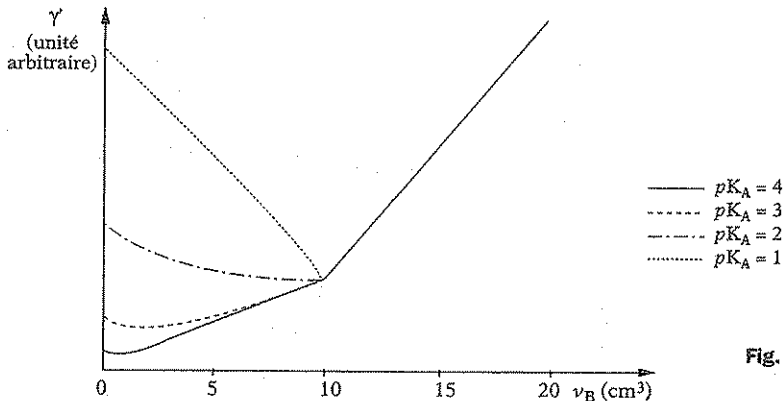


Fig. 4

3. Influence de la dilution de la base forte et de l'acide faible ($pK_A = 4,5$) :

Sur la figure n° 5, on simule les courbes $\gamma = f(v_B)$ pour $v_A = 10 \text{ cm}^3$ et pour :

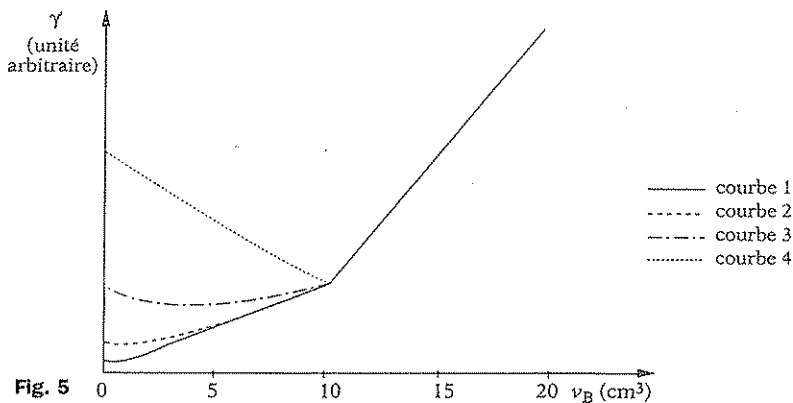
- $c_{A1} = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $c_{B1} = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (courbe 1),
- $c_{A2} = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $c_{B2} = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (courbe 2),
- $c_{A3} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $c_{B3} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (courbe 3),
- $c_{A4} = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $c_{B4} = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (courbe 4).

Rem. : pour chaque couple (c_{Ai} , c_{Bi}), les courbes $\gamma = f(v_B)$ ont été reéchelonnées, afin que :

- les tracés pour les faibles concentrations soient lisibles,
- les portions de droite après l'équivalence soient superposées, permettant une réelle comparaison du comportement des courbes avant l'équivalence.

a) Justifier l'évolution de l'allure des courbes avec la dilution des différents réactifs.

b) Quelle loi retrouve-t-on ici ?



III. Dosage d'un acide faible par une base faible (figure n° 6)

Sur la figure n° 6, on simule les courbes $\gamma' = f(v_B)$ pour :

- | | |
|---|-------------------------------------|
| Becher | Burette |
| - $c_A : 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ | - $c_B : 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ |
| - v_A : volume initial de la solution acide : 10 cm^3 | - v_B : volume de la base ajoutée |

L'acide faible est $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ($pK_A = 4,8$) en solution aqueuse, la base est NH_3 ($pK_A = 9,2$) en solution aqueuse.

1. Indiquer les réactions chimiques responsables des deux parties remarquables de la courbe $\gamma' = f(v_B)$ avant l'équivalence.
2. Pourquoi la courbe $\gamma' = f(v_B)$ a-t-elle une pente nulle après l'équivalence ?

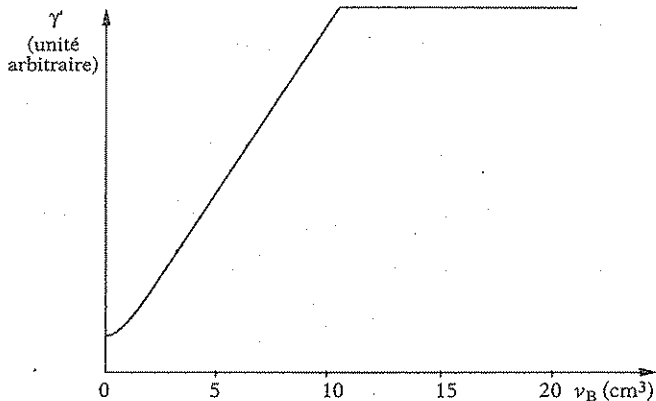


Fig. 6

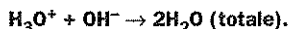
◆ **Préliminaire** : la conductivité γ de la solution est donnée par la loi :

$$\gamma = \sum_i \Lambda_i |z_i| c_i$$

avec Λ_i conductivité équivalente de l'ion i (proportionnelle à sa mobilité) assimilée ici à Λ_i° (dilution infinie) et $|z_i|$ module du nombre de charges de l'ion i .

I. Acide fort/Base forte

1.a) La réaction de titrage est la suivante :



De manière rigoureuse, l'expression de γ est :

$$\gamma = \Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ [\text{H}_3\text{O}^+] + \Lambda_{\text{Cl}^-}^\circ [\text{Cl}^-] + \Lambda_{\text{Na}^+}^\circ [\text{Na}^+] + \Lambda_{\text{OH}^-}^\circ [\text{OH}^-].$$

α) Avant l'équivalence : milieu acide ($o \ll h$)

• Ions indifférents : $[\text{Cl}^-] = \frac{c_A v_A}{v_A + v_B}$ et $[\text{Na}^+] = \frac{c_B v_B}{v_A + v_B}$.

• Excès de H_3O^+ : $h = \frac{c_A v_A - c_B v_B}{v_A + v_B}$.

$$\gamma = \frac{c_A v_A}{v_A + v_B} \left(\Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ + \Lambda_{\text{Cl}^-}^\circ \right) + \frac{c_B v_B}{v_A + v_B} \left(\Lambda_{\text{Na}^+}^\circ - \Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ \right).$$

β) Après l'équivalence : milieu basique ($h \ll o$)

• Ions indifférents : mêmes expressions.

• Excès de OH^- : $o = \frac{c_B v_B - c_A v_A}{v_A + v_B}$.

$$\gamma = \frac{c_A v_A}{v_A + v_B} \left(\Lambda_{\text{Cl}^-}^\circ - \Lambda_{\text{OH}^-}^\circ \right) + \frac{c_B v_B}{v_A + v_B} \left(\Lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \Lambda_{\text{OH}^-}^\circ \right).$$

1.b) À l'équivalence, $\text{pH} = 7$ et $c_A v_A = c_B v_B$.

h et o sont négligeables devant $[\text{Cl}^-]$ et $[\text{Na}^+]$. Les deux expressions donnent alors :

$$\gamma_o = \frac{c_A v_A}{v_A + v_{B_o}} \left(\Lambda_{\text{Na}^+}^o + \Lambda_{\text{Cl}^-}^o \right) \approx \frac{2c_A v_A}{v_A + v_{B_o}} \Lambda^o$$

puisque l'on a supposé dans l'énoncé :

$$\Lambda_{\text{Na}^+}^o \approx \Lambda_{\text{Cl}^-}^o = \Lambda^o.$$

2.a) Il ne s'agit pas de droite puisque la variable v_B apparaît au dénominateur.

2.b) Il suffit de pouvoir négliger au dénominateur v_B devant v_A , donc de négliger la dilution. Il faut un réactif titrant bien plus concentré que le réactif à titrer :

$$c_B \gg c_A \Rightarrow v_B \ll v_A.$$

2.c) Il faut tracer $\gamma' = \gamma (v_A + v_B)$ et on obtient alors des droites même en cas de dilution non négligeable.

2.d) Il suffit de considérer $\Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^o > \Lambda_{\text{OH}^-}^o \gg \Lambda_{(\neq \text{ions})}^o$.

α) Avant l'équivalence :

$$\gamma' = c_A v_A \left(\Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^o + \Lambda_{\text{Cl}^-}^o \right) + \underbrace{\left[c_B \left(\Lambda_{\text{Na}^+}^o - \Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^o \right) \right]}_{\text{pente } \alpha} v_B.$$

La pente α est négative car $\Lambda_{\text{Na}^+}^o < \Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^o$.

β) Après l'équivalence :

$$\gamma' = c_A v_A \left(\Lambda_{\text{Cl}^-}^o - \Lambda_{\text{OH}^-}^o \right) + \underbrace{\left[c_B \left(\Lambda_{\text{Na}^+}^o + \Lambda_{\text{OH}^-}^o \right) \right]}_{\text{pente } \beta} v_B.$$

La pente β est positive.

On peut prévoir : $|p_\alpha| > p_\beta$ car $\Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^o > \Lambda_{\text{OH}^-}^o$.

° *Interprétation physique* : on peut trouver ces pentes rapidement et sans calcul par l'utilisation de la R.P. mais en tenant compte des ions indifférents qui contribuent à la conductivité de la solution.

$v < v_e$: l'ajout de soude remplace les H_3O^+ par des Na^+ , d'où pente en $\Lambda_{\text{Na}^+}^o - \Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^o$.

$v > v_e$: l'ajout de soude (désormais non consommée) apporte des ions Na^+ et OH^- ;

pente en $\Lambda_{\text{Na}^+}^o + \Lambda_{\text{OH}^-}^o$.

3. Les deux droites de la Fig. 2 se coupent en :

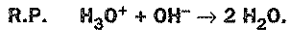
$$v_{B_e} \approx 12,2 \text{ cm}^3 \Rightarrow c_A = \frac{c_B v_{B_e}}{v_A} \approx 0,12 \text{ mol L}^{-1}.$$

II. Acide faible/Base forte

1.a) Avant l'équivalence, on peut distinguer deux zones sur la Fig. 3 :

- Le voisinage de $v_B = 0$.

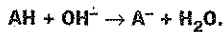
Dans ce cas, l'acide AH est faiblement dissocié initialement en $H_3O^+ + A^-$. Les ions OH^- vont titrer l'acide le plus fort présent, c'est-à-dire H_3O^+ .



Comme dans le titrage précédent, on remplace des H_3O^+ par des Na^+ et la pente est négative.

- Le reste du domaine ($\varepsilon \leq v_B < v_{B_e}$).

Désormais, H_3O^+ est en quantité négligeable et la R.P. s'écrit :



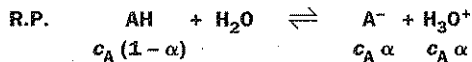
On remplace des molécules par des ions Na^+ et A^- . La pente en $\Lambda_{Na^+}^o + \Lambda_{A^-}^o$ est positive.

- La compétition entre ces deux phénomènes provoque un minimum de γ , d'autant plus près de $v_B = 0$ que l'acide est faible.

1.b) Après l'équivalence, l'excès de soude nous donne une pente en $\Lambda_{Na^+}^o + \Lambda_{OH^-}^o$, donc supérieure à la précédente puisque $\Lambda_{OH^-}^o > \Lambda_{A^-}^o$. Le point d'équivalence apparaît donc au changement de pente.

2. Plus l'acide est faible, plus pK_A augmente.

- Les courbes $pK_A = 4$ ou 3 correspondent à l'interprétation précédente avec l'existence d'un *minimum*. D'autre part, le fait que, pour $v_B = 0$, la conductivité soit plus faible pour AH, $pK_A = 4$, traduit la plus faible ionisation de ce dernier :



En supposant $\alpha \ll 1$, il vient $K_A = c_A \alpha^2$, soit :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_A}{c_A}}.$$

Si $c_A = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\alpha(pK_A = 4) \approx 0,03$ et $\alpha(pK_A = 3) \approx 0,10$.

- Les courbes $pK_A = 2$ ou $pK_A = 1$ se rapprochent désormais du titrage d'un acide fort avec l'absence d'un minimum.

La courbe $pK_A = 1$ correspond à un acide assez dissocié initialement :

$$K_A = c_A \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha^2 + \frac{K_A}{c_A} \alpha - \frac{K_A}{c_A} = 0.$$

$$\alpha(pK_A = 1) \approx 0,62.$$

On observe donc le titrage des H_3O^+ (provoquant par déplacement d'équilibre l'ionisation totale de AH). La courbe est analogue à l'acide fort.

La courbe $pK_A = 2$ correspond à un acide moyen.

$$\alpha(pK_A = 2) \approx 0,27.$$

L'allure est intermédiaire entre les deux types de comportements.

◦ Le point équivalent est commun à tous les titrages puisque tout AH a été titré et γ_e correspond à $\text{Na}^+ + \text{A}^-$.

◦ Au-delà de v_e , on assiste à la pente positive en $\Lambda_{\text{Na}^+} + \Lambda_{\text{OH}^-}$ due à l'excès de soude (comme dans le cas d'un acide fort).

3.a) L'allure des courbes $\gamma' = f(v_B)$ de la Fig. 5 correspond à celle de la Fig. 4.

En d'autres termes, un même acide (pK_A fixé) peut se comporter comme un acide faible, moyen ou fort selon sa dilution.

Plus la dilution augmente, plus l'allure de la courbe se rapproche de celle d'un acide fort.

Cela est normal puisque, par déplacement d'équilibre, la dilution augmente la proportion initiale de H_3O^+ .

De $K_A = \frac{c_A \alpha^2}{1 - \alpha}$, on déduit pour $v_B = 0$.

c_A (mol L ⁻¹)	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
α	0,02	0,05	0,16	0,43

b) On retrouve la loi de dilution d'Ostwald : un acide faible, dont $K_A \gg 10^{-7}$, tend vers un acide fort à dilution infinie.

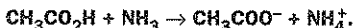
En effet, si $c_A \rightarrow 0$, $\text{pH} \rightarrow 7$ et donc :

$$K_A = \frac{(c_A \alpha) 10^{-7}}{c_A (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \frac{K_A}{10^{-7} + K_A}$$

$\alpha \rightarrow 1$ si $K_A \gg 10^{-7}$ (c'est le cas ici).

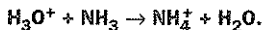
III. Acide faible/Base faible

1. Avant l'équivalence, à l'exception du voisinage de $v_B = 0$, la R.P. s'écrit :



Dans ce large domaine, la conductivité augmente de par l'apparition des ions CH_3COO^- et NH_4^+ . La pente est en $\Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 + \Lambda_{\text{NH}_4^+}^0$.

◦ Par contre, au voisinage de $v_B = 0$, on assiste au titrage des H_3O^+ initialement libérés par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

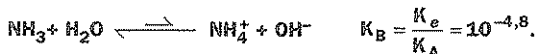


La pente en $\Lambda_{\text{NH}_4^+}^0 - \Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0$ est négative.

Cette partie est très brève car CH_3COOH ($pK_A = 4,8$ et $pc_A = 1$) est très peu dissocié

($\alpha \approx \sqrt{\frac{K_A}{c_A}} = 0,013$), ce que confirme la Fig. 6.

2. Après l'équivalence, on dispose de NH_3 en excès ce qui ne provoque pas de nouveaux ions dans le milieu. En effet NH_3 se comporte comme une base faible.



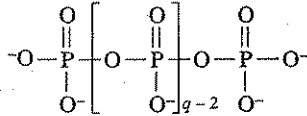
Dans ces conditions, la conductivité ne varie quasiment pas et la pente est nulle (ajout d'une molécule neutre).

ACIDOBASICITÉ, COMPLEXATION, PRÉCIPITATION

III. Dosage d'un polyphosphate.

Complexation et effet adoucissant ————— ENSI

1. On se propose de déterminer le degré de condensation d'un polyphosphate linéaire de formule $(P_qO_{3q+1})^{(q+2)-}$, c'est-à-dire le nombre q d'atomes de phosphore qu'il contient, par dosage acidobasique. Rappelons leur structure :



Dans une première expérience, une prise d'essai de 10 cm³ d'une solution aqueuse du polyphosphate considéré est transformée sans dilution en solution d'acide polyphosphorique (de même structure que le polyphosphate dont il dérive) par passage sur une résine échangeuse d'ions. On dose la solution d'acide polyphosphorique obtenue par une solution d'hydroxyde de sodium 0,10 mol dm⁻³. La courbe de dosage expérimentale est reportée sur la figure 7 (courbe A).

Dans une seconde expérience, on transforme, toujours sans dilution, 10 cm³ de la même solution de polyphosphate initiale en acide phosphorique monomère (H₃PO₄) par rupture des chaînes en milieu acide nitrique concentré et chaud. Le dosage de la solution d'acide phosphorique ainsi obtenue par une solution d'hydroxyde de sodium 0,10 mol dm⁻³ est aussi reportée sur la figure 7 (courbe B).

a) Expliquer l'allure de la courbe de dosage B et indiquer en particulier la nature des espèces prédominantes aux points équivalents.

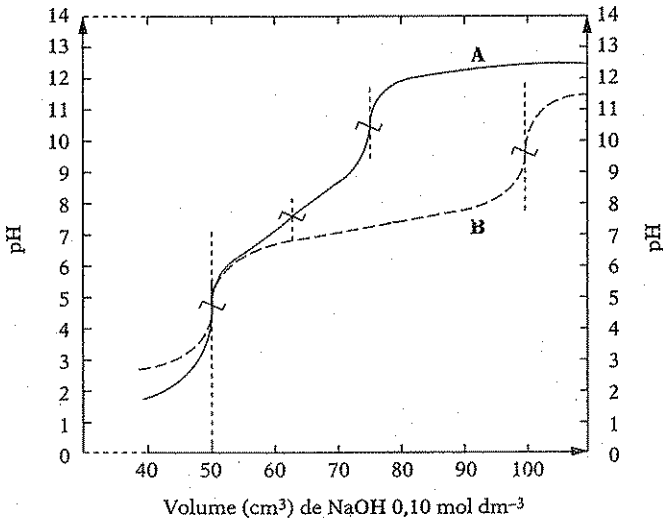


Fig. 7

b) Expliquer l'allure de la courbe de dosage A. Calculer la concentration c_0 de la solution d'acide polyphosphorique dosée et le degré de condensation (q) du polyphosphate considéré.

Données : • On précise que les atomes de phosphore situés en bout de chaîne portent une acidité moyenne ($pK_A < 2$) ou forte et une acidité faible ($pK_A = 6$ à 9), tandis que toutes les autres acidités sont moyennes ($pK_A < 2$) ou fortes.

• Courbes de titrage : Fig. 7.

• Constantes d'acidité :

$$pK_{A,1} (\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1 ; pK_{A,2} (\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2 ; \\ pK_{A,3} (\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,4.$$

2. Les ions des métaux alcalino-terreux tels que Ca^{2+} forment des complexes de stoechiométrie 1:1 avec les polyphosphates. Cette propriété est mise à profit pour adoucir les eaux calcaires. Pour illustrer ce propos, on s'intéresse ici à la composition d'un savon constitué de laurate de sodium NaL ($\text{L} = \text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{COO}^-$) qui joue le rôle de détergent (tensioactif) et de triphosphate de sodium ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) qui joue le rôle d'adoucisseur (complexant). Pour obtenir des propriétés moussantes satisfaisantes, on souhaite pouvoir préparer avec une eau naturelle contenant au départ $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ d'ions Ca^{2+} une solution savonneuse contenant $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ d'ions laurate L^- libres sans qu'il y ait précipitation de CaL_2 .

a) Quelle est la concentration minimale nécessaire en ions triphosphate libres permettant d'éviter la précipitation de CaL_2 ?

b) On admettra que le pH de la solution obtenue après addition du savon dans l'eau naturelle définie ci-dessus est égal à 9,6. Déterminer dans ces conditions la valeur minimale du rapport des concentrations de triphosphate de sodium et de laurate de sodium dans le savon pour que l'on puisse effectivement préparer une solution contenant $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ d'ions laurate L^- libres sans qu'il y ait précipitation de CaL_2 . On précise que les ions L^- et $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ possèdent un caractère basique.

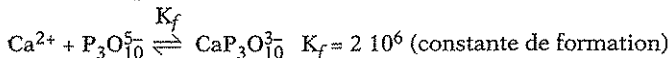
Données : • Constantes d'acidité :

$$pK_{A,4} (\text{HL}/\text{L}^-) = 5,0 \text{ (HL = acide laurique)} \\ pK_{A,5} (\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}/\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}) = 9,3$$

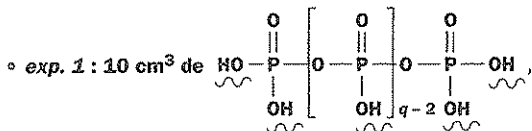
• Produit de solubilité :

$$K_s (\text{CaL}_2) = 3 \cdot 10^{-12} \text{ (CaL}_2 \text{ = laurate de calcium).}$$

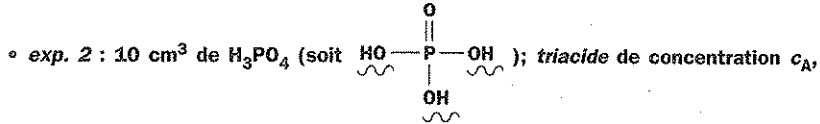
• Formation de complexes :



◆ 1. On donne donc selon l'expérience :

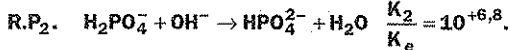
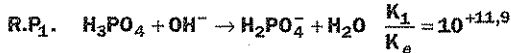


soit $q - 2 + 4 = q + 2$ acidités.



obtenu par rupture des chaînes du polyphosphate précédent.

a) On considère d'abord la courbe B issue de l'expérience 2. On reconnaît les deux sauts de pH successifs consécutifs au dosage de la 1^{re} et de la 2^{de} acidité de H₃PO₄.



Au premier point équivalent (v_{e1} = 50 cm³), nous obtenons l'ampholyte H₂PO₄⁻ pour lequel :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 4,65.$$

On détermine aisément la concentration initiale en H₃PO₄ :

$$c_A v_A = c_B v_B = c_B v_{e1}$$

$$c_A = 0,1 \times \frac{50}{10} = 0,5 \text{ mol L}^{-1}.$$

Au second point équivalent (v_{e2} = 2v_{e1} = 100 cm³), nous obtenons l'ampholyte HPO₄²⁻ pour lequel :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) = 9,8.$$

Pour v = 75 cm³, on peut également vérifier que [HPO₄²⁻] = [H₂PO₄⁻], soit

pH = pK₂ = 7,2 (zone tampon de Henderson).

Remarque : La courbe B est arrêtée à v_B = 110 cm³, mais la 3^e acidité de H₃PO₄ serait trop faible pour être observable (cf. cours).

b) Nous considérons désormais la courbe A relative à l'acide polyphosphorique.

• Elle fait apparaître une première équivalence commune avec H₃PO₄, pour v_{e1} = 50 cm³. Cela correspond au dosage simultané de toutes les acidités moyenne ou forte (pK_A ≤ 2).

D'après la structure de l'acide polyphosphorique, et la donnée de l'énoncé, il n'y aura que deux acidités faibles (une à chaque bout de chaîne), donc q acidités moyenne ou forte au total.

Si on appelle c_o la concentration en acide polyphosphorique, il vient au premier point équivalent :

$$(q c_o) v_A = c_B v_B = c_B v_{e1}$$

soit par comparaison avec l'expérience précédente :

$$c_o = \frac{c_A}{q}$$

• On observe ensuite une 2^e et une 3^e équivalences nettes et distinctes pour v_{e2} = 62,5 cm³ et v_{e3} = 75 cm³.

Elles correspondent au dosage successif des deux acidités faibles (bout de chaîne).

Donc : $(2 c_o) v_A = c_B (v_{e_3} - v_{e_1})$.

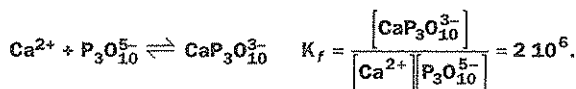
$$c_o = 0,1 \times \frac{25}{20} = 0,125 \text{ mol L}^{-1}.$$

On en déduit le degré de condensation :

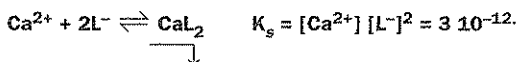
$$q = \frac{c_A}{c_o} = 4$$

2. Écrivons les diverses réactions en compétition pour les ions Ca^{2+} :

◦ **Complexation** :



◦ **Précipitation** :



a) On veut éviter la précipitation, donc :

$$[\text{Ca}^{2+}] < \frac{K_s}{[\text{L}^-]^2}.$$

On veut en outre $[\text{L}^-] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (ions libres), d'où

$$[\text{Ca}^{2+}] < 4,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

Comme nous connaissons la concentration initiale de Ca^{2+} , nous en déduisons que l'ion Ca^{2+} est dissimulé dans le complexe :

$$[\text{Ca}^{2+}]_0 = 2 \cdot 10^{-3} = \underbrace{[\text{Ca}^{2+}]}_{< 4,8 \cdot 10^{-7}} + [\text{CaP}_3\text{O}_{10}^{3-}] \approx [\text{CaP}_3\text{O}_{10}^{3-}].$$

La constante de formation K_f donne $[\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}]$ minimale :

$$[\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}] > \frac{2 \cdot 10^{-3}}{(2 \cdot 10^6)(4,8 \cdot 10^{-7})}, \text{ soit } [\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}] > 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

b) On s'intéresse en outre aux propriétés acidobasiques du ligand $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ et de l'anion précipitant L^- (Fig. 8).

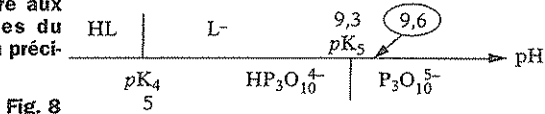


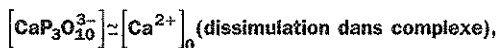
Fig. 8

Le pH = 9,6 de la solution correspond au domaine de prédominance de L^- (majoritaire devant HL) et de $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ (mais avec coexistence de $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$). En l'absence de précipité :

◦ $[\text{L}^-]_0 = [\text{L}^-] + [\text{HL}] = [\text{L}^-] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

◦ $[\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}]_0 = [\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}] + [\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}] + [\text{CaP}_3\text{O}_{10}^{3-}]$.

En utilisant les conditions du a) :



$$[\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}] \approx \frac{[\text{Ca}^{2+}]_0}{K_f [\text{Ca}^{2+}]} > \frac{[\text{Ca}^{2+}]_0 [\text{L}^-]^2}{K_f K_s},$$

il vient :

$$[\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}]_0 \approx [\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}] \left(1 + \frac{h}{K_5} \right) + [\text{Ca}^{2+}]_0$$

$$[\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}]_0 > \frac{[\text{Ca}^{2+}]_0 [\text{L}^-]^2}{K_f K_s} \left(1 + \frac{h}{K_5} \right) + [\text{Ca}^{2+}]_0.$$

Le rapport des concentrations cherché est donc :

$$\frac{[\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}]_0}{[\text{L}^-]_0} > \frac{[\text{Ca}^{2+}]_0 [\text{L}^-]_0}{K_f K_s} \left(1 + \frac{h}{K_5} \right) + \frac{[\text{Ca}^{2+}]_0}{[\text{L}^-]_0}.$$

L'application numérique donne :

$$\frac{[\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}]_0}{[\text{L}^-]_0} > 2,05.$$

IV. Propriétés de l'acide citrique ESEM

Données :

- $\text{H}_4\text{Cit}/\text{H}_3\text{Cit}^- : pK_1 = 3,08$
- $\text{H}_3\text{Cit}^-/\text{H}_2\text{Cit}^{2-} : pK_2 = 4,74$
- $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}/\text{HCit}^{3-} : pK_3 = 5,40$
- $\text{HCit}^{3-}/\text{Cit}^{4-} : pK_4 = 16,00$
- Constante de formation de $\text{CuCit}^{2-} : K_f = 10^{18}$.
- Produit de solubilité du précipité $\text{Cu}(\text{OH})_2 : K_s = 10^{-19,7}$.

A. Dosage de l'acide citrique :

On effectue le dosage de $v_A = 10 \text{ cm}^3$ d'acide citrique, dont on ne connaît pas *a priori* la structure, de concentration initiale $c_A = 2,667 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ par de la soude à la concentration $c_B = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. De même, on effectue la *simulation informatisée* de ce titrage.

Les deux tracés de la courbe $\text{pH} = f(v_B)$, expérimental (---) et théorique (—), sont reportés sur la figure n° 9. On observe, pour les deux courbes, un saut de pH important pour un volume de soude ajouté $v_{B_e} = 80 \text{ cm}^3$.

1. Comparaison avec le dosage d'un acide fort :

a) Montrer que ce volume de soude correspond au volume à l'équivalence qu'on aurait obtenu en dosant un acide fort de concentration $3 c_A$.
Conclusion ?

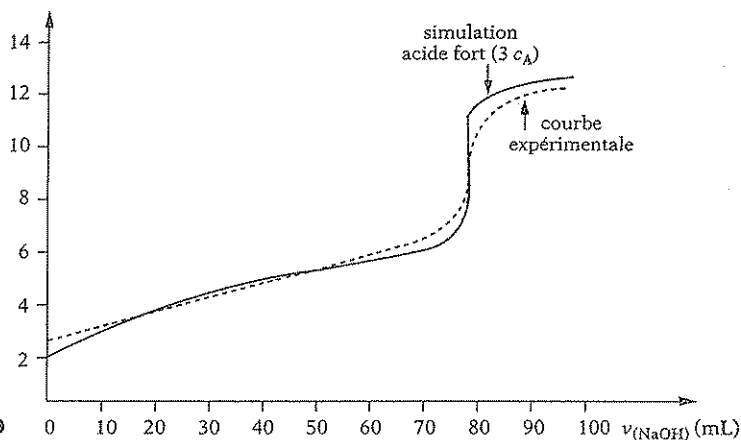
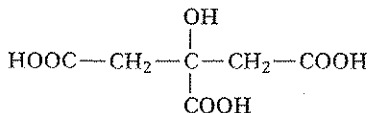


Fig. 9 0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 $v_{(\text{NaOH})}$ (mL)

b) Montrer, grâce à l'allure de la courbe $\text{pH} = f(v_B)$, que le dosage d'un équivalent d'acide citrique ne peut pas se résumer au dosage de trois équivalents d'acide fort.

2. Relation structure/acido-basicité :

On trouve dans la littérature la formule de l'acide citrique :



Il s'agit d'un tétraacide, noté H_4Cit , dont les pK_A sont donnés en annexe.

Préciser les quatre hydrogènes responsables des acidités de H_4Cit . Lequel correspond au pK_A de 16,00 ? Conclusion pour le titrage.

3. Courbes de répartition :

Grâce au logiciel de simulation, on peut tracer simultanément une courbe $\text{pH} = f(v_B)$ et les pourcentages des différentes espèces en solution lors du dosage. Sur la figure n° 10 sont représentés les pourcentages des espèces H_4Cit , H_3Cit^- , $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$ et HCit^{3-} en fonction du volume de base ajoutée.

a) Montrer, grâce à ces courbes de répartition, que les différentes acidités ne sont pas dosées séparément.

b) Pourquoi les trois premières acidités ne sont-elles pas dosées séparément ?

c) Quelles seraient les courbes de répartition si les trois premières acidités étaient dosées séparément ?

On tracera de façon précise ces courbes :

- donner en particulier les valeurs des volumes de soude ajoutée séparant le dosage de chaque acidité,
- écrire, pour chaque dosage, la réaction chimique ayant lieu au sein de la solution.

B. Dosage du mélange Cu^{2+} /acide citrique :

On trouve dans la littérature que l'ion citrate Cit^{4-} peut former avec les ions cuivrique Cu^{2+} un complexe de formule CuCit^{2-} (voir données).

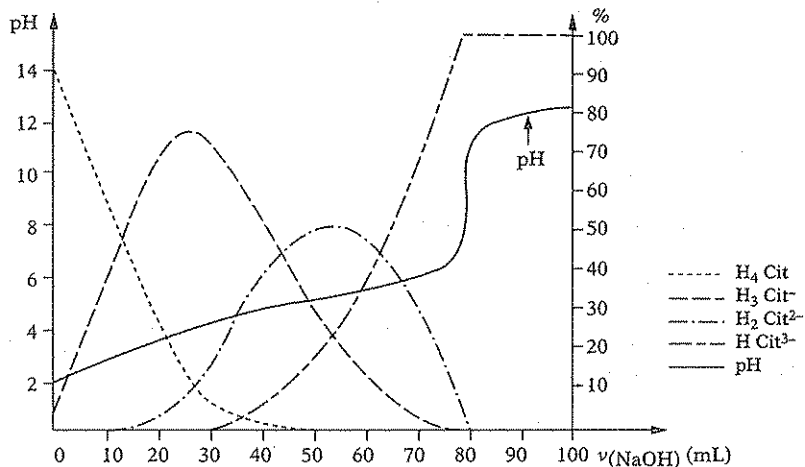


Fig. 10

1. Écrire l'équilibre traduisant la formation de ce complexe, ainsi que l'expression de sa constante d'équilibre.

2. Ajout stœchiométrique d'ions Cu^{2+} :

a) On ajoute à $v_A = 10 \text{ cm}^3$ de la solution d'acide citrique du I, un certain volume v_1 de solution de sulfate de cuivre (II) de concentration $c_1 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Quel volume faut-il en verser pour amener la même quantité d'ions Cu^{2+} que d'acide citrique initialement en solution ?

b) On dose ce mélange par une solution de soude à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ et on réalise parallèlement la simulation informatisée de ce dosage. L'accord entre expérience et simulation est excellent ; la figure n° 11 représente la courbe de dosage simulée $\text{pH} = f(v_B)$, et on remarque un saut de pH important pour $v_B \approx 106,7 \text{ cm}^3$. Pour comprendre cette courbe, on a tracé les courbes de répartition de toutes les espèces en solution (Fig. 12) ; on remarque que :

- Les pourcentages des espèces Cit^{4-} , HCit^{3-} et $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$ sont quasi nuls, quel que soit le volume de soude ajoutée.

- Seuls les pourcentages de H_4Cit , H_3Cit^- , Cu^{2+} et CuCit^{2-} sont non négligeables.

α) Pour les trois intervalles de volume proposés ci-dessous, décrire qualitativement les réactions chimiques ayant lieu en solution :

- $0 < v_B < 5 \text{ cm}^3$,
- $5 < v_B < 35 \text{ cm}^3$,
- $35 < v_B < 106,7 \text{ cm}^3$.

β) Montrer par le calcul que $\%(\text{Cu}^{2+}) = 0$ est bien atteint pour $v_B = 106,7 \text{ cm}^3$.

Pourquoi a-t-on un saut de pH plus loin et pourquoi est-il plus marqué que lors du dosage sans ions Cu^{2+} ?

3. Ajout d'un excès d'ions Cu^{2+} :

On ajoute, à $v_A = 10 \text{ cm}^3$ de la solution d'acide citrique du I, $v_2 = 20 \text{ cm}^3$ de solution de sulfate de cuivre (II) à $c_2 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, et on simule la courbe de dosage de ce mélange par de la soude à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

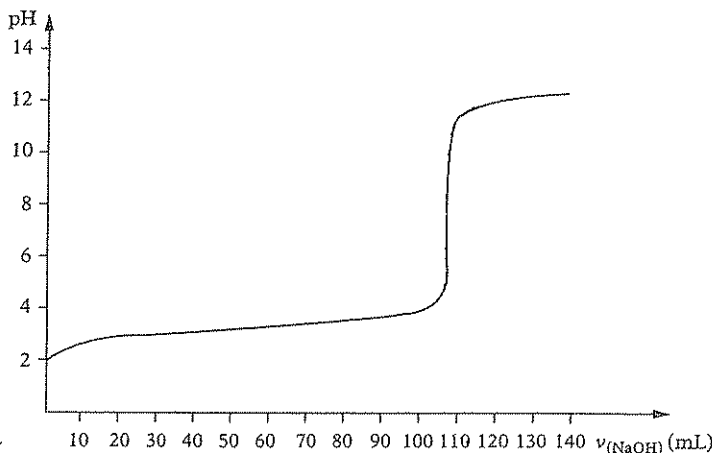


Fig. 11

a) Dans un premier temps, on ne trace que les courbes de répartition des espèces en solution contenant l'élément cuivre (Fig. 13) ; on observe un plateau pour une valeur de $\%(\text{CuCit}^{2-}) = 66,7$ entre $v_{B_1} \approx 106,7 \text{ cm}^3$ et $v_{B_2} \approx 133,4 \text{ cm}^3$, soit une « largeur de plateau » de $26,7 \text{ cm}^3$.

α) Expliquer l'existence de ce plateau, et écrire la réaction chimique qui en est responsable. Il est conseillé de bien lire les données.

β) Pourquoi le pH évolue-t-il très peu sur cet intervalle ?

γ) Montrer par le calcul que ce plateau a bien une largeur de $26,8 \text{ cm}^3$, et qu'il se trouve bien pour une valeur de $\%(\text{CuCit}^{2-}) = 66,7$.

b) Le pourcentage total de cuivre en solution, libre ou complexé, tend vers 0 si v_B augmente au-delà de $133,4 \text{ cm}^3$. Pour comprendre ce phénomène, on

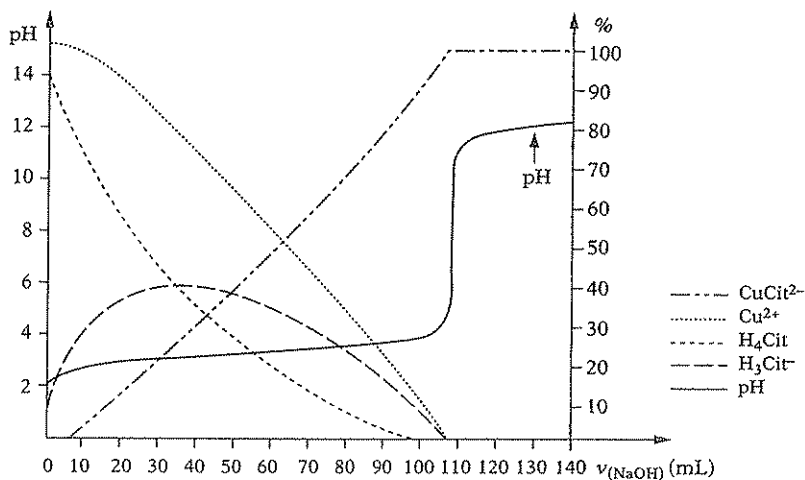


Fig. 12

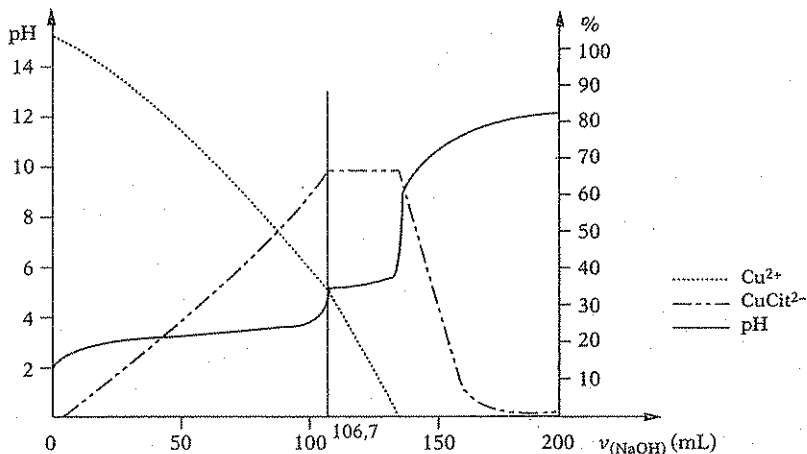


Fig. 13

décide de tracer toutes les courbes de répartition (Fig. 14). Il apparaît que, pour $v_B > 133,4 \text{ cm}^3$, seules les espèces HCit^{3-} et CuCit^{2-} sont en présence notable en solution.

À la vue de l'allure des courbes de répartition :

- α) Trouver la transformation chimique que subit CuCit^{2-} .
- β) Écrire la réaction chimique correspondante.

c) Conclure quant à l'avantage et l'inconvénient d'ajouter l'ion Cu^{2+} pour doser l'acide citrique.

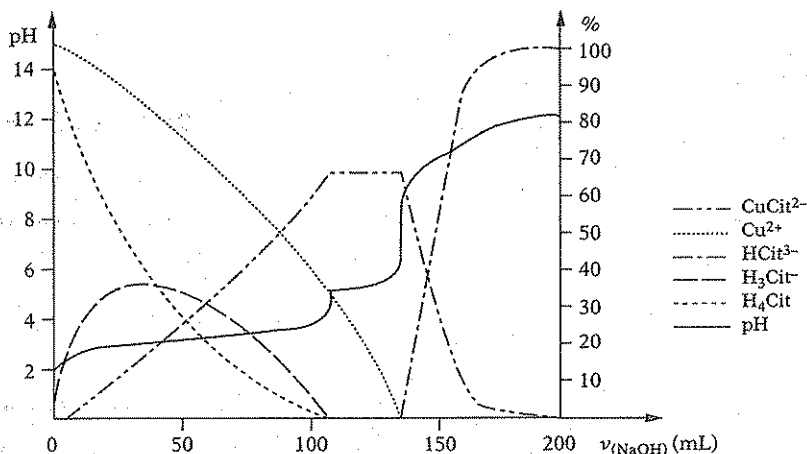


Fig. 14

◆ A. Dosage de l'acide citrique

1.a) La quantité de soude ajoutée à l'équivalence est :

$$c_B v_{B_0} = 8 \text{ mmol.}$$

La quantité d'acide initial H_4Cit est :

$$c_A v_A = 2,667 \text{ mmol.}$$

On constate donc que : $c_B v_{B_0} = 3 c_A v_A$.

Un monoacide fort de concentration $3c_A$ aurait pour point équivalent :

$$c_B v_e = (3 c_A) v_A, \text{ soit } v_e = v_{B_0}.$$

On peut donc conclure que H_4Cit a vu ses trois premières acidités titrées.

1.b) La courbe expérimentale et la courbe théorique (Fig. 9) ne se superposent pas, notamment au voisinage de $v_B = 0$ (le pH est plus élevé, ce n'est pas un acide fort) et de $v_B = v_e$ (le saut de pH est plus faible ainsi que la pente au P.E.). Néanmoins, il y a un seul saut de pH.

Les trois premières acidités de H_4Cit sont titrées simultanément mais ce sont des acidités moyennes ou faibles.

2. Il y a trois fonctions acide carboxylique R—COOH (analogie avec l'acide acétique CH_3COOH , $pK_A = 4,75$) et une fonction alcool R—OH (acide indifférent dans l'eau, donc correspondant ici à $pK_A = 16$).

On comprend pourquoi l'on n'observe pas le titrage de la 4^e acidité de H_4Cit .

3.a) Les courbes de répartition (Fig. 10) montrent qu'à tout pH quasiment, il existe trois formes dérivées de l'acide citrique en solution, preuve que deux titrages successifs interfèrent.

3.b) Les titrages sont simultanés en raison des pK_A très voisins :

$$pK_2 - pK_1 = 1,66 \text{ et } pK_3 - pK_2 = 0,66.$$

3.c) Si les acidités étaient dosées séparément, on retrouverait le modèle simple d'un triacide faible :



E.I. (mol) $c_A v_A \quad c_B v_B$

E.F. $c_A v_A - c_B v_B \quad c_B v_B$

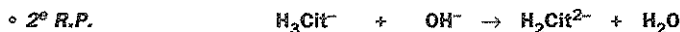
- D'où les pourcentages molaires des espèces dérivées de H_4Cit :

$$\%(H_3Cit^-) = \frac{c_B v_B}{c_A v_A} = x \text{ et } \%(H_4Cit) = \frac{c_A v_A - c_B v_B}{c_A v_A} = 1 - \frac{c_B v_B}{c_A v_A} = 1 - x.$$

c_B , c_A et v_A étant fixés, il s'agit de fonctions affines de v_B .

- La première équivalence aurait lieu pour $x = 1$:

$$c_A v_A = c_B v_{B_1} \Rightarrow v_{B_1} = 26,67 \text{ cm}^3.$$



E.I. (mol) $c_A v_A \quad c_B v_B - c_A v_A$

E.F. $2c_A v_A - c_B v_B \quad c_B v_B - c_A v_A$

- D'où les distributions :

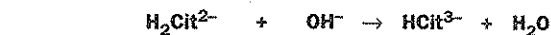
$$\%(H_3Cit^-) = \frac{2c_A v_A - c_B v_B}{c_A v_A} = 2 - x \text{ et } \%(H_2Cit^{2-}) = \frac{c_B v_B - c_A v_A}{c_A v_A} = x - 1.$$

On a toujours des *fonctions affines* de v_B (ou de x).

- La deuxième équivalence ($x = 2$) correspond à :

$$c_A v_A = c_B v_{B_2} - c_A v_A \text{ soit } v_{B_2} = 2v_{B_1} = 53,34 \text{ cm}^3.$$

• 3^e R.P.



$$\text{E.I. (mol)} \quad c_A v_A \quad c_B v_B - 2c_A v_A$$

$$\text{E.F.} \quad 3c_A v_A - c_B v_B \quad c_B v_B - 2c_A v_A$$

- D'où les distributions :

$$\%(\text{H}_2\text{Cit}^{2-}) = \frac{3c_A v_A - c_B v_B}{c_A v_A} = 3 - x \text{ et } \%(\text{HCit}^{3-}) = \frac{c_B v_B - 2c_A v_A}{c_A v_A} = x - 2.$$

- Et la troisième équivalence pour $v_{B_3} = 3v_{B_1} = 80 \text{ cm}^3$.

• Les courbes de répartition théoriques sont tracées en Fig. 15.

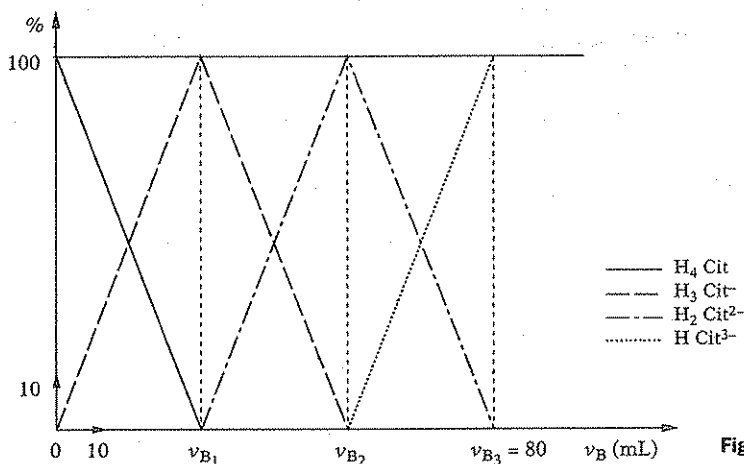
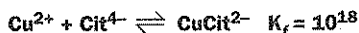


Fig. 15

B. Dosage du mélange $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_4\text{Cit}$

1. La réaction de complexation s'écrit :



$$K_f = \frac{[\text{CuCit}^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cit}^{4-}]}$$

2.a) On veut ajouter Cu^{2+} en quantité égale à H_4Cit . Il faut donc : $c_A v_A = c_1 v_1$ soit $v_1 = 13,33 \text{ cm}^3$.

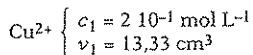
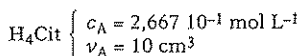
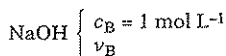
2.b) On réalise le titrage de la Fig. 16.

Initialement la courbe de répartition de CuCit^{2-} de la figure 12 montre l'absence de toute complexation : $v_B = 0 \Rightarrow \%(\text{CuCit}^{2-}) = 0$.

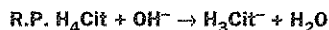
L'ajout de soude va permettre de complexer Cu^{2+} .



Fig. 16



$\alpha) \circ 0 < v_B < 5 \text{ cm}^3$: pas de complexe d'après la courbe de répartition, donc seul phénomène acidobasique :

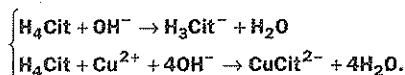


$\circ 5 < v_B < 35 \text{ cm}^3$: les $\%(\text{H}_3\text{Cit}^-)$ et

$\%(\text{CuCit}^{2-})$ augmentent simultanément. Cela traduit que le titrage des quatre acidités a lieu désormais simultanément :



Comme H_4Cit est pour l'instant en excès, on peut traduire les phénomènes par les deux équations :



Cela résume qu'il n'y a jamais de HCit^{3-} et $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$ en quantités appréciables dans le milieu.

$\circ 35 < v_B < 106,7 \text{ cm}^3$: désormais $\%(\text{H}_3\text{Cit}^-)$ diminue également. Cela signifie que le titrage de H_3Cit^- a commencé à son tour et que la complexation élimine toutes les formes dérivées de l'acide citrique.

B) La 4^e acidité de H_4Cit était trop faible pour être titrée par la soude.

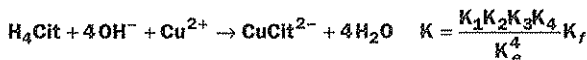
On observait le titrage des trois acidités pour $v_B = 80 \text{ cm}^3$. Désormais le saut de pH a lieu pour $v_{B_0} = 106,7 \text{ cm}^3$, preuve que l'on titré les quatre acidités :

$$c_B v_{B_0} = 4c_A v_A \Rightarrow v_{B_0} = 106,7 \text{ cm}^3.$$

On constate d'autre part que $\%(\text{Cu}^{2+}) = 0$ lors du saut de pH, ce qui correspond au fait qu'on a ajouté Cu^{2+} en quantité $c_A v_A$.

Tout se passe comme si les $c_A v_A$ mol de H_4Cit étaient transformées par la soude ($4c_A v_A$) en $c_A v_A$ mol de Cit^{4-} elles-mêmes complexées par $c_A v_A$ mol de Cu^{2+} .

La complexation a rendu plus forte la 4^e acidité et a amélioré la précision du titrage avec un saut de pH plus net :



$$\text{soit } K = 10^{+44,78} \text{ (totale).}$$

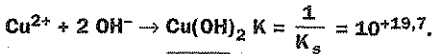
Remarque : Comme tout le Cu^{2+} a été complexé, il ne se forme pas de précipité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ même en milieu basique, ce que l'on vérifie sur la figure 12 :

$$\%(\text{CuCit}^{2-}) = 100 \% \text{ pour } \text{pH} > \text{pH}_{(v_{B_0})}$$

3.a) On recommence le même titrage mais en ayant mis désormais Cu^{2+} en excès.

La figure 5 permet de voir une décroissance régulière du $\%(\text{Cu}^{2+})$ comme dans le titrage précédent mais un arrêt brutal de la croissance du $\%(\text{CuCit}^{2-})$, dû à la formation du précipité $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

α) La réaction chimique responsable est :

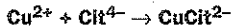


β) Le pH n'évolue quasiment plus quand le précipité apparaît car tous les OH^- ajoutés sont consommés par le Cu^{2+} en excès sous forme de précipité.

γ) • Le plateau commence pour $v_B = 106,7 \text{ cm}^3$ soit la fin du titrage des 4 acidités de H_4Cit :

$$c_B v_{B_1} = 4c_A v_A \Rightarrow v_{B_1} = 106,7 \text{ cm}^3$$

Reste alors en ions Cu^{2+} libres d'après la R.P.

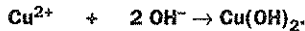


$$c_2 v_2 - c_A v_A \quad c_A v_A$$

$$\text{soit } \%(\text{CuCit}^{2-}) = \frac{c_A v_A}{c_2 v_2} = 66,7\% \text{ et } \%(\text{Cu}^{2+}) = 33,3\%$$

ce que l'on observe sur la figure 13.

• La largeur du plateau correspond à la R.P.



Quantités :

$$c_2 v_2 - c_A v_A \quad c_B (v_{B_2} - v_{B_1})$$

soit :

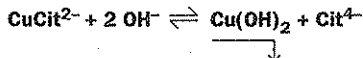
$$n_{\text{OH}^-} = 2n_{\text{Cu}^{2+}} \Rightarrow v_{B_2} - v_{B_1} = \frac{2(c_2 v_2 - c_A v_A)}{c_B}$$

On vérifie $v_{B_2} - v_{B_1} = 26,7 \text{ cm}^3$.

Le plateau se termine à $v_{B_2} = 133,4 \text{ cm}^3$. Nous avons ici consommé tous les ions Cu^{2+} libres.

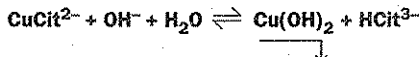
3.b) L'ajout ultérieur de soude va désormais détruire le complexe par déplacement d'équilibre.

α) Il se produit le premier phénomène :



mais Cit^{4-} ne peut exister dans l'eau puisque l'acide conjugué HCit^{3-} est indifférent ($pK_a = 16$).

β) La véritable R.P. est donc :



On comprend désormais pourquoi, alors que $\%(\text{CuCit}^{2-})$ diminue, $\%(\text{HCit}^{3-})$ augmente : quand tout le cuivre est sous forme de précipité, tout l'acide citrique est sous forme de HCit^{3-} (Fig. 14).

3.c) L'avantage de l'ajout de Cu^{2+} pour doser l'acide citrique se trouve dans une meilleure précision (saut de pH plus grand). En outre l'apparition de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ joue le

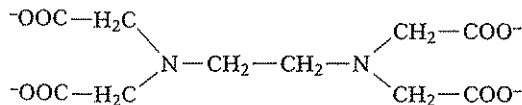
rôle d'indicateur de fin de réaction si on a mis Cu^{2+} en excès : le précipité peut se détecter visuellement (ou avec un spectrophotomètre). On se ramène ainsi facilement à un dosage volumétrique.

V. Préparation d'une solution titrée d'E.D.T.A. CHIMIE Apport de l'informatique CENTRE

Toutes les données utiles à la résolution du problème sont rassemblées à la fin de l'énoncé.

On remarquera que les réactifs titrants sont toujours utilisés à des concentrations suffisamment élevées pour que la dilution soit négligeable.

• L'anion éthylènediaminotétraacétate (souvent désigné sous le sigle E.D.T.A.) :



donne des complexes très stables avec la quasi-totalité des cations métalliques, à l'exception des cations alcalins, Na^+ et K^+ notamment. Cette propriété est mise en œuvre dans de nombreuses applications, tant au plan industriel (la complexation par les ions aminopolycarboxylate remplace progressivement, dans de nombreux domaines, celle par les ions cyanure) qu'à l'échelle du laboratoire, où l'E.D.T.A. est utilisé pour le titrage des cations métalliques en solution aqueuse.

• L'anion éthylènediaminotétraacétate sera représenté, pour simplifier l'écriture, par Y^{4-} . Le produit commercial utilisé pour la préparation des solutions est le sel disodique ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) de l'acide correspondant (acide éthylènediaminotétraacétique, H_4Y). Plusieurs méthodes peuvent être mises en œuvre pour l'étalonnage d'une telle solution.

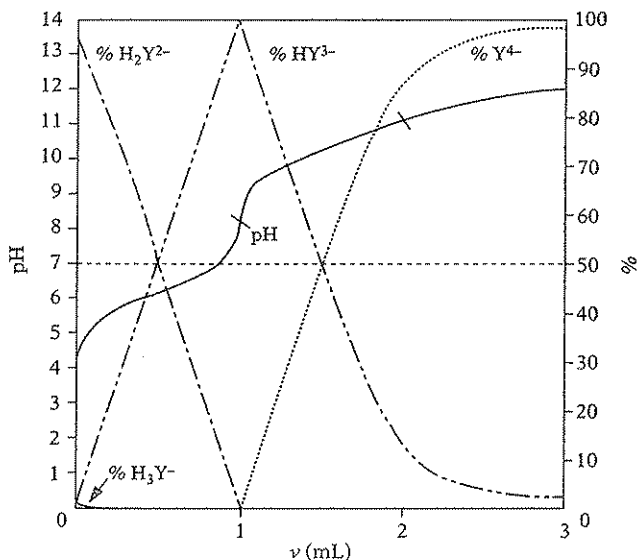


Fig. 17 : Titrage de 100 mL de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 10^{-2} mol L^{-1} par NaOH 1 mol L^{-1} : courbes de variation du pH et des pourcentages des différentes formes de l'E.D.T.A. en fonction du volume de soude ajouté.

1. Titrage acidobasique

1.1. Titrage direct par une base forte

Considérons le titrage de 100 mL d'une solution du sel disodique de l'E.D.T.A. ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) de concentration $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ par une solution de soude 1 mol L^{-1} . La courbe théorique de titrage, montrant la variation du pH en fonction du volume v de réactif titrant ajouté, est représentée sur la figure 17 de même que les courbes de variation du pourcentage des différentes formes de l'E.D.T.A. au cours du titrage (courbes obtenues par simulation sur micro-ordinateur).

- Déterminer et justifier par le calcul la composition et le pH de la solution initiale (on admettra l'absence de complexation de Na^+ avec Y^{4-}).
- Indiquer les réactions de titrage successivement mises en jeu et calculer le volume de réactif correspondant à chaque point d'équivalence.
- Montrer que le pH aux points $v = 0,5$; 1 ; $1,5$ et 2 mL est calculable *a priori* (on pourra utiliser les courbes de répartition pour justifier les approximations effectuées).
- On note l'absence de saut net de pH autour de $v = 2 \text{ mL}$. Calculer le pourcentage de Y^{4-} en ce point d'équivalence. Interpréter l'écart à la quantitativité.
- Dans le cas où l'on ferait le titrage avec un indicateur coloré de pH de pK_A bien choisi et dont le domaine de virage s'étendrait sur 1,6 unités de pH, quel serait l'intervalle de volume de virage correspondant ? Quelle serait alors la précision du titrage ?

1.2. Titrage en présence d'ions Cd^{2+} en excès

On préconise, pour améliorer la précision du titrage, d'opérer en présence d'ions Cd^{2+} , qui forment avec l'E.D.T.A. un complexe CdY^{2-} très stable. La courbe théorique de titrage par la soude, $\text{pH} = f(v)$, et les courbes de répartition, pour une solution contenant à la préparation $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ et $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} , sont représentées sur la figure 18.

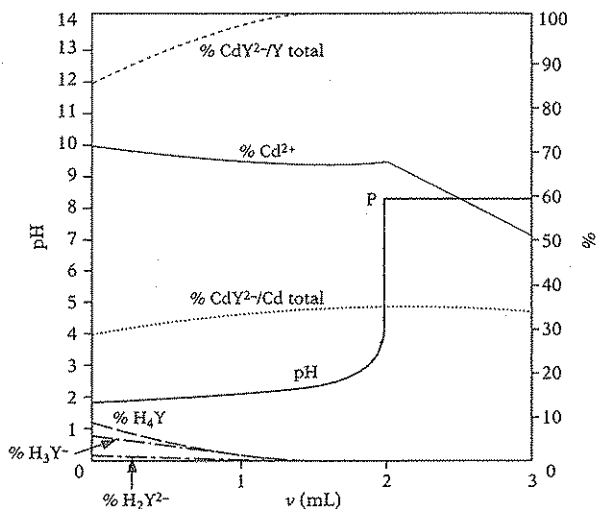


Fig. 18 : Titrage de 100 mL d'une solution contenant à la préparation $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ et $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ d'ions Cd^{2+} par $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$: courbes de variation du pH et des pourcentages des différentes formes de l'E.D.T.A. et du cadmium en fonction du volume de soude ajouté.

a) Quelle est la réaction prédominante mise en jeu lors de l'addition de Cd^{2+} à la solution du sel disodique ? Quels seraient la composition et le pH de cette solution si la réaction était totale ?

b) Comment expliquez-vous la présence des espèces H_3Y^- et H_4Y en faible proportion ?

Quelles réactions observe-t-on lors de l'addition de soude jusqu'au point anguleux P ? Pourquoi opère-t-on en présence d'ions Cd^{2+} en excès ?

c) Quelle est la réaction mise en jeu à partir du point P ? Justifier votre réponse par le calcul du pH en P. Pourquoi le pourcentage du cadmium sous forme CdY^{2-} reste-t-il constant à partir du volume correspondant au point P ?

d) Justifier l'emploi du rouge de phénol (intervalle de virage en pH : 6,4 – 8,0) comme indicateur et expliciter le mode de dépouillement des résultats expérimentaux obtenus pour accéder à la concentration de la solution d'E.D.T.A. préparée (on désignera par v_{OH^-} le volume de soude titrée, de concentration C_{OH^-} , et par v_0 le volume de la prise d'essai de la solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$).

2. Titrage complexométrique

Une autre méthode d'étalonnage de la solution du sel disodique de l'E.D.T.A. consiste à l'utiliser pour le titrage d'une solution étalon d'un cation métallique, Cd^{2+} par exemple.

Il faut alors disposer d'un indicateur coloré de concentration des ions Cd^{2+} libres, qui change brutalement de coloration autour d'une valeur donnée de

$p\text{Cd} \left(= -\log \left[\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{\text{mol L}^{-1}} \right] \right)$, et opérer en solution tampon de pH.

La figure 19 représente les courbes de variation de $p\text{Cd}$ et du pourcentage des formes du cadmium au cours du titrage par $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de 10 mL d'une solution Cd^{2+} $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ en présence d'un mélange équimolaire d'acide acétique et d'acétate de sodium, chacun à la concentration $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

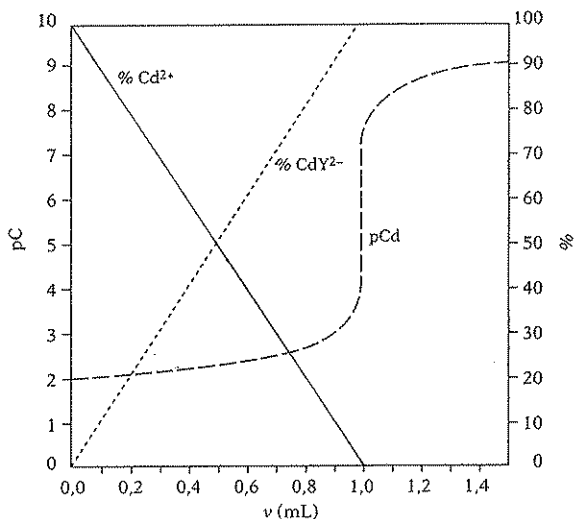


Fig. 19 : Titrage de 10 mL d'une solution d'ions Cd^{2+} $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, en présence d'acide acétique $5 \cdot 10^{-1}$ et d'acétate de sodium $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, par une solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$: courbes de variation du $p\text{Cd} \left(= -\log \left[\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{\text{mol L}^{-1}} \right] \right)$ et des pourcentages des formes de cadmium en fonction du volume d'E.D.T.A. ajouté.

a) Pourquoi le pH est-il imposé par le mélange $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$? Quelle en est la valeur ? Quelle est la forme prédominante (autre que CdY^{2-}) de l'espèce Y dans ces conditions ?

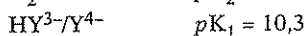
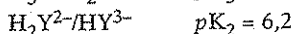
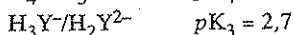
b) En déduire la réaction de titrage *effectivement* mise en jeu et montrer que le calcul de la constante d'équilibre correspondante permet de retrouver, par un calcul simple, la valeur de $p\text{Cd}$ au point d'équivalence. Calculer la valeur de $p\text{Cd}$ en ce point.

c) La figure 20 montre les courbes observées dans les mêmes conditions, mais en l'absence de tampon acétate. Comment expliquez-vous l'absence de saut net de $p\text{Cd}$ au point d'équivalence théorique ?

Prévoir comment évolue *qualitativement* le pH de la solution dans ce cas. Comparer avec le cas précédent.

I. Données thermodynamiques

1. Couples acide-base (attention à la numérotation)



2. Constante de formation de complexe

$$\text{CdY}^{2-} \quad \beta_1 = \frac{[\text{CdY}^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} \quad \text{avec } \log \beta_1 = 16,6.$$

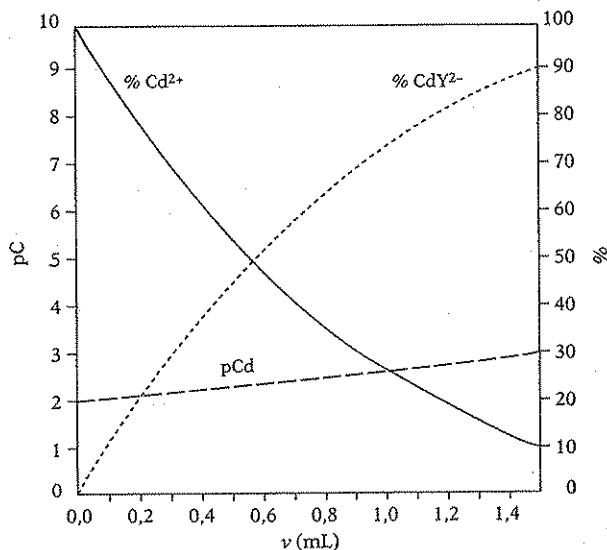
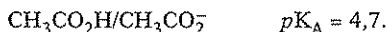


Fig. 20 : Titrage de 10 mL de Cd^{2+} 10^{-2} mol L⁻¹ par $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 10^{-1} mol L⁻¹ en l'absence de tampon acétate ; courbes de variation du $p\text{Cd}$ ($= -\log \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{\text{mol L}^{-1}}$), et des pourcentages des formes de cadmium en fonction du volume d'E.D.T.A. ajouté.

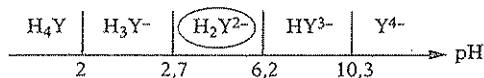
3. Constante d'acidité de l'acide acétique



4. Produit de solubilité de l'hydroxyde de cadmium

$$K_s = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 5 \cdot 10^{-14} \quad (pK_s = 13,3).$$

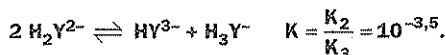
◆ 1. Titrage acidobasique



1.1.a) La solution initiale correspond à l'ampholyte H_2Y^{2-} de concentration $c_o = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 21).

Fig. 21

• En première hypothèse, on peut supposer que la R.P. est :



Cette réaction est peu avancée et conduit à l'équilibre :

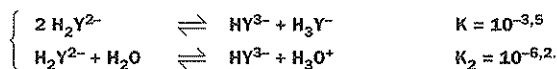
$$[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = c_o \quad \text{et} \quad [\text{HY}^{3-}] = [\text{H}_3\text{Y}^-] = c_o \sqrt{K} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Du produit K_2K_3 , on déduit : $K_2K_3 = h^2$.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_2 + pK_3) = 4,45 \approx 4,5.$$

Mais pour un tel pH, $h = 10^{-4,45} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ n'est pas négligeable devant $[\text{HY}^{3-}]$ et $[\text{H}_3\text{Y}^-]$ ce qui signifie qu'on ne peut négliger l'action de H_2Y^{2-} acide sur l'eau.

* • Un calcul plus détaillé (qui ne correspond pas ici à l'esprit du problème basé sur les courbes de distribution) tiendrait compte des deux réactions simultanées :



On obtiendrait $h^2 = K_2K_3 \frac{c_o}{K_3 + c_o}$, soit : $\text{pH} = 4,49 \approx 4,5$.

La composition de la solution est donc :

$$[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] \approx c_o = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HY}^{3-}] = c_o \frac{h}{K_3} + h = 1,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{Y}^-] = \frac{c_o h}{K_3} = 1,62 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

On déduit $[\text{Y}^{4-}]$ et $[\text{H}_4\text{Y}]$ de K_4 et K_1 :

$$[\text{Y}^{4-}] = \frac{K_1 [\text{HY}^{3-}]}{h} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1},$$

et

$$[\text{H}_4\text{Y}] = \frac{[\text{H}_3\text{Y}^-] h}{K_4} = 5,25 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

1.1.b) On réalise le titrage de la figure 22.

H_2Y^{2-} est donc ici un diacide dont les acidités vont être titrées *successivement* ($pK_1 - pK_2 = 10,3 - 6,2 = 4,1$) et *séparément*.

• 1^{re} R.P. : $H_2Y^{2-} + OH^- \rightarrow HY^{3-} + H_2O$.

Cette réaction est quantitative car sa constante d'équilibre ($\frac{K_2}{K_e} = 10^{+7,2}$) est élevée.

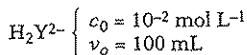
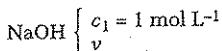
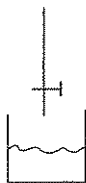


Fig. 22

À la 1^{re} équivalence :

$$c_0 v_0 = c_1 v_{e1}, \text{ soit } \underline{v_{e1} = 1 \text{ mL.}}$$

• 2^e R.P. : $HY^{3-} + OH^- \rightleftharpoons Y^{4-} + H_2O \quad \frac{K_1}{K_e} = 10^{+3,7}$.

La 2^e équivalence théorique correspond à :

$$2 c_0 v_0 = c_1 v_{e2}, \text{ soit } \underline{v_{e2} = 2 \text{ mL.}}$$

Mais la donnée de la figure 17 montre que ce titrage n'est pas quantitatif (pas de saut net de pH à 2 mL et présence non négligeable de HY^{3-}).

Remarque : on constate que $v_e \ll v_0$. La dilution reste négligeable.

1.1.c) On utilise les courbes de répartition de la figure 17.

• $v = 0,5 \text{ mL}$: mélange tampon de Henderson $[H_2Y^{2-}] = [HY^{3-}]$.

Dans ce cas,

$$\underline{pH = pK_2 = 6,2.}$$

• $v = 1 \text{ mL}$: ampholyte HY^{3-} .

La R.P. est $2 HY^{3-} \rightleftharpoons H_2Y^{2-} + Y^{4-}$, conduisant à :

$$\underline{pH = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_1) = 8,25 = 8,3.}$$

On vérifie bien ici que h et o sont négligeables...

• $v = 1,5 \text{ mL}$: mélange tampon de Henderson $[HY^{3-}] = [Y^{4-}]$.

On a encore :

$$\underline{pH = pK_1 = 10,3.}$$

Remarquons que dans le domaine [0,2 mL, 1,8 mL] les courbes de répartition sont linéaires ce qui prouve la quantitatité des réactions de titrage. Par contre après 1,8 mL, les courbes s'arrondissent...

• $v = 2 \text{ mL}$: solution basique $[Y^{4-}] = c_0$ si le titrage avait été quantitatif, et en fait $[Y^{4-}] = c_0(1 - \alpha)$ avec α de l'ordre de 13 à 14 % graphiquement (on lit en effet % $HY^{3-} = \alpha \approx 0,13$ à 0,14).

La R.P. s'écrit :



E.I.

c_0

E.F.

$c_0(1 - \alpha)$

$c_0\alpha \quad c_0\alpha = o$.

L'équation du 2nd degré donne : $\frac{K_e}{K_1} = 10^{-3,7} = \frac{o^2}{c_0 - o}$, soit $\underline{pH = 11,1.}$

1.1.d) On déduit facilement α de $\alpha = \frac{o}{c_0} = 0,137$, soit :

$$\underline{\% HY^{3-} = 13,7\% \text{ et } \% Y^{4-} = 86,3\%.}$$

On voit que l'écart à la quantitativité est de 13,7 % ce qui se justifie par la faible valeur de K_1 ($pK_1 = 10,3$) et la valeur moyenne de la concentration ($pc_0 = 2$).

1.1.e) Adapter l'indicateur coloré revient à choisir :

$$pK_{A_{\text{ind. col.}}} \approx pM_{p.e.}$$

◦ Première équivalence : la zone de virage doit correspondre à $pH = 8,25 \pm 0,8$ soit :

$$- \text{ pour } pH = 7,45 = pK_2 + \log \frac{[HY^{3-}]}{[H_2Y^{2-}]} = 6,2 + \log \frac{c_1 v}{c_0 v_0 - c_1 v} \quad v = 0,947 \text{ mL.}$$

$$- \text{ pour } pH = 9,05 = pK_1 + \log \frac{[Y^{4-}]}{[HY^{3-}]} = 10,3 + \log \frac{c_1 v'}{c_0 v_0 - c_1 v'}$$

avec $v' = v - 1$ (mL), soit remise à zéro de la burette après titrage de la 1^{re} acidité, on obtient $v' = 0,053 \text{ mL} \Rightarrow v = 1,053 \text{ mL}$.

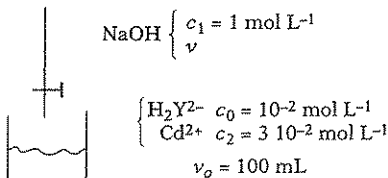
Le volume à l'équivalence est donc déterminé à $\pm 0,053 \text{ mL}$ (incertitude absolue) et la *précision* (ou incertitude relative) est de :

$$v_{e1} = 1 \pm 0,053 \text{ mL} \Rightarrow \frac{\Delta v_{e1}}{v_{e1}} = 5,3 \%$$

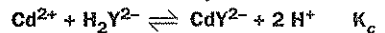
C'est un ordre de grandeur élevé pour une manipulation volumétrique simple (dû à la faiblesse de l'acidité).

◦ *Seconde équivalence* : vu l'absence de saut net, il est évident que le même raisonnement conduirait à un Δv_{e2} énorme. Il est impossible d'utiliser un indicateur coloré pour déterminer la 2nde équivalence.

1.2.a) On réalise le titrage de la figure 23.



Le mélange de Cd^{2+} et H_2Y^{2-} se traduit par la *réaction de complexation* :



$$\text{avec } K_c = \beta_1 K_2 K_1 = 10^{0,1} = 1,26.$$

◦ Si la réaction était totale, elle produirait $h = 2 c_0$ puisque Cd^{2+} est en excès, soit

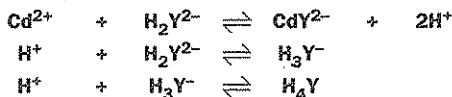
$$pH = p(2c_0) = 1,7.$$

Fig. 23

La composition de la solution serait alors : $[\text{Cd}^{2+}] = c_2 - c_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{CdY}^{2-}] = c_0 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, les autres espèces de l'E.D.T.A. sont négligeables.

◦ En fait, le calcul de K_c montre que cette réaction n'est pas totale et les courbes de répartition de la figure 18 le confirment (% CdY^{2-}/Y total < 90 %).

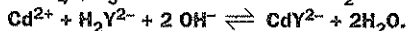
1.2.b) Lorsqu'apparaissent dans le milieu réactionnel les H^+ , ils peuvent réagir sur H_2Y^{2-} (rôle de base). Il se produit alors les *réactions successives* :



Ces réactions expliquent la présence des espèces H_3Y^- et H_4Y en faible proportion (cf. courbes de répartition : Fig. 18).

◦ Nous pouvons, grâce à la figure 18, interpréter les phénomènes chimiques lors de l'addition de soude.

La soude titre les formes H_4Y , H_3Y^- et essentiellement H_2Y^{2-} selon la R.P. :



Si on calcule sa constante d'équilibre ($K = 10^{28,1}$), on voit que cette réaction est totale dans le sens $\xrightarrow{1}$. Cela justifie la stœchiométrie 1 H_2Y^{2-} pour 2 OH^- pour déterminer le volume au point équivalent :

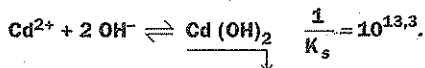
$$2 c_o v_o = c_1 v_e \Rightarrow v_e = 2 \text{ ml.}$$

• L'emploi de Cd^{2+} en excès permet à la fois de rendre la réaction de complexation totale dans le sens $\xrightarrow{1}$ et d'observer l'apparition du précipité juste après la complexation.

On constate que % Cd^{2+}/Cd total reste sensiblement constant et égal à 67 % ce qui traduit (jusqu'à P) :

$$[Cd^{2+}] = c_2 - c_o = 2 \cdot 10^{-2} \text{ et } [CdY^{2-}] = c_o = 10^{-2}.$$

1.2.c) À partir de P, apparaît le phénomène de précipitation :



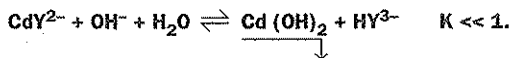
Déterminons le pH de précipitation :

$$K_s = [Cd^{2+}] [OH^-]^2 = 2 \cdot 10^{-2} \left(\frac{10^{-14}}{h} \right)^2 \Rightarrow \text{pH} = 8,2.$$

Un tel pH est atteint dans la partie verticale du saut de pH à l'équivalence.

Donc, à partir du point P :

- Le pH ne varie quasiment plus, car tous les OH^- ajoutés disparaissent dans le précipité. On voit bien que % Cd^{2+}/Cd total diminue régulièrement.
- Le % CdY^{2-}/Cd total ne varie quasiment plus, car les OH^- consomment directement les Cd^{2+} libre et non les Cd^{2+} sous forme de complexe :



réaction négligeable (très peu avancée sens $\xrightarrow{1}$).

1.2.d) Le rouge de phénol a sa zone de virage sur la portion verticale de la courbe $pH = f(v)$, d'où un virage à la goutte près et une excellente précision.

À l'équivalence :

$$c_{OH^-} v_{OH^-} = 2 c_o v_o$$

car titrage complet des deux acidités.

$$c_{E.D.T.A.} = c_o = \frac{c_{OH^-} v_{OH^-}}{2 v_o}.$$

2. Titrage complexométrique

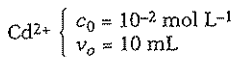
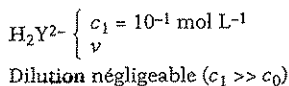
2.a) CH_3COOH (noté AcH) et CH_3COO^- (noté Ac^-) sont utilisés en large excès. Nous disposons d'un tampon de Henderson :

$$\text{pH} = \text{p}K_A = 4,7.$$

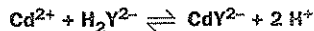
En se reportant au diagramme de prédominance de l'E.D.T.A., on constate que la forme prédominante est H_2Y^{2-} .

2.b) On réalise le titrage suivant : Fig. 24.

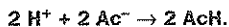
La réaction de titrage est la réaction de complexation :



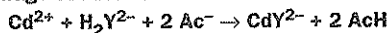
Tampon AcH/Ac⁻ 5 10⁻¹ mol L⁻¹ = c_t Fig. 24



mais les protons libérés sont aussitôt consommés par les ions Ac⁻ :



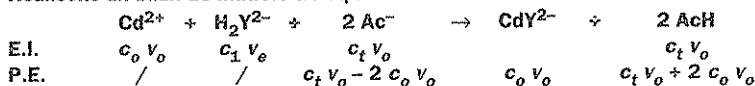
La R.P. effective du titrage est donc :



de constante d'équilibre $K = \beta_1 \frac{K_1 K_2}{K_4^2} = 10^{9,5}$.

Cette réaction est donc bien *quantitative*.

Réalisons un *bilan de matière* à l'équivalence :



Numériquement : $c_0 v_0 = c_1 v_e = 10^{-1} \text{ mmol}$.

$$c_t v_0 - 2 c_0 v_0 = 4,8 \text{ mmol et } c_t v_0 + 2 c_0 v_0 = 5,2 \text{ mmol.}$$

On vérifie tout d'abord que le tampon a joué son rôle *efficacement* car :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{AcH}]} = 4,67 \approx 4,7.$$

On peut déduire les traces restantes dans le milieu réactionnel en Cd²⁺ grâce à la constante d'équilibre :

$$[\text{Cd}^{2+}] = [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] \text{ et } K = \frac{[\text{CdY}^{2-}][\text{AcH}]^2}{[\text{Cd}^{2+}]^2 [\text{Ac}^-]^2}$$

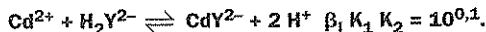
Comme $[\text{CdY}^{2-}] = \frac{c_0 v_0}{v_0 + v_e} \approx c_0$, il vient :

$$[\text{Cd}^{2+}]^2 = \frac{10^{-2}}{10^{9,5}} \left(\frac{5,2}{4,8} \right)^2 \Rightarrow [\text{Cd}^{2+}] = 1,93 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}.$$

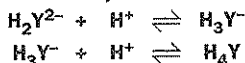
La réaction est bien totale : $\text{pCd} = 5,7$.

La figure 19 illustre tout cela parfaitement bien : linéarité des courbes de distribution (% Cd²⁺ et % CdY²⁻), fort saut de pCd, absence de précipité Cd(OH)₂ puisqu'en tampon pH = 4,7.

2.c) En l'absence de tampon, la réaction de titrage n'est plus quantitative (Fig. 20) :



En outre apparaissent les réactions compétitives :



provoquant une moindre consommation de Cd²⁺. La figure 20 prouve que l'on n'observe plus de saut de pCd (il y a toujours des Cd²⁺ libres dans le milieu) pour $v_0 = 1 \text{ mL}$.

Le pH de la solution en l'absence de tampon va *diminuer* de par l'apparition des H⁺.

Le titrage complexométrique de l'E.D.T.A. nécessite donc absolument un milieu tampon pH.

OXYDORÉDUCTION

VI. Mesures potentiométriques

Méthode de Gran INA

À 298 K, prendre $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,060 \text{ V}$.

Les expériences sont réalisées à 298 K.

1. Indiquer deux exemples précis, rencontrés dans la vie courante, de solutions aqueuses dans lesquelles des ions chlorure sont susceptibles d'être dosés.

2. On réalise le dosage potentiométrique des ions chlorure d'une solution aqueuse par une solution de nitrate d'argent.

2.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.

2.2. Quelle électrode indicatrice permet un suivi potentiométrique de la réaction ?

Écrire la demi-équation électronique du couple ox/red dont on suit l'évolution du potentiel.

Définir le potentiel d'oxydoréduction (appelé aussi potentiel d'électrode) de ce couple et donner son expression déduite de la relation de Nernst.

2.3. Faire un schéma du montage, en précisant la fonction et la constitution des électrodes.

3. On introduit dans un becher un volume $v_0 = 10,0 \text{ cm}^3$ d'une solution aqueuse S_0 de chlorure de sodium, puis un volume $v'_0 = 30,0 \text{ cm}^3$ d'eau distillée, pour immerger les électrodes.

Le dosage est réalisé par une solution aqueuse de nitrate d'argent de concentration égale à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

On relève les valeurs de la tension E mesurée entre les deux électrodes, en fonction du volume versé v de solution de nitrate d'argent.

Les valeurs sont regroupées dans le tableau joint (Fig. 25).

v/cm^3	0	1,0	2,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
E/V	-0,223	-0,219	-0,215	-0,205	-0,200	-0,193	-0,185	-0,175	-0,154
$F_1(v)$		183 140	160 910		96 950		56 942		18 066
v/cm^3	9,5	10,0	10,5	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0
E/V	-0,130	-0,076	-0,036	-0,018	-0,003	+0,005	+0,011	+0,016	+0,020
$F_2(v)$				25,5	46,3	64,2	82,4	101,6	

La courbe de dosage $E = f(v)$ est fournie sur papier millimétré (Fig. 26).

3.1. Déterminer le volume équivalent v_e en utilisant la méthode des tangentes parallèles. En déduire la concentration en ions chlorure de la solution S_0 . Quelle propriété de la courbe est utilisée pour cette détermination (il n'est pas demandé de démonstration) ?

Quelles remarques pouvez-vous faire sur la précision des coordonnées du point d'équivalence ?

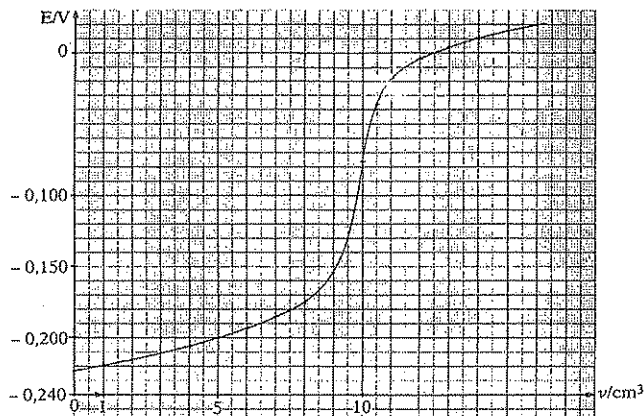


Fig. 26

3.2. Calculer le produit de solubilité K_s et le pK_s du chlorure d'argent, en utilisant les coordonnées du point $(E_1, v_1 = 14 \text{ cm}^3)$, et celles d'un deuxième point convenablement choisi sur la courbe. Justifier qualitativement le choix du deuxième point.

4. On suppose que les mesures de tension correspondant aux valeurs de 9,0 à 11,0 cm^3 du volume v versé n'ont pas été faites. Le volume équivalent peut-il alors être déterminé à partir de la courbe tracée ?

La méthode de Gran, développée dans cette question, permet d'exploiter le dosage.

4.1. Pour 5 valeurs de v avant l'équivalence, on calcule la fonction $F_1(v)$ définie par :

$$F_1(v) = (v + v_0 + v'_0) 10^{[-E/0,060]}$$

E étant la tension exprimée en volt, entre les deux électrodes.

Les valeurs $F_1(v)$ sont regroupées dans le tableau et la courbe représentant $F_1(v)$ en fonction de v est tracée sur la figure 27 (v est exprimé en cm^3).

Montrer que la courbe tracée est théoriquement une portion de droite et qu'elle permet de déterminer une valeur du volume équivalent. En déduire une seconde valeur de la concentration en ions chlorure de la solution étudiée.

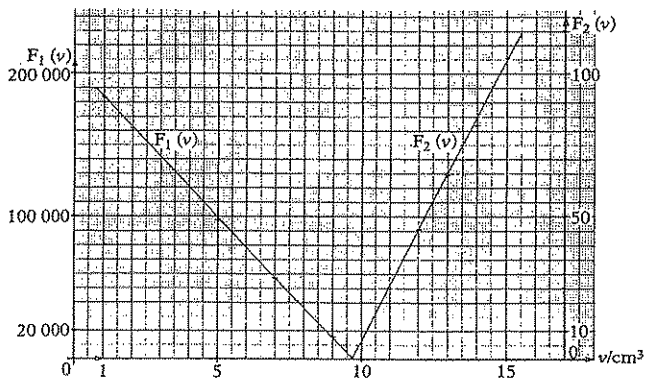


Fig. 27

4.2. Pour 5 valeurs de v après l'équivalence, on calcule la fonction $F_2(v)$ définie par $F_2(v) = (v + v_0 + v'_0) 10^{[E/0,060]}$ où E a la même signification que précédemment. La courbe représentant $F_2(v)$ en fonction de v est tracée sur la figure 27.

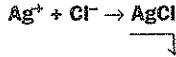
Montrer que la courbe tracée est théoriquement une portion de droite et qu'elle permet de déterminer une valeur du volume équivalent.

4.3. Dédurre du tracé des deux courbes F_1 et F_2 une valeur du pK_s du chlorure d'argent.

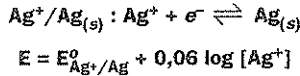
4.4. Quels peuvent être les avantages d'une telle méthode ?

♦ 1. Les exemples sont très nombreux : citons l'eau, le lait, le sang,...

2.1. Il s'agit d'un dosage par précipitation :



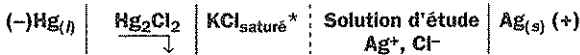
2.2. Il faut prendre une électrode d'argent :



Le potentiel rédox (ou potentiel d'électrode) correspond à la f.e.m. mesurée (à courant nul) entre l'électrode d'argent plongeant dans une solution de Ag^+ et l'électrode standard à hydrogène ($E_{\text{ESH}} = 0\text{V}$).

2.3. En pratique, on utilise comme électrode de référence une électrode au calomel saturé ($E_{\text{ECS}} \approx 0,25\text{V}$) qui ne provoque qu'une translation d'origine.

Le montage d'étude est donc (Fig. 28) :



* Remarque : L'ECS ne plonge pas directement dans la solution contenant les Ag^+ pour éviter que la paroi poreuse ne s'obstrue en raison du contact Cl^- (KCl saturé) et $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}$. On la munit d'une allonge

protectrice (rôle de pont salin) remplie d'un sel indifférent NH_4NO_3 .

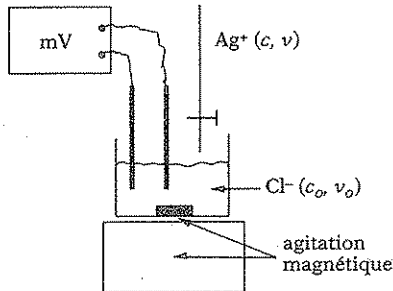


Fig. 28

3.1. Il s'agit ici d'une courbe analogue au titrage d'un acide fort par une base forte. Le point d'équivalence est point d'inflexion et centre de symétrie pour la courbe.

La méthode des doubles tangentes peut s'appliquer dans ce cas avec une bonne précision (Fig. 29). On obtient :

$$v_e = 9,8 \text{ cm}^3 \quad \text{et} \quad c_0 = \frac{c v_e}{v_0} = \frac{(1,00 \cdot 10^{-2})(9,8)}{10,0}$$

$$c_0 = 0,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

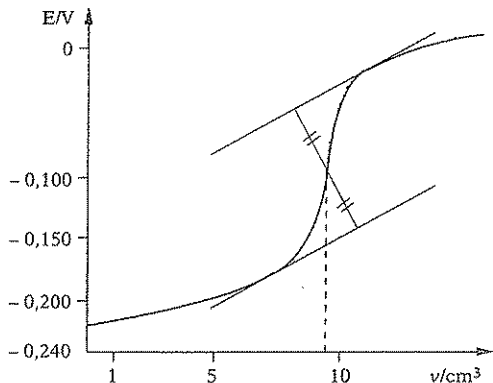


Fig. 29

Nous avons une bonne précision sur v_e (partie verticale de la courbe) mais pas sur E_e (pour la même raison). Néanmoins, seule la valeur de v_e nous intéresse... (Il serait en effet très maladroit de vouloir déduire K_s de E_e comme nous allons le voir en 3.2).

3.2. Déterminons les expressions de E avant et après l'équivalence :

• $v < v_e$: Cl^- est en excès $\Rightarrow [\text{Cl}^-] = \frac{c_o v_o - c v}{v_o + v'_o + v}$.

Ag^+ libre vérifie le produit de solubilité.

$$E = \left(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^o - E_{\text{ECS}} \right) + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

$$E_{(v)} = A + 0,06 \log \frac{K_s (v_o + v'_o + v)}{c v_o - c v} \quad \text{car } c_o v_o = c v_e.$$

• $v > v_e$: Ag^+ est en excès $\Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{c(v - v_e)}{v_o + v'_o + v}$.

$$E_{(v)} = A + 0,06 \log \frac{c(v - v_e)}{v_o + v'_o + v}.$$

L'énoncé nous demande de déduire K_s du point M_1 ($v_1 = 14 \text{ cm}^3$, $E_1 = +0,011 \text{ V}$) et d'un second point M_2 bien choisi. Le point M_1 permet de déterminer A et le point M_2 nous donnera K_s . Il doit donc se situer avant l'équivalence et dans une zone où le potentiel varie lentement pour avoir la meilleure précision.

Choisissons M_2 ($v_2 = 5 \text{ cm}^3 \rightarrow E_2 = -0,200 \text{ V}$).

Il vient :

$$\begin{cases} E_1 = +0,011 = A + 0,06 \log \left(10^{-2} \frac{4,2}{54} \right) \\ E_2 = -0,200 = A - 0,06 \text{ p}K_s - 0,06 \log \left(10^{-2} \frac{4,8}{45} \right). \end{cases}$$

On obtient :

$$A = 0,198 \text{ V, et } \boxed{\text{p}K_s = 9,6}$$

4. La méthode des tangentes supposait une bonne connaissance de la courbe au voisinage de v_e . L'absence de mesures entre $9,0$ et $11,0 \text{ cm}^3$ la rendrait impossible.

On va donc chercher une autre méthode : la méthode de Gran.

4.1. Repartons de l'expression de E avant l'équivalence.

$$E = A + 0,06 \log \frac{K_s(v_o + v'_o + v)}{c(v_o - v)}$$

On en déduit :

$$10^{-[E/0,06]} = 10^{-[A/0,06]} \frac{c(v_o - v)}{K_s(v_o + v'_o + v)}$$

$$\text{soit } F_1(v) = (v_o + v'_o + v) 10^{-[E/0,06]} = B \frac{c}{K_s} (v_o - v).$$

La fonction $F_1(v)$ est donc une droite de pente $B \frac{c}{K_s}$ (avec $B = 10^{-[A/0,06]}$) et coupant l'axe des v pour $v = v_o$.

On se reporte à la Fig. 27, on lit $F_1(v) = 0$ pour

$$v'_o = 9,7 \text{ cm}^3.$$

Nous avons désormais : $c'_o v_o = c v'_o$ soit

$$c'_o = 0,97 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}.$$

4.2. Après l'équivalence, nous avons :

$$E = A + 0,06 \log \frac{c(v - v_e)}{v_o + v'_o + v}, \text{ soit :}$$

$$10^{[E/0,06]} = 10^{[A/0,06]} \frac{c(v - v_e)}{v_o + v'_o + v}$$

$$\text{On pose } F_2(v) = (v_o + v'_o + v) 10^{[E/0,06]} = \frac{c}{B} (v - v_e).$$

La fonction $F_2(v)$ est donc une droite de pente $\frac{c}{B}$ et coupant l'axe des v pour $v = v_e$.

D'après la Fig. 27, on lit $F_2(v) = 0$ pour $v'_e = 9,7 \text{ cm}^3$ (confirmation de la valeur précédente).

4.3. La comparaison des deux pentes :

$$p_1 = \frac{dF_1}{dv} = -B \frac{c}{K_s} \text{ et } p_2 = \frac{dF_2}{dv} = + \frac{c}{B}$$

permet d'éliminer B et de ne garder que la concentration étalon et K_s .

$$p_1 p_2 = - \frac{c^2}{K_s}, \text{ soit } K_s = - \frac{c^2}{p_1 p_2}.$$

On lit (Fig. 27) :

$$p_1 = - \frac{183 \ 140 - 18 \ 066}{9 - 1} = -20 \ 634 \text{ et } p_2 = \frac{101,6 - 25,5}{15 - 11} \approx 19,0$$

(Attention aux deux échelles différentes pour $F_1(v)$ et $F_2(v)$).

On déduit : $K_s \approx 2,57 \cdot 10^{-10}$, soit : $pK_s \approx 9,59 \approx 9,6$.

4.4. Les avantages de cette méthode sont nombreux :

- linéarisation des données \Rightarrow la précision augmente ;
- inutile de prévoir l'équivalence puisque les points autour de l'équivalence ne sont pas nécessaires ;
- programmation directe de $F(v)$ en informatique dont les logiciels sortent directement v_e , c_o et pK_s .

